

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»

2 (70)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020



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 фармация 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-наурызындағы № 532 бұйрық) ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін басып шығару үшін жарияланымдар тізіміне енгізілген.

Редакцияның мекен-жайы:

050010 (A26F3Y1), 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», 2020

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:

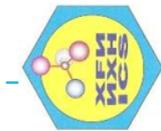
A.R. Khokhlov – Vice-President of the Russian Academy of Sciences (RAS), Academician of RAS; **M.P. Egorov** – Director of Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of RAS; **V.S. Soldatov** – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus; **E.F. Panarin** – Corresponding 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

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»



ТОО «Мембранные технологии, С.А.»



Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, 050010
+7 727 291 23 89
e-mail: ics_rk@mail.ru

Алматы, Глендиева, 345, 050060
+7 727 394 18 12
e-mail: info@mtca.kz

**Отчет о проделанной научно-исследовательской работе с
ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»
ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод»
ТОО «ПетроКазахстанОйлПродактс»
за 2019 год**

Научные руководители:
Генеральный директор АО «Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова», академик НАН РК Ергожин Едил Ергожаевич

Директор ТОО «Мембранные технологии»,
доктор технических наук Цхай Александр Алексеевич

ГРАФИК ОКАЗАНИЯ УСЛУГ

на 2019 год к договору № 18406.06 от 10 апреля 2019 года
по теме: «ПРОВЕДЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ИМПУЛЬСНОЙ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ В ПРОЦЕССЕ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ
ОЧИСТКИ ВОДЯНОГО ПАРОВОГО КОНДЕНСАТА»
с ТОО «ПАВЛОДАРСКИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

1 этап: Разработка технологической схемы и технической документации на изготовление испытательного стенда производительностью по очищенной воде – 600 л/ч для проведения испытаний на территории Исполнителя. Закуп оборудования и сборка испытательного стенда. Изготовление испытательного стенда. Приезд Исполнителя на территорию Заказчика для отбора в собственную тару водяного парового конденсата, подаваемого после блока очистки на осветлительных и сорбционных фильтрах на блок очистки конденсата на установке обратного осмоса E909 в объеме, необходимом для проведения одновременных пилотных испытаний.

Начало проведения Исполнителем на испытательном стенде длительных испытаний, а также сдача проб на анализ в сертифицированную независимую лабораторию. Синтез и исследование полифункциональных ионитов для фильтров предварительной очистки. Составление и предоставление по окончании 1-го этапа промежуточного отчета.

2 этап: Продолжение проведения на испытательном стенде длительных испытаний, анализ качества отобранного водяного парового конденсата до и после очистки, с применением прибора электромагнитной обработки и без него. Отработка технологических режимов очистки воды. Повторный приезд Исполнителя для отбора свежей порции водяного парового конденсата. Составление и предоставление по окончании 2-го этапа промежуточного отчета.

Срок выполнения – 90 календарных дней с момента завершения 2-го этапа работ.

3 этап: Завершение длительных испытаний, анализа качества отобранного водяного парового конденсата до и после очистки, с применением прибора электромагнитной обработки и без него. Изъятие мембранных элементов для визуального осмотра, определения степени загрязнения микрокристаллами. Ориентировочный расчет прогнозируемого эффекта за счет снижения частоты и количества потребляемых Заказчиком антискантантов при применении прибора импульсной электромагнитной обработки переменной частоты. Расчет затрат на материалы и дополнительное оборудование, необходимое для проведения в дальнейшем опытно-промышленных испытаний на территории Заказчика, с предоставлением схемы подключения прибора импульсной электромагнитной обработки переменной частоты. Составление и предоставление по окончании работ итогового технического отчета в 3-х экземплярах в бумажном и в 1-ом на электронном носителе.



Рисунок 1. Этапы сборки испытательного стенда



Рисунок 2. Прибор электромагнитной обработки (ПЭО) воды



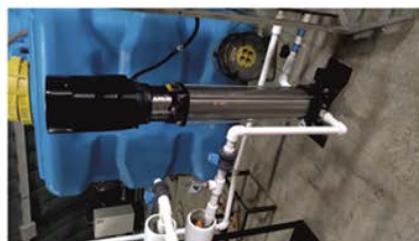
Е1-емкость исходной воды
Ф1-фильтр тонкой очистки картриджный
Установка №1(2)- установка обратносмотическая
А1...А2-аппарат обратносмотический 1М

НВ-насос высокого давления CVF 2-22(LVR 3-36)
P0-P2-расходомер 100-1000 л/час
ПЭО*-магнитный преобразователь

**Рисунок 3. Общий вид пилотной обратносмотической установки
производительностью 600 л/ч**



Ф1-фильтр тонкой очистки картриджный.



НВ-насос высокого давления



ПЗО⁺-магнитный преобразователь



А1...А2-аппарат обратноосмотический 1м

Рисунок 4. Общий вид элементов гидравлической схемы испытательного стенда



Рисунок 5. Фото образцов мембран после испытаний с применением ПЗО



Рисунок 6. Фото образцов мембран после испытаний без применения ПЗО

Из приведенных фотографий видно, что мембраны, используемые в процессе длительных испытаний с применением ПЗО практически не имеют на себе отложений, а без использования ПЗО обладают заметным количеством загрязнений на их поверхности. Отсюда следует вывод, что использование ПЗО в процессе обратноосмотического опреснения позволяет значительно увеличить срок службы мембран и сохранить их селективность.

Сделан расчет прогнозируемого эффекта за счет снижения частоты и количества потребляемого антискаланта при применении ПЗО при котором расход антискаланта на изготовленную экспериментальную пилотную установку без применения ПЗО составит 631,45 л/год, а эффективность экономии на антискалante с применением ПЗО составляет 631 450 тенге в год.

ГРАФИК ОКАЗАНИЯ УСЛУГ

на 2019 год к договору № 285903 от 29 мая 2019 года.

по теме: «Повышение качества оборотного водоснабжения ТОО «АНПЗ»»

с ТОО «АТЫРАУСКИЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД»

1 этап

- Выбор технологических решений по повышению качества оборотной воды ТОО «АНПЗ»;
- подбор реагента для подавления биообрастания и устранения органических и неорганических соединений оборотных вод;
- получение высокоселективных к ионам жесткости ионообменных сорбентов для снижения образования отложений на поверхности теплообменных аппаратов;
- разработка метода и технологической схемы очистки продувочных вод до норм, отвечающих требованиям подпиточной воды;
- изготовление пилотной установки для очистки продувочных сточных вод систем оборотного водоснабжения.

2 этап

- Проведение испытаний изготовленной пилотной установки для очистки продувочных сточных вод систем оборотного водоснабжения на территории Исполнителя на воде, привезенной из ТОО «АНПЗ»
- определение обменной емкости ионитов и области pH эффективного комплексобразования с ионами жесткости;
- изучение эффективности выбранных реагентов для подавления биообрастания и устранения органических и неорганических соединений оборотных вод;
- изучение эффективности полученных ионообменников для снижения образования отложений на поверхности теплообменных аппаратов.

3 этап

- Разработка ТЗ на проектирование промышленных систем оборотного водоснабжения;
- предоставление рекомендаций по повышению качества оборотной воды на ТОО «АНПЗ»;
- предоставление рекомендаций по повышению качества продувочной воды оборотных систем и возможности их повторного использования в качестве подпитки систем оборотного водоснабжения;
- предоставление годового отчета о проделанной работе.

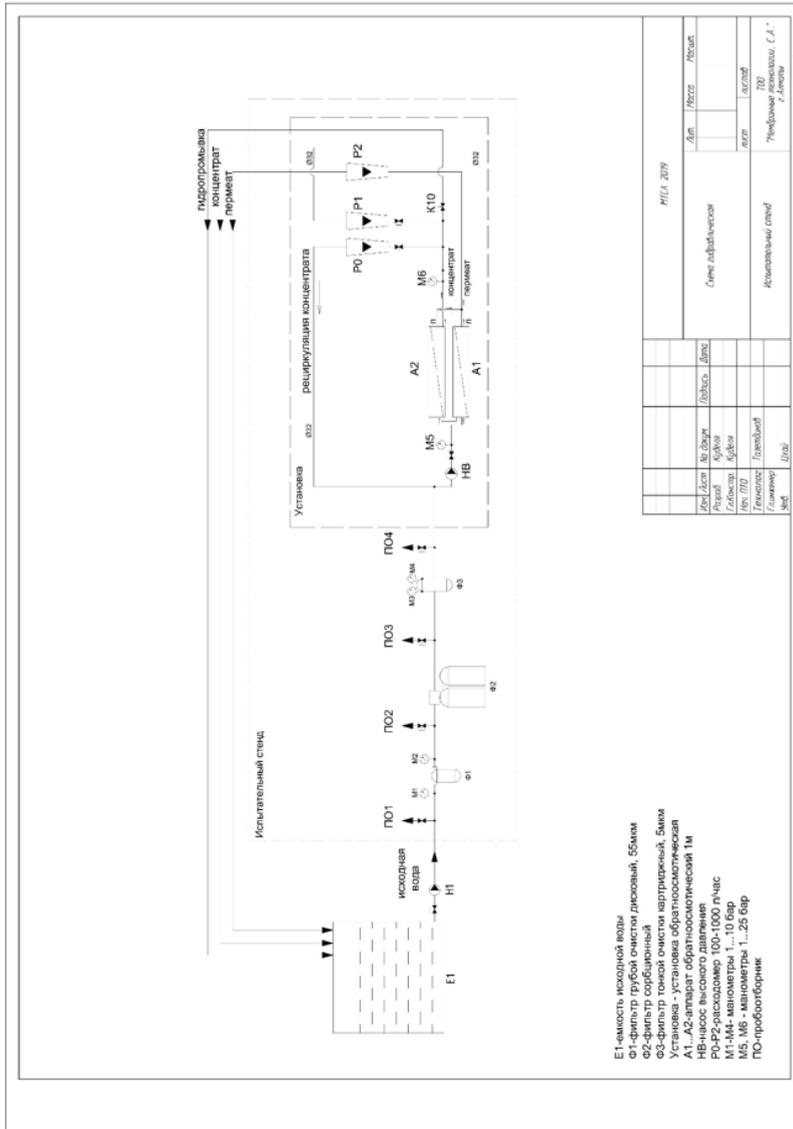


Рисунок 1. Предлагаемая технологическая схема очистки продувочной сточной воды системы оборотного водоснабжения ТОО «АНПЗ»

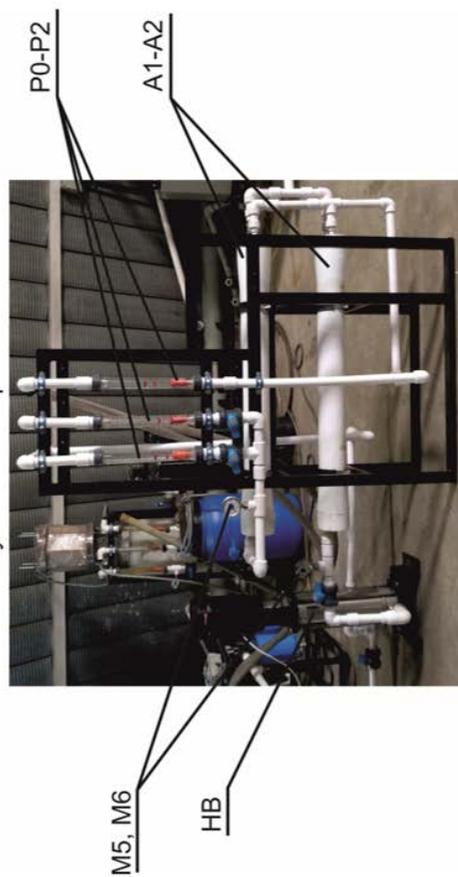
Изготовлена пилотная обратноосмотическая установка для очистки продукционных сточных вод ТОО «АНПЗ». Исходная вода поступает в емкость и далее она подается на обратноосмотическую установку. Испытательный стенд работает по замкнутой схеме, т.е. пермеат и рассол возвращаются в исходную емкость. Контролируемые параметры испытательного стенда: производительность по пермеату, концентрату, рециркуляционной линии, перепад давления на каждом тракте, TDS в водяном паровом конденсате до очистки, в пермеате и концентрате 3 раза в день.



Рисунок 2.



Рисунок 3.



Установка - установка обратнoсмотической
A1...A2-аппарат обратнoсмотической 1м
HB-насос высокого Давления
P0-P2-расходомер 100-1000 л/час
M5, M6- манометры показывающие 1...25 бар

**Рисунок 5. Общий вид пилотной обратнoсмотической установки
производительностью 600 л/ч**

Таблица. Результаты проведенных испытаний проб воды ТОО «АНПЗ» на обратносмотической установке

Дата	Время	ДР ав. бар	ДР макс. бар	Q перем. м³/ч	Q электр. м³/ч	Q электр. м³/ч	Q ресс. м³/ч	TDS, (мг/л)		T, °C		pH				
								исх.	конц.	исх.	перм.	исх.	конц.	исх.	перм.	конц.
5.09.19	9,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,4	6487,1	20	20	20	20	8,37	7,86	8,98
5.09.19	12,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,9	6486,9	20	21	21	21	8,37	7,85	8,92
5.09.19	15,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	512,7	6487,3	21	22	22	22	8,37	7,87	8,94
6.09.19	9,00	6,4	6,3	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,6	6485,8	19	19	19	19	8,37	7,85	8,96
6.09.19	12,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,1	6486,2	20	21	21	21	8,37	7,89	8,96
6.09.19	15,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,3	6488,1	20	21	21	21	8,37	7,86	8,97
9.09.19	9,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,8	6487,3	21	21	21	21	8,37	7,88	8,94
9.09.19	12,00	6,4	6,3	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,5	6485,9	21	22	22	22	8,37	7,85	8,96
9.09.19	15,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,8	6487,2	22	22	22	22	8,37	7,85	8,95
10.09.19	9,00	6,5	6,5	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,2	6488,1	19	19	19	19	8,37	7,88	8,96
10.09.19	12,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	512,1	6487,6	19	19	19	19	8,37	7,87	8,98
10.09.19	15,00	6,5	6,5	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,6	6485,8	21	22	22	22	8,37	7,86	8,95
11.09.19	9,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,8	6486,8	21	21	21	21	8,37	7,87	8,94
11.09.19	12,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,8	6487,2	21	22	22	22	8,37	7,86	8,96
11.09.19	15,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,0	6487,3	21	22	22	22	8,37	7,85	8,98
12.09.19	9,00	6,4	6,3	0,5	0,1	0,35	1495,9	512,2	6487,0	20	20	20	20	8,37	7,86	8,96
12.09.19	12,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,9	6486,7	20	21	21	21	8,37	7,85	8,98
12.09.19	15,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,1	6488,3	20	21	21	21	8,37	7,88	8,95
13.09.19	9,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,9	6488,1	18	18	18	18	8,37	7,88	8,96
13.09.19	12,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	512,1	6487,6	18	19	19	19	8,37	7,86	8,95
13.09.19	15,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,3	6487,2	19	20	20	20	8,37	7,89	8,96
16.09.19	9,00	6,5	6,5	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,0	6488,1	20	20	20	20	8,37	7,85	8,95
16.09.19	12,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,8	6487,6	20	21	21	21	8,37	7,86	8,94
16.09.19	15,00	6,4	6,3	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,3	6486,9	20	21	21	21	8,37	7,86	8,96
17.09.19	9,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,4	6487,5	19	19	19	19	8,37	7,85	8,97
17.09.19	12,00	6,4	6,3	0,5	0,1	0,35	1495,9	512,2	6487,2	19	20	20	20	8,37	7,86	8,95
17.09.19	15,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,8	6488,3	19	20	20	20	8,37	7,87	8,98
18.09.19	9,00	6,5	6,5	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,1	6487,8	19	19	19	19	8,37	7,86	8,96
18.09.19	12,00	6,5	6,5	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,5	6487,6	20	21	21	21	8,37	7,89	8,95
18.09.19	15,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,8	6487,6	20	21	21	21	8,37	7,87	8,96
20.09.19	9,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,0	6487,6	20	20	20	20	8,37	7,88	8,96
20.09.19	12,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,2	6487,6	20	21	21	21	8,37	7,85	8,96
20.09.19	15,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,2	6487,8	21	22	22	22	8,37	7,86	8,96
23.09.19	9,00	6,4	6,3	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,4	6488,1	19	19	19	19	8,37	7,89	8,96
23.09.19	12,00	6,4	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	511,1	6487,8	20	21	21	21	8,37	7,85	8,98
23.09.19	15,00	6,5	6,4	0,5	0,1	0,35	1495,9	510,9	6487,6	20	21	21	21	8,37	7,86	8,94

1 Разработаны техническое задание и документация на основании проведенных пилотных испытаний сточной воды ТОО «АНПЗ».

Технические характеристики: производительность – 0,5 м³/ч, сбросы рассола 0,1 м³/ч, рабочее давление 6,5–7,0 бар (в зависимости от температуры раствора, для зимнего периода времени), напряжение – 380 В.

Данная технология разработана на основании представленных результатов анализа проб воды. Если состав воды изменится (увеличение нефтепродуктов, взвешенных веществ, ХПК, минерализация), то схема может измениться, и установка может быть дополнена блоком предочистки и с целью сокращения реагентов (ингибитора снижения солей жесткости) может использоваться прибор электромагнитной обработки.

2 Представлены рекомендации по повышению качества оборотной воды на ТОО «АНПЗ» заключающиеся в следующем:

Для получения положительного результата при создании или реконструкции установки водоподготовки необходимы:

- максимальная минимизация капитальных затрат;
- учет эксплуатационных затрат;
- экономия производственных площадей;
- внимание к экологическому фактору;
- стремление к снижению потребления и складирования химических реагентов;
- переход к полной автоматизации процессов;
- максимальная унификация оборудования;
- учет местных особенностей объекта и квалификации персонала.

Рекомендуется применение технологии обратного осмоса с минимальным сбросом воды до 10 %. Это позволит существенно уменьшить сброс концентрата и значительно сократить расходы по применению ингибитора отложения минеральных солей, тем самым снизив расходы на реагенты.

ГРАФИК ОКАЗАНИЯ УСЛУГ
на 2019 год к договору № 216 от «11» апреля 2019 г.
по теме: «Разработка рекомендаций по оптимизации режима работы пароконденсатной системы»
с ТОО «ПЕТРОКАЗАХСТАНОИЛПРОДАКТС»

Наименование Услуг по договору и основные этапы его выполнения	Сроки выполнения	
	начало	окончание
<ol style="list-style-type: none"> 1. Изучение регламентов работы установок, входящих в пароконденсатную систему, определение несоответствий. 2. Исследование режима работы установок 3100 (выработка хим. очищенной воды). 3. Исследование режима работы установок 3500 (выработки пара). 4. Использование различных ионообменников для доочистки от нефтепродуктов с целью сокращения сброса воды в канализацию с пароконденсатной системы. 	01.04.19	31.07.19
<ol style="list-style-type: none"> 1. Разработка рекомендаций по корректировке и изменению режимов работы установок, без изменения технологической схемы. 2. Разработка рекомендаций и технической документации для внесения изменений в существующую технологическую схему в постартапный период с целью оптимизации и усовершенствования режима работы пароконденсатной системы. 3. Написание годового отчета. 	01.08.19	15.12.19

Изучены технологические схемы установок химводоподготовки. Наши предварительные рекомендации следующие:

- Нагрев исходной воды осуществлять до $t=15^{\circ}\text{C}$. Обоснование нагрева: селективность обратноосмотических мембран с ростом температуры снижается. Особенно это касается обновленных ионов. Поэтому для получения глубокобессолеженного пермеата оптимальная температура воды должна быть не более 20°C .
- Отказаться от дозирования гипохлорита натрия перед ультрафильтрацией. Обоснование: гипохлорит натрия применяется в водоподготовке для окисления поступающего и удаления определенных компонентов в воде и для обеззараживания. В тоже время его использование негативно сказывается на сроках службы ультрафильтрационных и обратноосмотических мембран, т.е. целесообразность его применения в данной схеме весьма спорна.
- Вместо многокомпонентного фильтра, угольного фильтра и фильтра с рейтингом фильтрации 100 мкм установить перед ультрафильтрацией автоматический фильтр с рейтингом фильтрации 50 мкм. Обоснование: фильтры с загрузкой имеют рейтинг фильтрации 20-40 мкм и ставить после них фильтр на 100 мкм весьма некорректно. Возможно, после детального обследования схем сохранить этот фильтр.
- Вода, поступающая в обратноосмотическую установку, имеет вторичные загрязнения после блока ультрафильтрации – необходимо более детальные обследование технологической цепочки.
- Минимизировать количество реагентов, применяемых в процессах ультрафильтрации и обратного осмоса. Обоснование: для регенерации ультрафильтрационных и обратноосмотических мембран применяется слабощелочные и слабощелочные растворы, которые можно синтезировать на месте эксплуатации из одного реагента (NaCl) электрохимическим способом (наша собственная Ноу-Хау разработка).

Таблица. Результаты проведенных испытаний проб воды с установки 3100

Дата	Время	ΔP вх. бар	ΔP вых. бар	Q перм. м³/ч	Q конц. м³/ч	Q рец. м³/ч	TDS ₅ (мг/л)		T, °C		pH			
							исх.	перм.	исх.	перм.	исх.	перм.	исх.	перм.
05.08.19	9,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,1	20	20	7,71	5,93	8,02
05.08.19	12,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,4	20	21	7,71	5,93	8,02
05.08.19	15,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,1	21	22	7,71	5,96	8,02
06.08.19	9,00	8,4	8,3	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,3	19	19	7,71	5,93	7,95
06.08.19	12,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,5	20	21	7,71	5,93	7,95
06.08.19	15,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,9	20	21	7,71	5,93	8,02
07.08.19	9,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,4	21	21	7,71	5,93	8,02
07.08.19	12,00	8,4	8,3	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,1	21	22	7,71	5,94	7,95
07.08.19	15,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,4	22	22	7,71	5,93	8,02
08.08.19	9,00	8,5	8,5	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4513,4	19	19	7,71	5,94	7,95
08.08.19	12,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,5	19	19	7,71	5,93	7,98
08.08.19	15,00	8,5	8,5	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,1	21	22	7,71	5,94	8,01
09.08.19	9,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,3	21	21	7,71	5,93	8,01
09.08.19	12,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,7	21	22	7,71	5,96	7,98
09.08.19	15,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,0	21	22	7,71	5,94	7,95
12.08.19	9,00	8,4	8,3	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4513,6	20	20	7,71	5,94	7,98
12.08.19	12,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,6	4514,3	20	21	7,71	5,94	8,01
12.08.19	15,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4513,8	20	21	7,71	5,96	7,95
13.08.19	9,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,6	4513,4	18	18	7,71	5,93	7,98
13.08.19	12,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,3	18	19	7,71	5,93	7,95
13.08.19	15,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,4	19	20	7,71	5,93	8,01
14.08.19	9,00	8,5	8,5	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,5	20	20	7,71	5,93	7,95
14.08.19	12,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,6	4514,1	20	21	7,71	5,96	7,95
14.08.19	15,00	8,4	8,3	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4513,4	20	21	7,71	5,94	8,01
15.08.19	9,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,5	19	19	7,71	5,94	7,98
15.08.19	12,00	8,4	8,3	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,5	19	20	7,71	5,94	8,01
15.08.19	15,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,4	19	20	7,71	5,94	8,01
16.08.19	9,00	8,5	8,5	0,6	0,1	0,4	707,1	10,6	4514,6	20	21	7,71	5,96	7,95
16.08.19	12,00	8,5	8,5	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,6	20	21	7,71	5,96	7,95
16.08.19	15,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,5	20	21	7,71	5,96	7,98
19.08.19	9,00	8,4	8,3	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4513,9	20	21	7,71	5,93	7,98
19.08.19	12,00	8,5	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4515,1	20	21	7,71	5,96	7,98
19.08.19	15,00	8,5	8,5	0,6	0,1	0,4	707,1	10,7	4514,8	20	21	7,71	5,93	8,01
20.08.19	9,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,6	19	20	7,71	5,96	7,95
20.08.19	12,00	8,4	8,4	0,6	0,1	0,4	707,1	10,5	4514,9	20	21	7,71	5,96	7,95

Опреснение воды после установки 3100.

Испытания проб воды, привезенной с ТОО «ПКОП» проводились в период с 5 августа по 6 сентября 2019 года, и суммарно составили 144 часа.

При проведении испытаний подобран оптимальный объем потока воды в рециркуляционном тракте обратноосмотических установок (0,4 м³/ч).

Описание режима по расходам воды на экспериментальных установках:

На вход в линию насоса высокого давления обратноосмотической установки подавался поток воды с производительностью 0,7 м³/ч, выход по пермеату составлял 0,6 м³/ч, сброс в концентратный тракт составлял 0,5 м³/ч из которых 0,4 м³/ч по рециркуляционному тракту подавался обратно на вход в насос высокого давления. Таким образом, сброс концентрата составлял 0,1 м³/ч.

Следует отметить, что pH исходной воды составляет 7,71, а после опреснения воды происходит сдвиг pH в кислотную среду (пермеат), что связано с уменьшением гидрокарбонат-ионов в пермеате.

Рабочее давление внутри обратноосмотической установки соответствовало расчетному (см. таблицу).

Опреснение воды после установки 3500.

Минерализация воды с установки 3500 составляла 14,7 мг/дм³. Как показали исследования, проводившиеся в течение нескольких дней на экспериментальной обратноосмотической установке, существенного опреснения достичь не удалось. Степень минерализации пермеата находилась в диапазоне 13,0 – 13,5 мг/дм³, в связи с этим, дальнейшие испытания на воде с установки 3500 стали нецелесообразными, что связано с низкой минерализацией воды с установки 3500.

Разработка рекомендаций и технической документации для внесения изменений в существующую технологическую схему в постгарантийный период с целью оптимизации и усовершенствования режима работы пароконденсатной системы

Рекомендуется применение технологии обратного осмоса, что позволит существенно уменьшить сброс концентрата и значительно сократить расходы по применению ингибитора отложения минеральных солей, тем самым снизив расходы на реагенты.

Планы научно-исследовательских работ с НПЗ на 2020 год

С ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод»
на тему: Повышение качества оборотной воды методом импульсной электромагнитной обработки

С ТОО «ПетроКазахстанОйлПродактс»
на тему: Исследование эффективности безреагентной электромагнитной обработки исходной воды перед установкой химподготовки (секция 3100)

С ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»
на тему: Исследование в заводских условиях эффективности электромагнитной обработки парового конденсата в процессе обратнoосмотической очистки с минимальным сбросом концентрата

К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА, Е. А. ТУСУПКАЛИЕВ,
С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, М. Н. БАИМБЕТОВ, Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА

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

ИЗУЧЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ МОНОМЕРОВ – НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭТЕНА

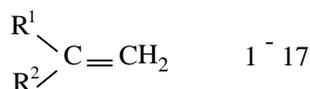
Аннотация. Изучены масс-спектры наиболее важных мономеров – некоторых производных этена. Проведен сравнительный анализ 17 масс-спектров некоторых производных этена (1-17). Охарактеризованы и показаны особенности фрагментации их молекулярных ионов. Этенилсодержащих алифатических мономерах (1-17) наблюдается характеристические ионы «алкеновой серии» $[C_nH_{2n-1}]^+$, т.е. m/z : 27, 41, 55, 69, 83.

Кроме них наблюдаются пики нечетноэлектронных фрагментов ($[C_nH_{2n}]^+$) с m/z : 42, 56, 70, 84. Стабильность молекулярных ионов (1,7) к ионизации электронами колеблется в пределах 2,6-44,3% с увеличением углеродной цепи алкильной части мономеров уменьшается интенсивность молекулярных ионов и соответственно стабильность молекулярных ионов. Введением фенила или циано в молекулу этена сохраняется стабильность молекулярных ионов на уровне $\sim 30\%$.

Ключевые слова: масс-спектр, фрагментация, молекулярный ион, катион-радикал, метилакрилат, метилметакрилат.

В настоящее время масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений и синтетических полимеров привлекают внимание исследователей во всем мире. В связи с этим большой научный интерес вызывает масс-спектрометрическое изучение наиболее важных этенилсодержащих мономеров.

Целью данной работы является сравнительная характеристика масс-спектров некоторых широко используемых этенилсодержащих мономеров.



$R^1 = R^2 = -H$ (1); $R^1 = -H, R^2 = -CH_3$ (2); $R^1 = -H, R^2 = -C_2H_5$ (3);

$R^1 = -H, R^2 = -CH(CH_3)_2$ (4); $R^1 = -H, R^2 = -CH_2-CH(CH_3)_2$ (5);

$R^1 = -H, R^2 = -H, R^2 = -C_4H_9$ (6); $R^1 = -H, R^2 = -C_6H_{13}$ (7);

$R^1 = -H, R^2 = -C_6H_5$ (8); $R^1 = -H, R^2 = -CN$ (9); $R^1 = -H, R^2 = -CO$ (10);

$R^1 = -H, R^2 = -C(O)NH_2$ (11); $R^1 = -H, R^2 = -COOH$ (12);

$R^1 = -H, R^2 = -C(O)OCH_3$ (13); $R^1 = -CH_3, R^2 = -C(O)OCH_3$ (14);

$R^1 = -H, R^2 = -OC(O)CH_3$ (15); $R^1 = -H, R^2 = -C(O)OC_4H_9$ (16);

$R^1 = -CH_3, R^2 = -C(O)OC_4H_9$ (17)

В связи с этим нами рассмотрены 17 масс-спектров некоторых производных этена (1-17) [1].

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых этинилсодержащих мономеров

Номер мономера	Название	Масс-спектр: M^+ ; m/z ($I_{отн}$,%)
1	Этен	29(2), M^+ 28 (100), 27(62), 26(53), 25(8), 24(2), 14(2), 13(1)
2	Пропен	43(2), M^+ 42(70), 41(100), 40(29), 39(72,5), 38(19,5), 37(13), 36(2), 28(1,5), 27(39), 26(10,5), 25(2), 19(2), 15(5,5), 14(3,5), 1(3)
3	1-Бутен	57(1,5), M^+ 56(39), 55(18), 54(2,5), 53(5,5), 52(1), 51(4), 50(5), 49(1,5), 42(3), 41(100), 40(6), 39(34), 38(4), 37(2,5), 29(12,5), 28(27), 27(25), 25(1), 15(2)
4	3-Метилбутен-1	71(1,5), M^+ 70(27,5), 69(2,5), 67(1), 56(4,5), 55(100), 54(3), 53(8,5), 52(1), 51(3,5), 50(2), 43(3,5), 42(27,5), 41(21,5), 40(4), 39(26,5), 38(2,5), 37(1), 29(26), 28(5), 27(29,5), 26(3,5), 15(5)
5	4-Метилпентен-1	85(1), M^+ 84(11,5), 70(1), 69(17), 67(2), 57(2), 56(49,5), 55(8,5), 54(1), 53(2,5), 51(1), 50(1), 44(3), 43(100), 42(31), 41(68), 40(3,5), 39(20), 38(2), 29(4), 28(1), 27(20,5), 26(1), 15(1,5)
6	1-Гексен	85(2), M^+ 84(29), 70(1,5), 69(24), 67(2), 57(6), 56(100), 55(64), 54(5), 53(6,5), 52(1), 51(3), 50(2), 44(2), 43(58,5), 42(72), 41(95), 40(6), 39(31), 38(2), 29(18,5), 28(5,5), 27(32), 26(2), 15(1)
7	1-Октен	113(2), M^+ 112(19,5), 85(2), 84(22), 83(33,5), 82(6), 71(12), 70(85,5), 69(44), 68(7), 67(6), 57(18,5), 56(86,5), 55(99), 54(8,5), 53(7,5), 51(2), 44(3), 43(100), 42(66), 41(81,5), 40(4,5), 39(28), 29(35), 28(5), 27(25)
8	Этенилбензол	105(9), M^+ 104(100), 103(48,5), 102(8,5), 89(2), 79(3), 78(46,5), 77(22), 76(5), 75(4), 74(6), 63(8), 62(3), 52(9), 51(27), 50(13,5), 39(7), 38(2), 27(2)
9	Этенилцианид	54(3,5), M^+ 53(100), 52(72), 51(28), 50(5,5), 39(1,5), 38(4), 37(3), 28(3), 27(13), 26(83,5), 25(5)
10	2-Пропеналь	57(4), M^+ 56(100), 55(72), 53(11), 52(4), 41(2), 40(2), 39(10), 38(15), 37(18), 36(7), 29(56), 28(53), 27(95), 26(73), 25(18), 24(4), 16(3), 14(5), 13(2)
11	2-Пропенамид	72(5), M^+ 71(100), 70(4), 56(2), 55(72,5), 54(3), 53(6), 52(5), 51(3), 45(5), 44(100), 43(27), 42(2), 41(2), 40(2), 30(13), 29(2), 28(18), 27(94), 26(27), 25(5), 17(6,5), 16(5)
12	2-Пропеновая кислота	73(4), M^+ 72(100), 71(5), 56(3), 55(88), 54(3), 53(8), 52(1,5), 46(2,5), 45(39), 44(19,5), 43(8), 42(1,5), 41(1,5), 29(4,5), 28(8,5), 27(55,5), 26(28,5), 25(5)
13	Метилпропеноат	M^+ 86(1,5), 85(14,5), 68(2,5), 59(5), 58(9,5), 57(2), 56(4), 55(100), 53(3), 43(3), 42(10), 31(3), 29(3,5), 27(22,5), 26(6), 15(2,5)
14	Метилметакрилат	101(2), M^+ 100(37), 99(19), 85(8), 82(4), 70(4,5), 69(89), 68(2), 59(11), 56(4), 55(7), 53(2,5), 45(2,5), 43(2,5), 42(6), 41(100), 40(11,5), 39(51), 38(8), 37(3,5), 29(5), 27(2)
15	Этенилацетат	M^+ 86(6,5), 44(5), 43(100), 42(6,5), 29(2), 28(1), 27(6,5), 26(2), 15(11), 14(2,5)
16	н-Бутилпропеноат	M^+ 128(отсут.), 99(1,5), 85(4), 74(1,5), 73(42,5), 70(1,5), 69(92), 68(1,5), 57(6), 56(54), 55(100), 43(3), 42(1), 41(14), 39(3), 31(1,5), 29(7,5), 28(3,5), 27(17), 26(2)
17	н-Бутилметакрилат	M^+ 142(0,1), 113(2), 100(1), 99(2), 88(4,5), 87(86), 86(4), 74(1,5), 73(1), 71(1), 70(6,5), 69(100), 68(2,5), 59(5,5), 58(1), 57(8), 56(51), 55(10), 53(1,5), 45(2), 43(4,5), 42(4,5), 41(70,5), 40(6), 39(27), 38(2), 31(1), 29(13), 28(3,5), 27(7), 26(1)

Полные масс-спектры ионизации электронами (ИЭ) всех исследуемых соединений (1-17) приведены в таблице 1. Стабильность молекулярных ионов (W_{MI}) к ИЭ основных характеристических фрагментных ионов от полного ионного тока приведены в таблице 2, а также индекс удерживания (RI). Интенсивность пиков МИ изученных мономеров колеблется в пределах $6,5 \div 100\%$ за исключениями метилпропеноата (13) $M^+ 86$, $I_{отн} = 1,5\%$, н-бутилпропеноат (17) $M^+ 142$, $I_{отн} = 0,1\%$, (таблица 1). Стабильность МИ (W_{MI}) к ИЭ изученных мономеров (1-17) варьируются в пределах $0,02 \div 44,3\%$ (таблица 2).

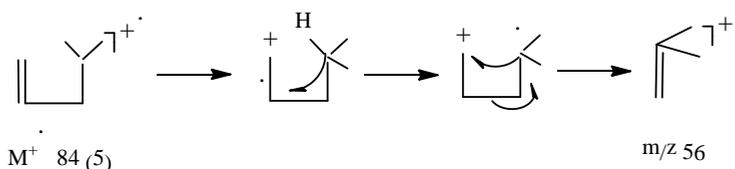
Таблица 2 – Стабильность МИ к ИЭ (W_{MI}) и интенсивность характеристических фрагментных ионов (F_1-F_7) от полного ионного тока ($J_{пит}$, в %) некоторых мономеров (производные этена) и индекс удерживания (RI)

Но- мер соед.	W_{MI} в %	m/z ($J_{пит}$, в %)							RI
		F_1/F'_1	F_2	F_3/F'_3	F_4/F'_4	F_5/F'_5	F_6/F'_6	F_7/F'_7	
1	44,3	–	–	–	–	–	–	27(27,0)/ 26 (23,0)	164
2	18,9	–	–	–	–	41(25,3)/ 39(19,0)	–	27(10,2)/ 26(2,7)	283
3	13,3	–	–	55(5,9)	–	41(25,3)/ 39(11,1)	29(4,1)/ 28(8,8)	27(8,2)/ 26 (2,6)	388
4	9,35	–	–	55(32,25)	42(8,85)	41(6,9)/ 39(8,5)	29(8,4)/ 28(1,3)	27(9,5)	445
5	3,3	–	69(4,7)	55(2,3)/ 56(13,75)	43(27,75)/ 42(8,6)	41(18,9)/ 39(5,55)	29(1,1)	27(5,7)	547
6	5,4	–	69(4,2)	55(11,1)/ 56(17,4)	43(10,2)/ 42(12,5)	41(16,5)/ 39(5,4)	29(3,2)/ 28(0,9)	27(5,5)	588
7	2,6	83(4)/ 84(2,7)	69(5,3)/ 70(10,4)	55(12)/ 56(10,5)	43(12,2)/ 42(8)	41(9,9)/ 39(3,4)	29(4,2)/ 28(0,6)	27(3)	785
8	32,0	103(14,2)	102(2,5)	78(13,6)	77(6,4)	51(7,9)/ 39(2,0)	–	27(0,6)	870
9	31,5	52(21,8)	51(8,5)	–	–	–	–	27(3,9)/ 26 (25,3)	496
10	18,5	55(12,8)	–	–	–	39(1,8)	29(10)/ 28(9,5)	27(16,9 /26 (13)	470
11	19,2	55(14)	–	44(19,2)	43(5,2)	–	28(3,4)	27(18)/ 26(5,2)	1943
12	25,6	55(22,5)	45(10)	44(5)	43(2)	–	29(1,1)/ 28(2,1)	27(14,2/ 26 (7,3)	1638
13	0,75	85(7,25)	55(50)	58(9,5)	42(5)	–	–	27(11,25)	591
14	9,75	99(4,75)	69(22,25)	–	–	41(25)/ 39(12,75)	29(1,25)	–	672
15	4,5	43(68,9)	–	–	–	–	–	27(4,5)/ 15 (7,6)	845
16	–	85(1,5)	73(15,7)	56(20)	55(37)	41(5,2)/ 39(1,1)	29(2,8)	27(6,2)	875
17	–	87(20)	69(23,25)	56(11,8)	55(2,3)	41(16,4)/ 39(6,3)	29(3)	27(1,6)	964

Основные пики в масс-спектрах алифатических мономеров (1-7) принадлежат ионам «алкеновой серии» с общей формулой $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z: 27, 41, 55, 69, 83, 97), образование их связано элиминированием радикалов H, CH_3 , C_2H_5 из МИ. Кроме них наблюдаются пики нечетноэлектронных фрагментов

($[C_nH_{2n}^{1+}]$) с m/z : 42, 56, 70, 84 (4-7), идентичных МИ низших членов (2-6). Масс-спектры алифатических этинилсодержащих мономеров (1-7) содержат пик МИ различной интенсивности, которая уменьшается с увеличением длины или с появлением разветвлений углеводородной цепи в молекуле [2, 3].

В отличие от 3-метил-бутена-1 (4) у 4-метилпентена-1 (5) появляются каналы распада, приводящие к образованию наиболее интенсивного карбкатиона изопропила $HC^+(CH_3)_2$ с m/z 43 (F_4) и интенсивного нечетно-электронного фрагмента с m/z 56 (F'_3 , таблицы 1, 2; схема 1), образование которого происходит по-видимому за счет перегруппировки с миграции водорода с C4 ко второму атому C2, где находится неспаренный электрон с последующим отщеплением молекулы этена.



Гексен-1 (6), являющийся изомером 4-метилпентена-1 (5) в какой-то мере фрагментируется подобно последнему, то есть сначала теряет из МИ ($M^+ 84$) радикала CH_3 (F_2 , m/z 69), молекулу C_2H_4 (F_3 , m/z 56). Однако для гексена-1 (6) характерно отщепление алкильного радикала с выбросом этильного радикала с образованием карбкатиона $C_4H_7^{1+}$ с m/z 55. Октен-1 (7) под действием ИЭ распадаются аналогично гексену-1 (6). Однако наблюдается весьма существенное различие в относительной интенсивности основных характеристических фрагментов (таблицы 1, 2).

Таким образом в масс-спектрах этинилсодержащих мономеров (1-7) доминируют пики ионов «алкеновой серии» характерные для алкенов[5].

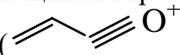
Введение фенильного радикала в молекулу этена приводит к появлению максимального пика МИ ($M^+ 104$) этинилбензола (8), распад которого незначителен.

Два первичных акта фрагментации этинилбензола (8) связаны с параллельным элиминированием H и C_2H_2 с образованием карбкатиона F_1 ($[M-H]^+$, m/z 103) и катион-радикала бензола F_3 (m/z 78). Далее интенсивный ион F_3 (m/z 78) ведет себя как МИ бензола (m/z : 77, 51, 50, 39). Для этинилцианида (9) характерно легкое образование ионов $[M-H]^+$ (F_1 , m/z 52) и $[M-H_2]^+$ (F_2 , m/z 51) аналогично этену (1) из стабильного МИ ($M^+ 53$, $W_{MI}=31,5\%$).

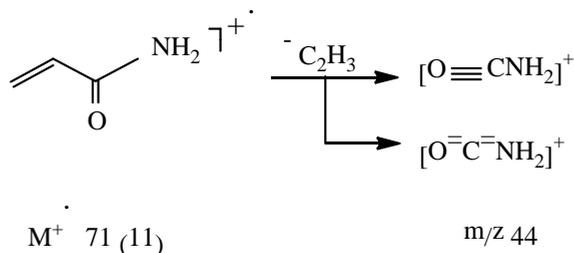
Второй по интенсивности пик фрагментации F_6 с m/z 26, вероятно отвечают ионам $[C_2H_2]^+$ и $[CN]^+$. Однако, циано являясь электроноакцептором с индукционным (-I) и мезомерным (-M) эффектами у катионного центра дестабилизируют карбкатионы, и образованием таких катионов ($[CN]^+$) в процессе фрагментации становится маловероятным. Этинил (-HC=CH₂) являясь электронодонором с индукционным (-I) и мезомерным (+M) эффектами будут повышать стабильность иона ($[HC=CH]^+$).

Замена циано в этенилцианиде (9) на альдегидную группу резко меняет картину масс-спектра [4].

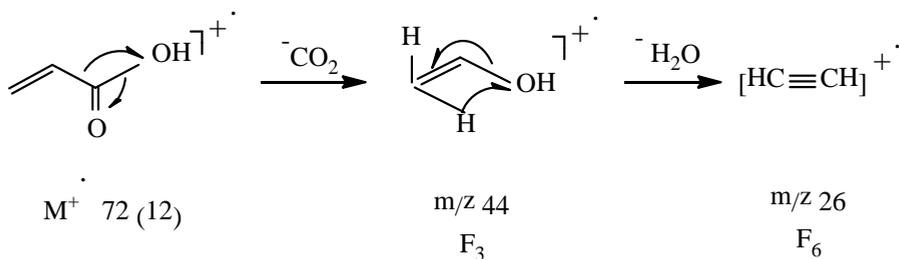
Стабильность МИ (M^+ 56, $W_{MI}=18,5\%$, таблицы 1, 2) падает, несмотря на максимальную интенсивность его пика в масс-спектре, за счет увеличения каналов распада молекулы пропеналя-2 (10), с образованием интенсивных характеристических ионов: $[M-H]^+$ (m/z 55), $[HCO]^+$ (m/z 29), $[CO]^+$ (m/z 28), $[CH_2=CH]^+$ (m/z 27) и $[C_2H_2]^+$ (m/z 26).

В результате α -разрыва из МИ (M^+ 56) пропеналя-2 (10) возникает ацильный ион F_1 (m/z 55), который далее легко теряет молекулу CO с образованием алкенильного иона F_7 с m/z 27. Введение амина в молекулу пропеналя-2 (10) приводит к некоторым новым направлениям фрагментации, хотя процесс сопровождающийся образованием ионов типа Б-1 (α -разрыв) [5] сохраняет свое значение (, m/z 55).

Отличительной особенностью масс-спектра 2-пропенамида (11) является максимальный пик иона F_3 с m/z 44, который является наиболее характерным в результате α -разрыва:



При переходе к 2-пропеновой кислоте (акриловая кислота) (12), наблюдаются некоторые изменения в характере фрагментации МИ (M^+ 72). Стабильный МИ (12), основной распад которого связан с последовательным выбросом частиц $\cdot OH$, CO (пики ионов F_1 с m/z 55, 88%; F_7 с m/z 27, 55%). Менее выражено образование ионов F_2 и F_3 ($[COOH]^+$, m/z 45; $[HO-CH=CH_2]^+$ или $[CO_2]^+$, m/z 44). Значительные пики с m/z 44 и 26, которые обусловлены ионами F_3 и F_6 , по-видимому, имеющих структуру этенола и этина, в результате последовательных выбросов из МИ (12) частиц CO и H_2O за счет скелетных перегруппировок:

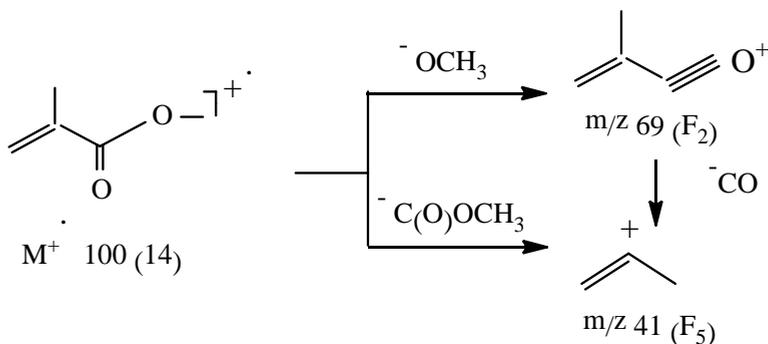


Напротив, в масс-спектре метилового эфира 2-пропеновой кислоты (13) пик МИ (M^+ 86) практически отсутствует, но имеются довольно заметные пики фрагментов $[M-H]^+$ (F_1 , m/z 85), $[M-H_2O]^+$ (F_5 , m/z 68) и $[M-CO]^+$ (F_3 , m/z 58), которые могут быть характеристичными ионами (схема 4).

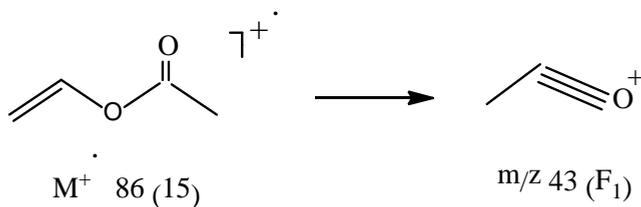
Самый максимальный пик в масс-спектре метилакрилата (13) отвечает ацильным ионам $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ с m/z 55, аналогично мономерам 10÷12.

Введение метильного радикала в этинильную часть молекулы метилакрилата (13) резко увеличивает интенсивность пика МИ (M^+ 100) метил-метакрилата (14) и облегчает разрыв С-С связи между 2-метилэтинилом и сложноэфирной части молекулы (14).

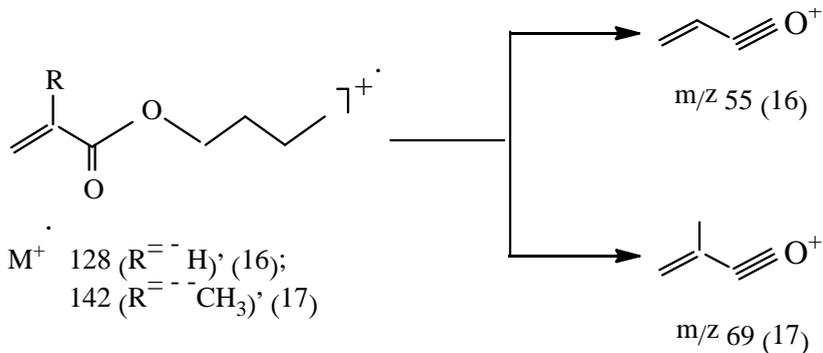
Такой процесс в МИ (14) приводит к очень стабильному иону $\text{H}_2\text{C}^+=\text{CH}^-\text{CH}_3$ с m/z 41 (F_5 , таблица 2). Возникновение его (F_5 , m/z 41) в масс-спектре 14 может быть объяснено следующей схемой реакции распада МИ (14):



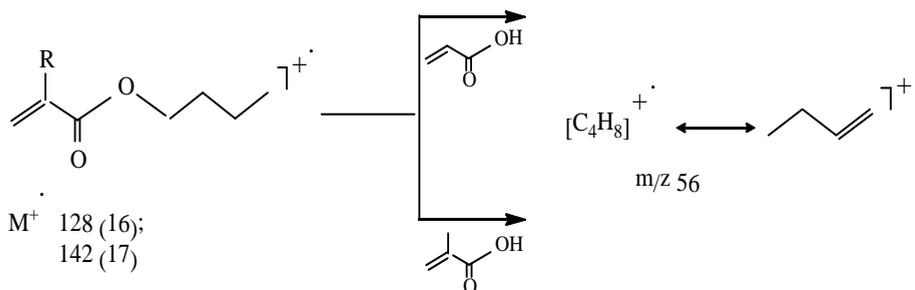
Для данного соединения (14) характерно также расщепление связей (O)C-O (между карбонилем и метокси) с образованием второй по стабильности оксониевых ионов F_2 с m/z 69. В масс-спектре метилметакрилата (14) существенны также пики ионов: $[M-H]^+$ (m/z 99), $[M-H_3]^+$ (m/z 85) и $[M-H_2O]^+$ (m/z 82, таблица 1). Своеобразный характер фрагментации под действием ИЭ демонстрирует этилацетат (15). Единственный путь распада этилацетата (15) связан с разрывом сложноэфирной связи с локализацией заряда на ацильном фрагменте F_1 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}^+$) с m/z 43 (100%) является доминирующим.



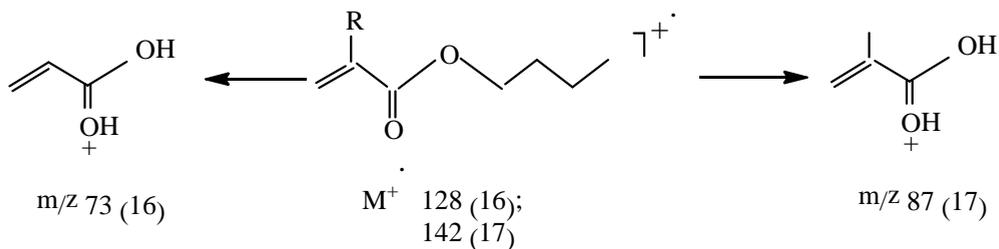
В ряду н-бутиловых эфиров акриловых (16) и метакриловых кислот (17) наиболее интенсивные пики в масс-спектрах отвечают ацильным катионам, образованным в результате α -разрыва.



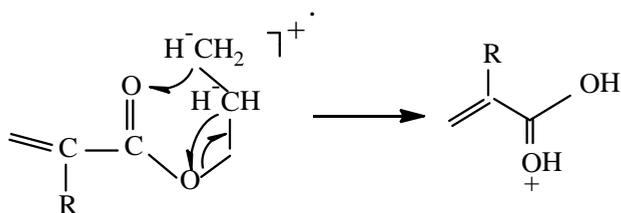
Существенное значение приобретают также выброс из МИ (16, 17) молекулы кислот:



В отличие от метиловых эфиров (13, 14) новые направления фрагментации таких соединений (16, 17) состоят в образовании протонированного иона кислоты:



В результате миграции двух атомов водорода через циклическое переходное состояние.



Этен (1). Масс-спектр этена (1) содержит три интенсивных пиков: молекулярного иона (МИ) с M^+ 28, этенила $[C_2H_3]^+$ с m/z 27 и этина $[C_2H_2]^+$ с m/z 26 (табл.1). Стабильность МИ к ионизации электронами (ИЭ) самый высокий ($W_{MI}=44,3\%$, табл. 2). Наряду с основными пиками M^+ 28, m/z 27 и m/z 26 масс-спектр этена содержит незначительные пики с m/z 25, 24 и 14 (таблица 1, схема 1).

Пропен-1 (2). Введение метильного радикала в молекулу этена (1) не оказывает существенного влияния на фрагментацию МИ (M^+ 42) пропена-1 (2). Однако, в отличие от масс-спектра этена (1) наибольшую интенсивность в данном случае имеет не МИ (M^+ 42), а фрагментный ион $[M-H]^+$ с m/z 41 (F_5 , таблицы 1, 2), образующийся в результате α -разрыва связи и приводит к $CH_2^{\cdot-}CH=CH_2$ (схема 1). Далее МИ и фрагментный ион ($[M-H]^+$, F_5) элиминирует нейтральную молекулу H_2 с образованием ионов $[M-H_2]^+$ (m/z 40) и $[M-H-H_2]^+$ (m/z 39, F_5'). В масс-спектре еще имеется интенсивный пик иона ($[M-CH_3]^+$, m/z 27, F_7), образование которого происходит за счет отрыва метильного радикала из МИ (2). Следует отметить, что в масс-спектре пропена (2) наблюдается пики заметной интенсивности с m/z : 38, 37 и 26 и незначительные пики с m/z : 36, 25, 20, 19, 15, 14 и 1 (табл. 1).

Бутен-1 (3). Замена метила на этильную группу в молекуле пропена (2) приводит к уменьшению интенсивности МИ (M^+ 56). Для фрагментации бутена-1 (3) характерны два направления (схема 1), обеспечивающих высокую характеристичность его масс-спектра (таблицы 1, 2). Наиболее важным является α -разрыв, т.е. элиминирование метильного радикала из МИ (3) от α -C атома.

Такой процесс приводит к максимальному пику иона $\text{CH}_2=\text{CH}^+$ с m/z 41 (F_5). Второе направление фрагментации связано с разрывами 2C–3C связи «пополам» молекулы бутена-1 (3) с миграцией атома H и образованием катион-радикала этена с m/z 28 (F_6). Начальный распад МИ (3) обусловлен выбросом $\cdot H$ с образованием карбкатиона с m/z 55 (F_3 , схема 1). Масс-спектр бутена (3) еще содержит значительные пики с m/z 31, 29, 27 и незначительные пики с m/z 53, 50, 40, 38, 26, 15 (таблица 1).

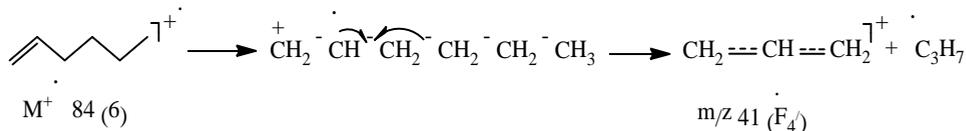
3-Метилбутен-1 (4). Введение в молекулу бутена-1 (3) метильного радикала резко меняет картину масс-спектра и оказывает сильное влияние на характер фрагментации МВ (4). В противоположность бутену-1 (3) 3-метилбутен-1 (4) содержит в масс-спектре максимальный пик иона

[M-CH₃]⁺ с m/z 55 (F₃, таблицы 1, 2). Однако образование иона F₂ с m/z 55 происходит аналогично распаду бутена-1 (3) при элиминировании метильного радикала (F₄, с m/z 41). Другое направление фрагментации МИ (M⁺ 70) связано с разрывом связи 2С-3С с переносом водорода и образованием катион-радикала пропена F₄ с m/z 42 (схема 1). В масс-спектре метилбутена (4) еще имеются значительные пики с m/z: 39, 29, 27 и незначительные пики с m/z: 53, 51, 40, 28, 15.

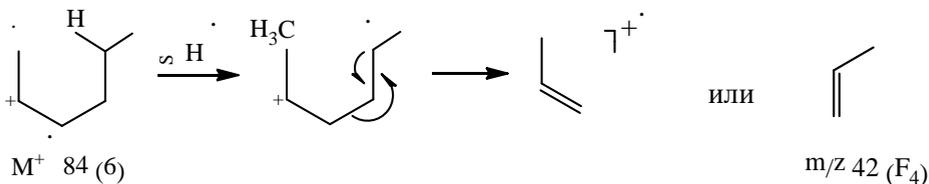
4-метилпентен-1 (5). В случае 4-метилпентен-1 (5) МИ (M⁺ 84) распадается по трем направлениям. Первое направление фрагментации приводит к образованию карбкатиона F₂ с m/z 69 за счет элиминирования СН₃ радикала из МИ (5) (таблицы 1, 2; схема 1). Второе направление фрагментации связано с отщеплением молекулы этена с образованием катион-радикала метилпропена (F₃, m/z 56). Третье направление реакции распада МИ (5) связано разрывом 3С-4С связи с образованием карбкатиона C⁺H(CH₃)₂ изопропила (F₅) с m/z 43 и карбкатиона C⁺H₂-HC=CH₂ пропенила с m/z 41 (F₄).

Следует отметить, что ион F₄' (m/z 41), может образоваться из первичного фрагмента F₂ (m/z 69) при выбросе C₂H₄ (схема 1). В масс-спектре алкена (5), кроме описанных пиков, наблюдаются значительные m/z: 42, 39, 29 и незначительные пики с m/z: 67, 55, 53, 40, 29 (таблица 1).

Гексен-1 (6). С увеличением длины углеродных цепей молекулы увеличивается количество разрывов С-С связи с последующим отщеплением алкильных радикалов (-СН₃, -С₂Н₅, -С₃Н₇) и образованием карбкатионов с m/z: 69, 55, 41, 27. Образование ионов ([C_nH_{2n-1}]⁺) «алкеновой серии» обусловлены алкильным распадом, приводящим к образованию устойчивых алкильных катионов, благодаря резонансной стабилизации:



Перегруппировки, приводящие к возникновению нечетноэлектронным фрагментам ([C_nH_{2n}]⁺), как правило, не селективны. Однако заметную роль играет процесс, протекающий через шестичленное переходное состояние:



МИ гексена-1 (6) аналогично изомеру (5) распадается по трем направлениям. Однако, можно отметить некоторые отличительные особенности. Так, для гексена-1 (6) образование иона F₃ с m/z 56 протекает с максимальной

вероятностью ($I_{\text{отн.}}=100\%$, таблицы 1, 2), а также наблюдается выброс этильного радикала с образованием интенсивного иона F_3^+ с m/z 55 (схема 1).

Октен-1 (7). В масс-спектре наблюдается значительный пик МИ (M^+ 112). Масс-спектр характеризуется гомологическими сериями ионов: алкановой ($[C_nH_{2n+1}]^+$) и алкеновой ($[C_nH_{2n-1}]^+$), т.е. m/z : 29, 43, 57, 71, 85... и m/z : 27, 41, 55, 69, 83... соответственно.

Однако, в отличие от алканов, интенсивности пиков второй серии алкенов намного выше, чем первый. Пики нечетноэлектронных ионов ($[C_nH_{2n}]^+$) имеют повышенную интенсивность: F_1 с m/z 84, F_2 с m/z 70 и F_3 с m/z 56 (таблицы 1, 2).

Возникновения их происходит за счет перегруппировочных процессов, инициированные зарядом с миграцией гидрид иона и элиминированием этена (F_1 , m/z 84), пропена (F_2 , m/z 70) и бутена (F_3 , m/z 56).

Таким образом, основные процессы фрагментации МИ этинилсодержащих алифатических мономеров (1-7) могут быть отражены следующей схемой 1.

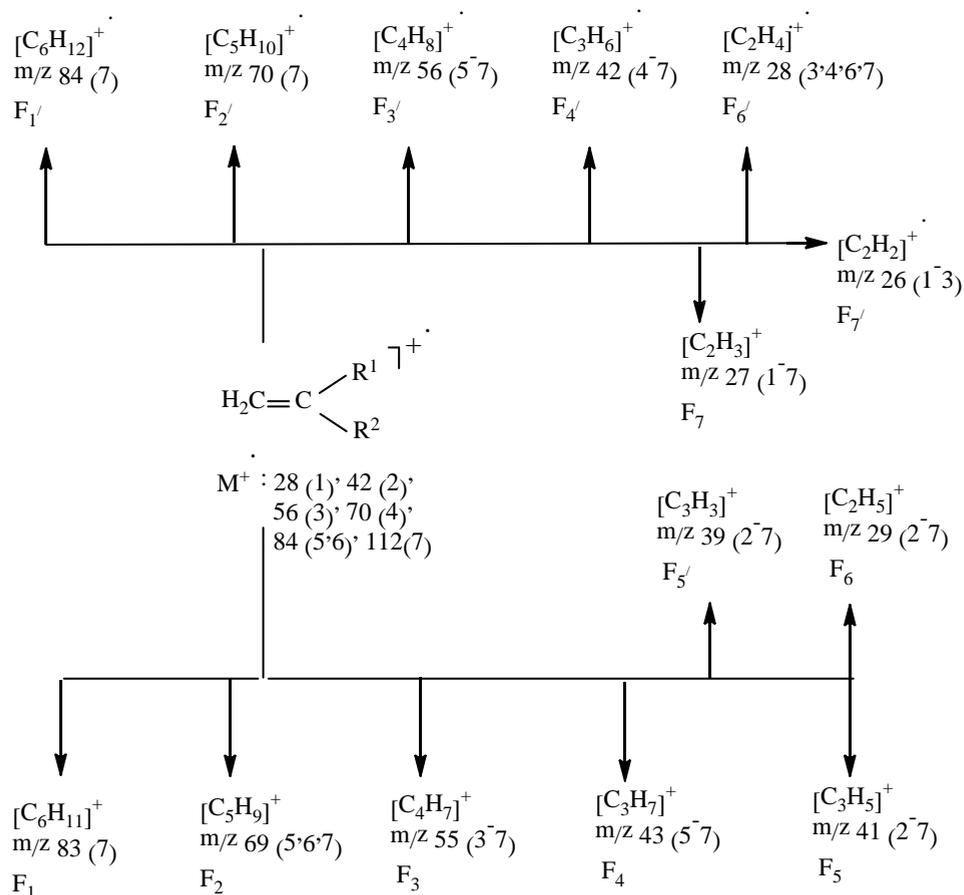


Схема 1 – Фрагментация МИ этинилсодержащих алифатических мономеров (1-7)

Этенилбензол (8). Этенилбензол (стирол) обладает очень стабильным МИ (M^+ 104) $W_{MI}=32\%$ (таблица 2). Основные реакции распада МИ связаны выбросами атома водорода (F_1 , m/z 103), этинила (F_3 , m/z 77), а также за счет перегруппировки с переносом атома водорода элиминируется молекула этина с образованием катион-радикала бензола с m/z 78 (F_2 , схема 2). В масс-спектре ниже m/z 78 наблюдаются пики аналогично масс-спектру бензола (m/z : 77, 63, 51, 39). Таким образом, общий вид масс-спектра этенилбензола типичен для ароматических структур. Мало интенсивных фрагментных ионов (F_1 , $[M-H]^+$, m/z 103; F_2 , $[M-C_2H_2]^+$, m/z 78; F_3 , $[M-C_2H_3]^+$, m/z 77; F_4 , $[C_4H_3]^+$, m/z 51).

Этенилцианид (9). Масс-спектр этенилцианида (9) похож на масс-спектр этена (1), за исключением того, что пик с m/z 26 (F_6 , таблицы 1, 2, схема 3) имеет несколько большую интенсивность (таблица 1), вероятно за счет образования иона $C \equiv N^+$ с «четверной» связью. Следует отметить, что замена электронодонорного метила в молекуле пропена (2) на электроноакцепторный циано ($-C \equiv N$), повышает стабильность МИ (9) (табл. 2).

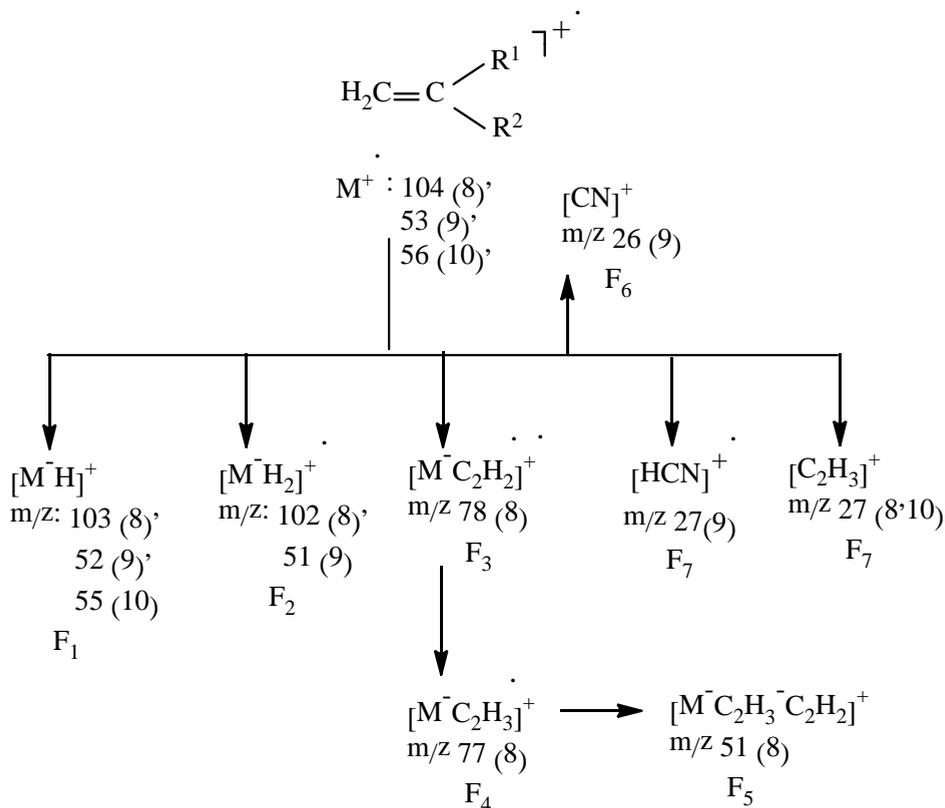
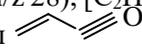


Схема 2 – Фрагментация МИ этенилбензола (8), этенилцианида (9) и 2-пропеналя (10)

2-Пропеналь (10). Пик МИ (M^+ 56) в масс-спектре самый максимальный, а второй по интенсивности пик с m/z 27 отвечает выбросу CHO из МИ (10).

Введение альдегидной группы в молекулу этена (1), участвующая в π , π -сопряжении, проявляя $-M$ -эффект и при этом являясь электроноакцептором, облегчает разрыв C-C связи между $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ и CHO фрагментами молекулы пропеналя (10).

Распад довольно стабильного МИ ($W_{\text{МИ}}=18,5\%$, таблица 2) связан с последовательным выбросом H -атома (α -разрыв) и CO , и приводит к очень интенсивному иону F_7 ($[\text{CH}_2=\text{CH}]^+$, m/z 27).

Другие интенсивные пики в масс-спектре пропеналя (10) отвечают ионам, $[\text{M-H}]^+$ (F_1 , m/z 55), $[\text{HCO}]^+$ (F_5 , m/z 29), $[\text{CO}]^+$ (F_5' , m/z 28), $[\text{C}_2\text{H}_2]^+$ (F_6 , m/z 26). В результате α -разрывов возникают ацильные ионы  с m/z 55 (F_1), которые далее легко теряют молекулу CO с образованием этенильного катиона $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^+\text{H}$ с m/z 27 (F_7). В масс-спектре 2-пропеналя (10) наблюдаются заметные пики с m/z : 53, 52, 40, 39, 38, 37, 36, 25, 24, 16, 14 (таблица 1, схема 2).

2-Пропенамид (11). Введение в молекулу 2-пропеналя (10) аминогруппы не вносит неожиданных изменений в картину его масс-спектра. Однако, обуславливает два основных направления фрагментации МИ (11), обеспечивающих высокую характеристичность его масс-спектра (схема 3). Основное направление фрагментации, аналогично пропеналю (10) связано с образованием ацильного F_1 с m/z 55 при элиминировании аминогруппы. Наиболее характерным направлением фрагментации является α -разрыв с образованием иона F_2 с m/z 44 (схема 3), пик которого в масс-спектре самый максимальный (таблицы 1, 2).

Далее ион F_1 (m/z 55) легко теряет молекулу CO с образованием иона F_7 с m/z 27, аналогично пропеналю (10). Следует отметить, что для амида (11) не характерно образование иона $[\text{M-H}]^+$, т.е. выброс H -атома, как это легко наблюдалось в случае пропеналя (10).

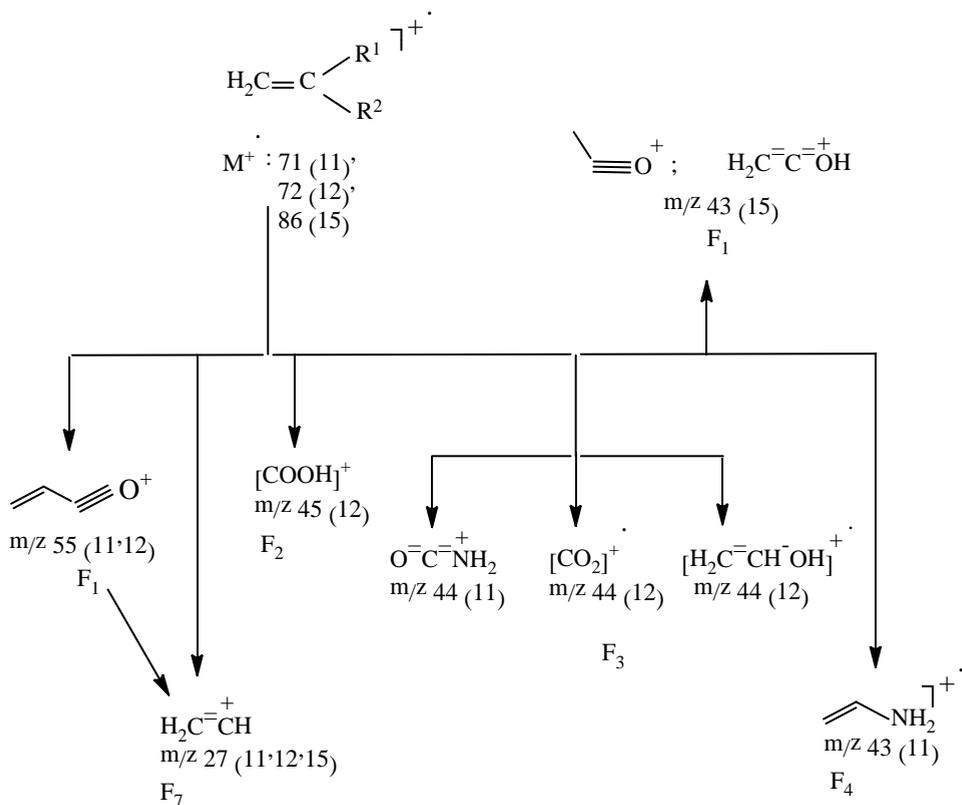


Схема 3 – Фрагментация МИ пропенамида (11), пропеновой кислоты (12) и этенилацетата (15)

2-Пропеновая кислота (12). При переходе к ненасыщенным алифатическим кислотам, т.е. к 2-пропеновой кислоте, не вносит неожиданных изменений в картину его масс-спектра (таблица 1). Кислота (12) обладает стабильным МИ (M^+ 72) - $W_{\text{МИ}}=25,6\%$, (таблица 2), основной распад которого связан с последовательным выбросом частиц $\cdot\text{OH}$ (F_1 , m/z 55) и CO (F_7 , m/z 27, схема 3).

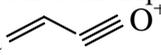
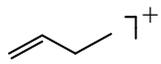
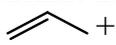
Менее выражено элиминирование из МИ радикала $\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ с образованием иона F_1 с m/z 45. Еще менее выражено элиминирование из МИ молекулы CO за счет скелетной перегруппировки с образованием катион-радикала этенола (F_3 , m/z 44) с последующим отщеплением молекулы H_2O (F_6 , m/z 26).

Метилпропеноат (13). Следует особо подчеркнуть, что в отличие от пропеновой кислоты (12) в масс-спектре метилпропеноата (13) МИ едва заметен (таблица 1). Основным направлением фрагментации МИ эфира (13) является последовательное элиминирование водорода ($[\text{M}-\text{H}]^+$, m/z 55, F_1),

CH_2O ($[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_2\text{O}]^+$, m/z 55, F_2) и CO ($[\text{M}-\text{H}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}]^+$, m/z 27, F_7). Вторым направлением является выброс молекулы CO , за счет скелетной перегруппировки с образованием катион-радикала F_3 простого эфира с m/z 58 (схема 4).

Метил-2-метилпропеноат (14). Интересно отметить, что введение метильного радикала в молекулу 2-метилпропеноата (13) повышает интенсивность пика МИ (14) и резко повышается его стабильность к действию ИЭ ($W_{\text{МИ}}=9,75\%$, таблицы 1, 2). Основное направление фрагментации МИ (14) связано с выбросом $\cdot\text{H}([\text{M}-\text{H}]^+$, m/z 99, F_1), который далее теряет группу CH_2O , превращаясь в стабильный ион F_2 с m/z 69 и последующее элиминирование молекулы CO приводит к образованию иона F_4 с m/z 41 с самой максимальной интенсивностью (таблица 1).

Этенилэтаноеат (15). Отличительной особенностью масс-спектра этенилэтаноеата (15) является малая интенсивность пика МИ (M^+ 86) и единственным процессом фрагментации его, приводящим к максимальному пику (F_1 , m/z 43) в масс-спектре разрыв $\text{O}-\text{C}(\text{O})$ связи («пополам» молекулы, схема 3).

н-Бутилпропеноат (16). Молекулярный ион эфира (16) к ИЭ не устойчив, поэтому пик МИ в масс-спектре отсутствует. В масс-спектре имеется максимальный пик иона  с (m/z 55, F_3), два интенсивных пиков фрагментных ионов с m/z 73 и  с m/z 56 и два заметных пиков ионов  с m/z 41 и $\text{CH}_2=\text{C}^+\text{H}$ с m/z 27 и, наконец, три незначительных пиков с m/z : 113, 99, 85. Образование этих ионов представлены на схеме 4.

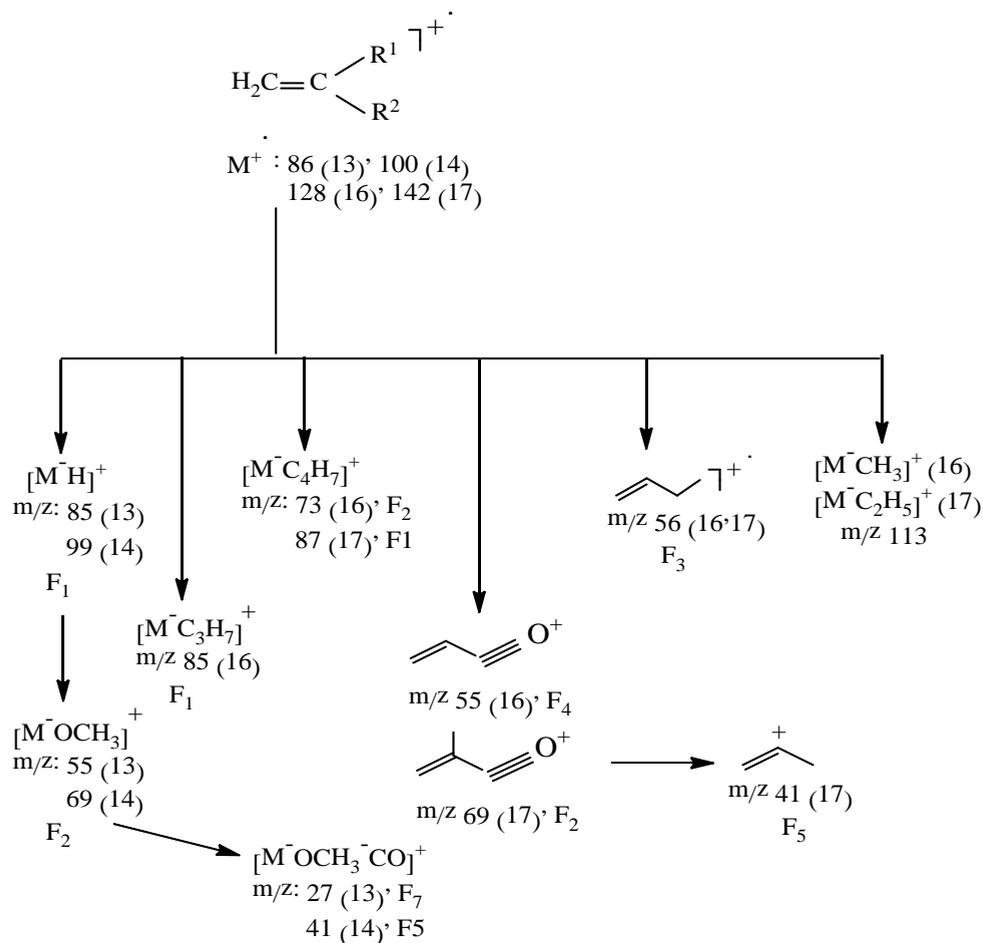


Схема 4 – Фрагментация МИ метилпропеноата (13), метилметакрилата (14), н-бутилпропеноата (16) и н-бутилметакрилата (17)

н-Бутил 2-метилпропеноат (17). Максимальный пик в масс-спектре обусловлен ацильным ионом $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CH}(\text{R}^2) \cdot$ с m/z 69 (F₂), аналогично иону $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CH}(\text{R}^2) \cdot$ с m/z 55 в случае н-бутилпропеноата (16). Второй по интенсивности пик (m/z 87) обусловлен ионом $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CH}(\text{R}^2) \cdot$ с m/z 87 (F₁), аналогично иону $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CH}(\text{R}^2) \cdot$ с m/z 73 н-бутилпропеноата (16). Ионы (F₃, F₄) с m/z 56 и 41 представлены в масс-спектре интенсивными пиками. Образование указанных ионов (F₁-F₄) отражены на схеме 4.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] NIST MS Search. 2012. V.2.2.
 [2] Hoekman S.K. Improved gas chromatography procedure for speciated hydrocarbon measurements of vehicle emissions // J. Chromatogr. 1993. Vol. 639. P. 239-253.
 [3] Sojak L., Addova G., Kubinec R., Kraus A., Hu G. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of all acyclic C5-C7 alkenes from fluid catalytic cracked gasoline using polydimethylsiloxane and squalane stationary phases // J. Chromatogr. 2002. Vol. A. 947. P. 103-117.
 [4] Helmig D., Pollock W., Greenberg J., Zimmerman P. Gas chromatography mass spectrometry analysis of volatile organic trace gases at Mauna Loa Observatory, Hawaii // J. Geophys. Res. 1996. 101 (P9). P. 14697-14710.
 [5] Вульфсон Н.С., Зайкин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986. 312 с.

REFERENCES

- [1] NIST MS Search. 2012. V.2.2.
 [2] Hoekman S.K. Improved gas chromatography procedure for speciated hydrocarbon measurements of vehicle emissions // J. Chromatogr. 1993. Vol. 639. P. 239-253.
 [3] Sojak L., Addova G., Kubinec R., Kraus A., Hu G. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of all acyclic C5-C7 alkenes from fluid catalytic cracked gasoline using polydimethylsiloxane and squalane stationary phases // J. Chromatogr. 2002. Vol. A. 947. P.103-117.
 [4] Helmig D., Pollock W., Greenberg J., Zimmerman P. Gas chromatography mass spectrometry analysis of volatile organic trace gases at Mauna Loa Observatory, Hawaii // J. Geophys. Res. 1996. 101 (P9). P. 14697-14710.
 [5] Vulfson N.S., Zaykin V.G., Mikaya A.I. Mass-spektrometriya organicheskikh soedineniy. M.: Himiya, 1986. 312 s.

Резюме

*К. Х. Хакимболатова, Е. А. Тусупкалиев,
 С. Ж. Жумағалиев, М. Н. Баимбетов, Ж. Н. Қайнарбаева*

ЕҢ МАҢЫЗДЫ МОНОМЕРЛЕР – КЕЙБІР ЭТЕН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ
 МАСС-СПЕКТРЛЕРІНІҢ ЗЕРТТЕУІ

Ең маңызды мономерлер – кейбір этен туындыларының масс-спектрлері қарастырылып, олардың сараптамасы келтірілген. Зерттелуге алынған масс-спектрлер талқыланып мономерлердің молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері көрсетілген.

Түйін сөздер: масс-спектр, фрагментация, молекулалық ион, катион-радикал, метилакрилат, метилметакрилат.

Summary

*K. Kh. Khakimbolatova, E. A. Tusupkaliev,
 S. J. Jumagaliev, M. N. Baimbetov, J. N. Kaynarbaeva*

STUDYING OF MASS SPECTRA OF THE MOST IMPORTANT MONOMERS –
 SOME ETHENE DERIVATIVES

The mass spectra of the most important monomers, some derivatives of ethene, were studied. The fragmentation features of their molecular ions are characterized and shown.

Key words: mass spectrum, fragmentation, molecular ion, radical cation, methyl acrylate, methyl methacrylate.

*М. С. МУКАНОВА, Е. А. ТУСУПКАЛИЕВ, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ,
М. Н. БАИМБЕТОВ, Ы. А. АУЕЗОВА*

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

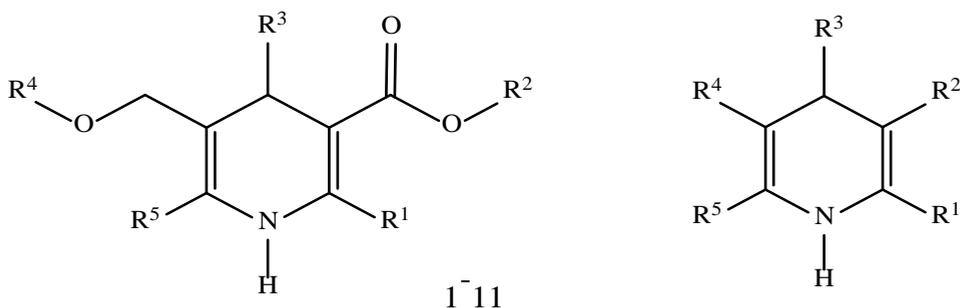
МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ГИПОТЕНЗИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация. Проведен сравнительный анализ масс-спектров производных дигидропиридинкарбоксилатов, а также лекарственных препаратов диметил-1,4-дигидро-2,6-диметил-4-(2-нитрофенил)-3,5-пиридиндикарбоксилата (нифедипин) и 3-этил-5-метил-2 [(2-аминоэтоксид)метил]-4-(2-хлорфенил)-6-метил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (амлодипин). Охарактеризованы и представлены особенности фрагментации изученных молекулярных ионов дигидропиридинкарбоксилатов. Установлено, что в условиях масс-спектрометрии ионизации электронами для производных дигидропиридинкарбоксилатов общим является выброс заместителя из положения С⁴ пиридинового кольца.

Ключевые слова: масс-спектр, фрагментация, молекулярный ион, ионизация электронами, катион-радикал, нифедипин, амлодипин.

Изучение строения является одним из важнейших этапов идентификации органических соединений. Установление структуры новых соединений способствует поиску синтетических аналогов с ценными биологическими свойствами. Среди соединений, имеющих в структуре 1,4-дигидропиридиндикарбоксилатный фрагмент, известны такие лекарственные препараты, как диметил-1,4-дигидро-2,6-диметил-4-(2-нитрофенил)-3,5-пиридиндикарбоксилат (нифедипин) и 3-этил-5-метил-2[(2-аминоэтоксид)метил]-4-(2-хлорфенил)-6-метил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (амлодипин).

В работе [1] изучены масс-спектры производных дигидропиридинкарбоксилатов (3-11) и гипотензивных препаратов на их основе (нифедипин (1) и амлодипин (2)) с целью установления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) в зависимости от природы заместителя в дигидропиридиновом цикле. Данные масс-спектров электронной ионизации (ЭИ) изученных соединений (1-11) приведены в таблице 1.



$R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = -CH_3$, $R^3 = -C_6H_4NO_2$ (1); $R^1 = R^2 = -CH_3$, $R^3 = -C_6H_4Cl$,
 $R^4 = -C_2H_5$, $R^5 = -CH_2O(CH_2)_2NH_2$, (2); $R^1 = -OC_2H_5$, $R^2 = -CN$, $R^3 = C_6H_5$,
 $R^4 = -COOH$, $R^5 = -CH_3$, (3); $R^1 = R^5 = -H$, $R^2 = R^4 = -CH_3$, $R^3 = -C_{10}H_7$, (4);
 $R^1 = R^5 = -H$, $R^2 = R^4 = -CH_3$, $R^3 = -C_6H_3(OCH_3)_2$, (5); $R^1 = R^5 = -H$,
 $R^2 = R^4 = -CH_3$, $R^3 = -C_6H_2O_2 > Cl$ (6); $R^1 = -C_6H_4Cl$, $R^2 = R^4 = -C_2H_5$,
 $R^3 = -CH=CH-C_6H_5$, $R^5 = -CH_3$, (7); $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = -C_2H_5$, $R^3 = -CH=CH-C_6H_5$,
 $R^5 = -CH_3$ (8); $R^1 = -C_6H_4NO_2$, $R^2 = R^4 = -C_2H_5$, $R^3 = -CH=CH-C_6H_5$, $R^4 = -CH_2C_6H_5$,
 $R^5 = -CH_3$, (9); $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -CH_2C_6H_5$, $R^3 = -CH=CH-C_6H_5$,
 $R^4 = -C_2H_5$, $R^5 = -CH_3$, (10); $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -CH_2C_6H_5$, $R^3 = -CH=CH-C_6H_4NO_2$,
 $R^4 = -C_2H_5$, $R^5 = -CH_3$, (11)

Таблица 1 – Данные масс-спектров гипотензивных препаратов и производных дигидропиридинкарбоксилатов (1-11)

№ п.п.	Название	Масс-спектр: m/z (I _{отн} ,%)
1	2	3
1	Диметил-4-(2-нитрофенил)-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат-(нифедипин)	347(1), M ⁺ 346 (6), 331(3), 330(18,5), 329(95), 315(4), 314(3), 298(3), 285(17), 284(100), 271(3), 270(17), 269(10), 268(48), 256(5), 255(8), 254(5), 253(10), 252(6), 240(3), 239(3), 236(3), 226(9), 225(12), 224(69), 223(8), 211(5), 210(5), 209(5), 208(6), 198(3), 197(5), 196(10), 195(11), 194(6), 193(5), 192(10), 183(4), 182(5), 181(7), 180(10), 179(3), 170(3), 169(5), 168(9), 167(8), 166(5), 165(5), 164(7), 160(6), 155(5), 154(9), 153(8), 152(11), 150(6), 149(11), 143(6), 141(6), 140(7), 139(11), 134(5), 132(5), 128(11), 127(12), 126(5), 121(5), 115(12), 104(5), 77(10), 76(6), 67(6), 63(6), 59(7), 42(11)
2	3-этил-5-метил-2[(2-аминоэтоксиметил) - 4 (2-хлорфенил)-6-метил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (амлодипин)	M ⁺ · 408(1), 377(2), 349(4), 347(11), 298(17), 297(100), 260(4), 255(3), 254(24), 240(3), 236(4), 209(8), 208(53), 181(4), 180(7), 178(3), 176(3), 167(3), 166(3), 165(12), 150(3), 149(3), 148(6), 139(4), 77(2), 59(2), 44(15), 42(2)

<i>Продолжение таблицы 1</i>		
1	2	3
3	5-циано -6-этокси -2-метил -4-фенил -1,4-дигидро -3-пиридинкарбоксилловая кислота	285(6), M ⁺ · 284(37), 256(6), 255(40), 239(10), 238(6), 211(18), 210(9), 209(6), 208(11), 207(98), 195(15), 194(7), 182(5), 181(5), 180(5), 179(50), 168(7), 167(70), 166(12), 162(12), 161(30), 155(6), 154(5), 153(5), 141(8), 140(20), 139(16), 134(11), 133(15), 131(6), 129(7), 128(16), 127(11), 115(16), 114(6), 113(7), 106(6), 105(21), 103(12), 102(14), 101(6), 91(8), 90(9), 89(8), 78(13), 77(55), 76(15), 75(10), 74(7), 67(19), 66(10), 65(10), 64(9), 63(17), 62(7), 53(7), 52(11), 51(55), 50(22), 45(10), 44(38), 43(100), 41(5), 40(5), 39(29), 38(7)
4	Диметил-4-нафталенил -1 -1,4-дигидропиридин-3,5 -дикарбоксилат	324(5), M ⁺ · 323(27), 308(6), 292(3), 264(2), 232(3), 204(7), 203(4), 202(2), 197(10), 196(100), 177(2), 176(6), 166(2), 152(2), 151(3), 137(4), 136(6), 128(13), 127(20), 126(6), 122(2), 77(2), 59(2)
5	Диметил-4 – (2,4-диметоксифенил) -1,4-дигидропиридин -3,5-дикарбоксилат	334(9), M ⁺ · 333(45), 332(5), 331(3), 319(16), 318(96), 303(5), 302(26), 301(20), 286(6), 275(5), 274(27), 272(5), 270(18), 259(5), 258(18), 244(7), 228(5), 216(6), 215(11), 214(65), 200(8), 198(3), 197(10), 196(100), 185(3), 166(3), 165(3), 164(4), 157(4), 138(17), 137(13), 136(11), 122(7), 107(5), 92(5), 78(3), 77(7), 53(3)
6	Диметил-4 – (6-хлорбензо [1,3]-диоксолил-5)-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат	353(6), 352(3), M ⁺ · 351(17), 320(5), 316(9), 292(4), 199(2), 198(2), 197(11), 196(100), 158(7), 157(40), 156(21), 155(6), 137(4), 136(6), 122(2), 99(3), 53(2)
7	Диэтил-2-метил-6-(4-хлорфенил)-4[2-фенилэтенил]-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат	453(4), 452(4), M ⁺ · 451(12), 424(11), 422(23), 408(3), 406(7), 381(5), 380(40), 379(7), 378(100), 351(6), 350(51), 348(80), 335(3), 334(26), 333(5), 332(64), 322(3), 320(8), 304(5), 294(7), 292(12), 274(5), 268(4), 230(4), 228(4), 226(3), 211(3), 202(3), 200(4), 167(9), 166(7), 165(8), 163(6), 152(6), 151(3), 148(7), 141(4), 140(4), 139(7), 138(3), 133(4), 127(7), 115(10), 113(4), 111(3), 105(8), 103(4), 102(5), 91(12), 86(3), 84(4), 78(3), 77(18), 67(5), 65(5), 63(4), 53(3), 49(5), 44(3), 43(14), 42(13)
8	Диэтил-2-метил-6-(4-нитрофенил)-4[2-фенилэтенил]-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат	463(2), M ⁺ · 462(10), 461(4), 434(5), 433(20), 41799), 405(5), 390(19), 389(92), 388(5), 360(18), 359(74), 345(5), 344(17), 343(48), 331(15), 329(6), 327(5), 319(8), 318(6), 316(5), 315(16), 313(7), 303(17), 297(10), 285(6), 277(5), 268(8), 258(6), 257(30), 256(6), 254(6), 228(7), 227(6), 226(10), 215(9), 200(9), 196(5), 192(6), 168(6), 167(10), 166(9), 165(13), 157(6), 155(6), 154(7), 153(6), 152(8), 150(19), 144(6), 135(9), 131(5), 129(8), 128(13), 127(14), 126(10), 118(10), 117(5), 116(9), 115(40), 113(6), 107(8), 106(9), 105(33), 104(23), 103(22), 102(16), 92(7), 91(37), 89(7), 79(6), 78(7), 77(52), 76(16), 65(19), 63(14), 55(13), 51(19), 45(19), 44(16), 43(100), 42(40)

<i>Окончание таблицы 1</i>		
1	2	3
9	3-Бензил-5-этил-2-метил-6-фенил-4-[2-фенилэтинил]-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат	M^+ 479(2), 406(22), 388(13), 376(19), 344(6), 316(3), 298(11), 270(4), 241(5), 213(4), 212(3), 196(3), 167(3), 127(3), 117(5), 115(9), 107(3), 105(23), 92(5), 91(100), 89(6), 79(8), 77(21), 65(14), 62(7), 51(9), 44(5), 43(7), 42(5)
10	5-Бензил-3-этил-2-метил-6-фенил-4-[2-фенилэтинил]-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат	M^+ 479(1), 406(3), 388(6), 376(9), 344(12), 298(9), 196(4), 167(3), 165(3), 115(6), 105(25), 102(3), 9297), 91(100), 89(3), 77(20), 65(18), 63(4), 62(4), 51(7), 43(5), 42(4)
11	5-бензил-3-этил-2-метил -4-[2-(4-нитрофенил)этинил] -6-фенил -1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат	M^+ 524(2), 451(4), 433(3), 390(4), 389(25), 377(3), 376(16), 343(7), 321(4), 290(6), 288(4), 277(6), 259(8), 215(7), 213(3), 196(3), 169(3), 168(4), 167(6), 166(29), 165(3), 154(5), 138(14), 127(3), 120(3), 11595), 105(6), 104(4), 102(3), 92(10), 91(100), 89(3), 77(9), 76(4), 75(3), 67(4), 65(15), 63(4), 61(6), 55(3), 51(5), 50(3), 45(8), 44(3), 43(47), 42(10)

Стабильность молекулярных ионов (W_{MI}) соединений (1-11) и интенсивность характеристических фрагментных ионов от полного ионного тока представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Стабильность молекулярных ионов к электронной ионизации (W_{MI}) и интенсивность характеристических фрагментных ионов от полного ионного тока

№ п.п.	W_{MI} %	m/z ($J_{пит.}$ %) F ₁ - F ₇						
		F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇
1	0,7	329(9,6)	284(10,1)	268(4,8)	224(7)	254(1,5)	—	—
2	0,4	377(0,5)	347(2,6)	334(0,7)	297(24,3)	254(5,8)	208(13)	—
3	3,5	255(3,2)/ 195(1,2)	239(0,8)	179(4)	207(8)	161(2,4)	77(4,5)/ 51(4,4)	43(8,1)
4	11,2	308(2)/ 248(0,5)	292(1)	264(0,7)	196(33,8)	204(2,3)	127(6,7)	—
5	7,6	318(2)/ 258(2,5)	302(3,6)	274(3,7)	196(33,8)	214(9,8)	138(2,3)	137(1, 8)
6	10,8	336(3,6)	320(2)	292(1,6)	196(40)	316(3,6)	156(8,4)	—
7	2,3	422(2,6)	406(0,8)	378(11,3)/ 332(7,2)	348(9,1)	320(0,9)	292(1,3)	77(2)
8	0,7	433(1,2)	417(0,5)	389(5,5)/ 343(3)	359(4,8)	331(0,9)	303(1)/ 257(1,8)	43(6)
9	0,5	406(5,2)	388(3)	344(1,4)	376(4,5)	298(2,6)	91(23,5)	77(5)
10	0,3	406(0,95)	388(2)	344(3,8)	376(2,85)	298(2,85)	91(31,7)	77(6,3)
11	0,4	389(4,6)	343(1,3)	451(0,7)	376(3)	166(5,4)	91(18,5)	43(8,7)

Отличительной особенностью масс-спектра нифедипина (1) является малая интенсивность МИ (M^+ 346, $I_{отн.}$ = 6%).

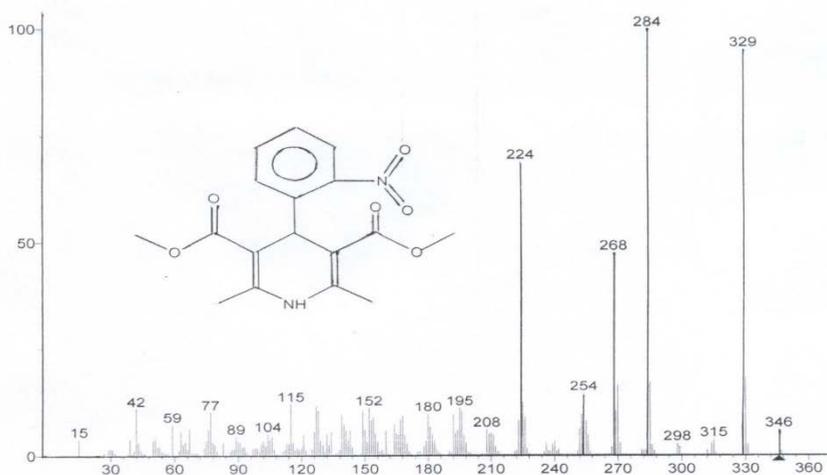


Рисунок 1 – Масс-спектр нифедипина (1)

Доминирующими процессами фрагментации являются выброс ОН группы, ведущий ко второму по интенсивности пику (m/z 329) и последовательное элиминирование CH_3OH (m/z 314) и CH_2O (m/z 284), которое приводит к максимальному пику иона $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{O}]^+$ с m/z 284. При элиминировании нитрофенила образуется интенсивный фрагментный ион F_4 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]^+$) с m/z 224 [2,3].

В случае амлодипина (2) пик МИ (M^+ 408) в масс-спектре очень мал, а максимальный пик отвечает иону $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$ (F_4 , m/z 297).

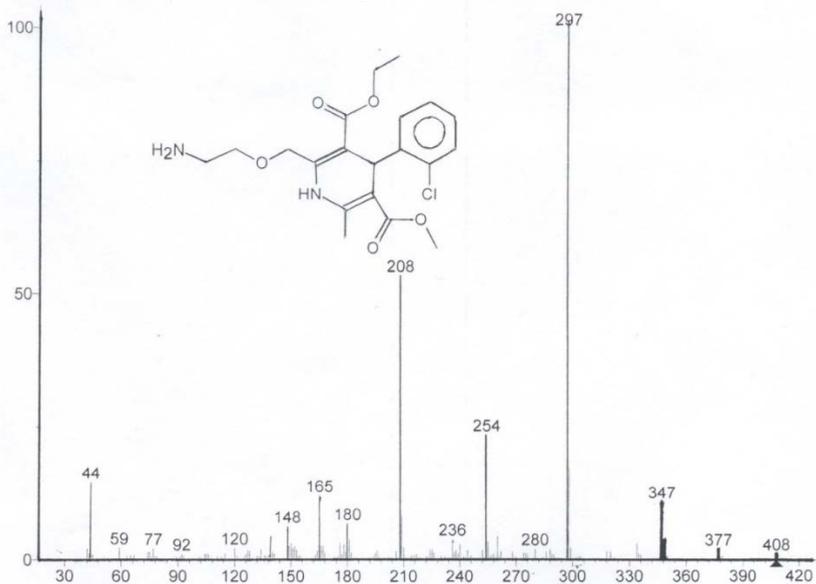


Рисунок 2 – Масс-спектр амлодипина (3-этил-5-метил-2-[(2-аминоэтокси)метил-4-(2-хлорфенил)-6-метил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат] (2)

В масс-спектре 5-циано-6-этокси-2-метил-4-фенил-1,4-дигидро-3-пиридинкарбоксилевой кислоты (3) наблюдаются интенсивные пики МИ (M^+ 284), $[M-C_2H_5]^+$ с m/z 255, (F_1), $[M-C_6H_5]^+$ (F_4 , m/z 207), $[M-OC_2H_5-CH_3COOH]^+$ (F_3 , m/z 179) и $[O=C=NH]^+$ с m/z 43 (F_3). Второй по интенсивности характеристичный ион F_4 с m/z 207 проявляется при выбросе фенильного радикала из МИ (3), аналогично эфирам 1,2 из положения C^4 . В масс-спектре диметил-(4-нафталинил-1)-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилата (4) стабильный МИ (M^+ 323) выбрасывает нафталинил из положения C^4 с образованием самого максимального пика $[M-C_{10}H_7]^+$ (F_4) с m/z 196, аналогично производным 1-3. Следует отметить, что ион F_4 с m/z 196 проявляется с максимальной интенсивностью и в масс-спектрах диметил-4-(2,4-диметоксифенил)-4-диметил-4-(6-хлорбензо[1,3]-диоксолил-5)-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилатов (5,6) при отщеплении диметоксифенила (в случае 5) и хлорбензо[1,3]диоксолила (в случае 6) и МИ (4-6).

Основные первичные процессы фрагментации эфира (7) протекают с расщеплением O-C связи (т.е. O-C₂H₅ или C(O)-O) с образованием ионов $[M-C_2H_5]^+$ (F_1 , m/z 422) и $[M-OC_2H_5]^+$ (F_2 , m/z 406). Затем нестабильный ион F_2 (m/z 406) отщепляет молекулу CO с образованием иона $[M-OC_2H_5-CO]^+$ в виде самого максимального пика с m/z 378 (F_3). Ион $[M-OC_2H_5-CO]^+$ может элиминироваться непосредственно из МИ (7). Второй по интенсивности пик в масс-спектре соединения 7 при m/z 348 принадлежит иону F_4 ($[M-C_6H_5C_2H_2]^+$), который образуется при выбросе заместителя из положения C^4 , аналогично соединениям 1-6.

В случае дикарбоксилата (8) все первичные фрагментные ионы F_1 (m/z 433), F_2 (m/z 417), F_3 (m/z 389) и F_4 (m/z 359) идентичны первичным ионам дикарбоксилата 7 (M^+ 451).

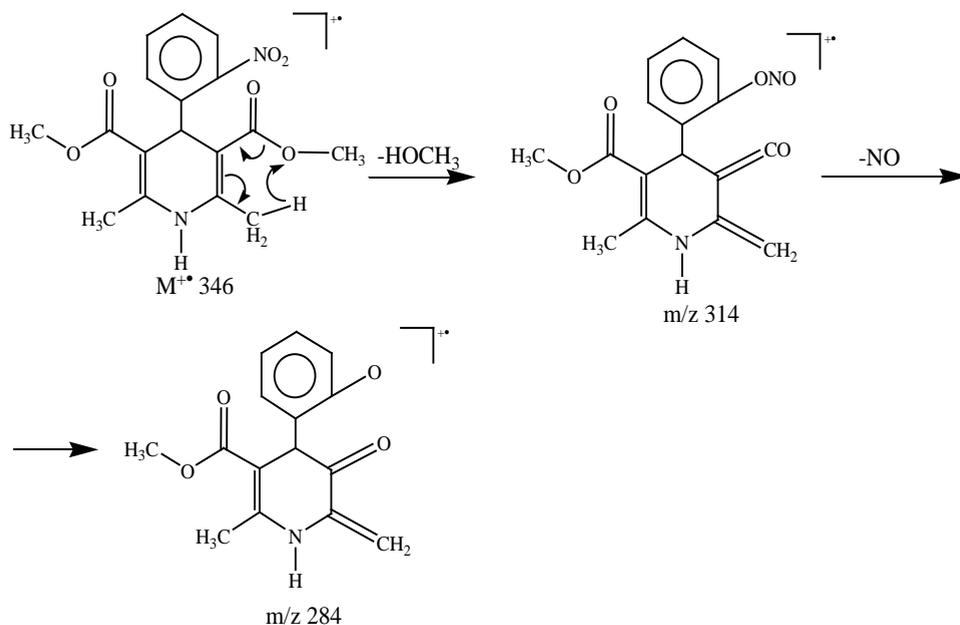
Изомерные 1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилаты (9,10) имеют одинаковые масс-спектры (табл. 1, 2), содержащие в основном три значительных пика с m/z : 406, 388, 376 и один максимальный пик с m/z 91, и два заметный МИ (M^+ 479).

Введение электроноакцепторной NO₂-группы в 2-фенилэтенильной части 1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилата (10) приводит к образованию интенсивного пика иона $[M-C_2H_2C_6H_4NO_2]^+$ с m/z 376 (F_4). Следует отметить, что, обладая сильными электроноакцепторными свойствами, нитрогруппа не обеспечивает стабилизацию заряда.

Диметил-4-(2-нитрофенил)-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат(нифедипин) (1). В масс-спектре имеются незначительный пик МИ (M^+ 346) (6%) и интенсивные пики ионов $[M-OH]^+$, (m/z 329, F_1), $[M-CH_3OH-NO]^+$ (m/z 284, F_2), $[M-CH_3OH-NO_2]^+$ (m/z 268, F_3) и $[M-C_6H_4-NO_2]^+$ (m/z 224, F_4).

Легкий выброс радикала OH из МИ (1) является основным характеристичным процессом фрагментации и образования иона F_1 ($[M-OH]^+$, m/z 329). В масс-спектре нифедипина (1) также присутствуют пики ионов с незначительной интенсивностью $[M-OCH_3]^+$ (m/z 315), $[M-NOCH_3]^+$ (m/z 314) и

$[M-OH-OCH_3]^+$ (m/z 288) (таблица 1). Максимальным по интенсивности является пик иона $[M-CH_3OH-NO]^+$ (m/z 284), образующийся одновременно по механизму миграции атома водорода через шестичленное переходное состояние (перегруппировка Мак-Лафферти) и скелетной перегруппировки M^+ в нитритную форму по следующей схеме:



Также в масс-спектре нифедипина (1) наблюдаются следующие пики с заметной интенсивностью m/z : 254, 208, 195, 180, 152, 115, 77, 59, 42 (таблица 1).

3-этил-5метил-2-[(2-аминоэтокси)метил-4-(2-хлорфенил)-6-метил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (2)]. В масс-спектре присутствуют минимальный пик МИ (M^+ 408) и максимальный пик иона $[M-C_6H_4Cl]^+$ ($F_4, m/z$ 297). Другие наиболее интенсивные пики обусловлены ионами: $[M-OCH_3-CH_2NH_2]^+$ ($F_2, m/z$ 347), $[M-C_6H_4Cl-CH_2=CHNH_2]^+$ ($F_5, m/z$ 254), $[M-C_6H_4Cl-CH_2=CHNH_2-C_2H_5OH]^+$ ($F_6, m/z$ 208).

Последовательный выброс C_6H_4Cl , $CH_2=CHNH_2$ и C_2H_5OH из МИ является наиболее заметным направлением фрагментации молекулы амлодипина (2). Второе важное направление реакции распада МИ (2) заключается в α -разрыве, т.е. в элиминировании заместителя от α -C-атома в МИ (M^+ 408) с образованием аммониевых ионов $[M-CH_2O(CH_2)_2NH_2]^+$ с m/z 334 (F_3). Третий путь распада вызван последовательными выбросами радикалов OCH_3 и CH_2NH_2 из МИ (2) с образованием заметных ионов F_1 (m/z 377) и F_2 (m/z 347), пики которых в масс-спектре едва заметны (таблица 1).

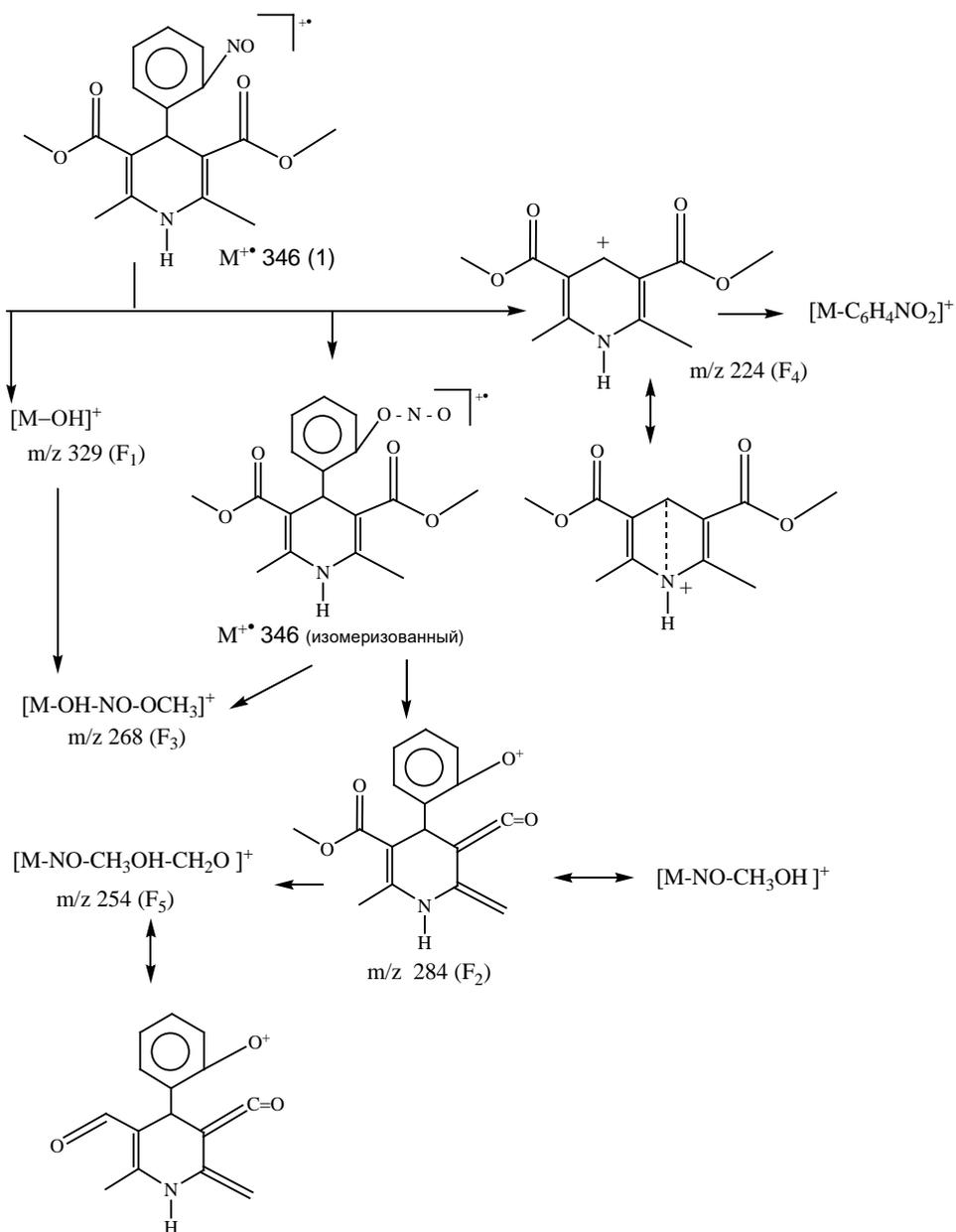


Схема 1 – Фрагментация МИ нифедипина (1)

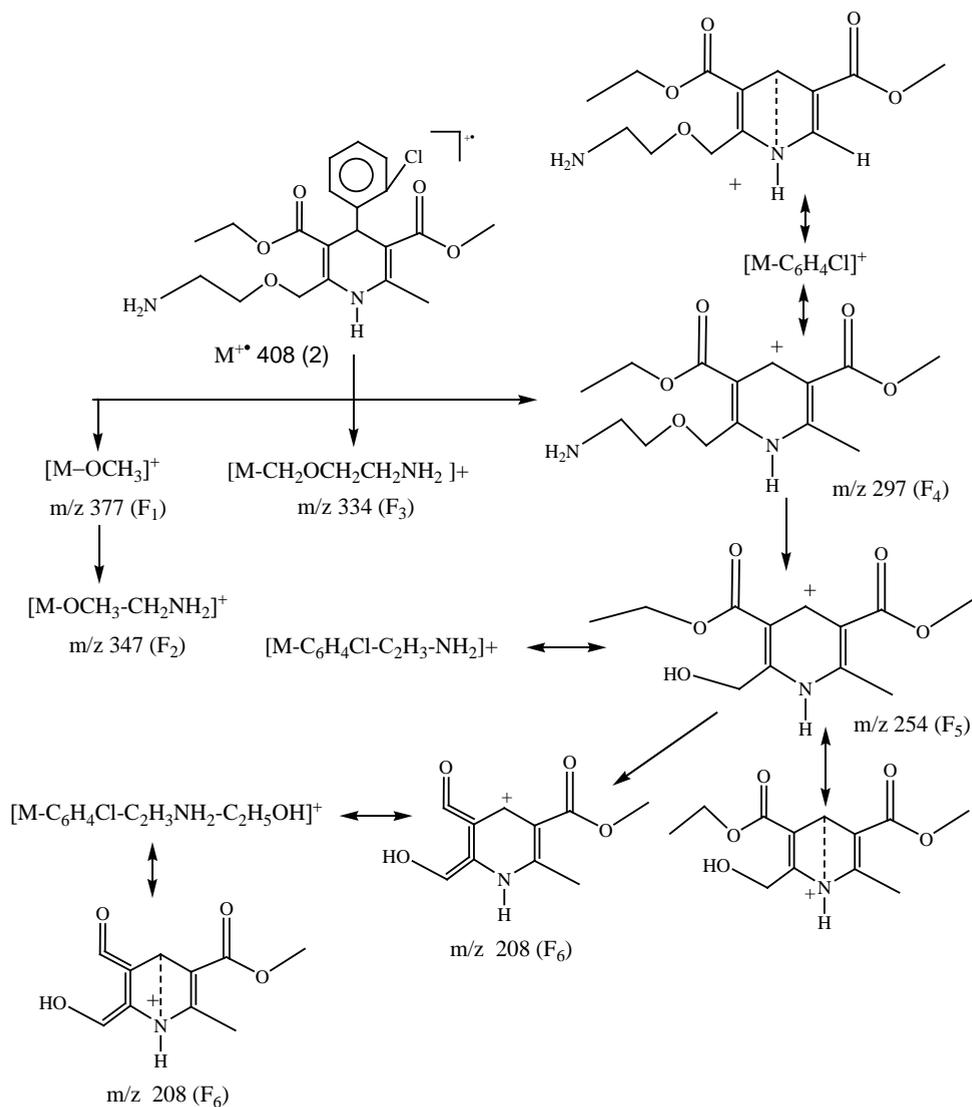


Схема 2 – Фрагментация МИ амлодипина (2)

Нужно отметить, что хлор существует в виде двух стабильных изотопов, распространенных в природе в соотношении $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} \approx 3:1$. Следовательно, все ионы, в том числе МИ (2), содержащие наряду с обычными элементами (С, Н, О, N) атом Cl, проявляются в масс-спектре в виде двух пиков, различающихся на две массовые единицы в соотношении $\sim 3:1$ ($M^{+\bullet} 408, 410; 377, 379; 347, 349; 334, 336$).

5-циано-6-этокси-2-метил-4-фенил-1,4-дигидро-3-пиридинкарбоксилловая кислота (3). В масс-спектре соединения (3) доминирует интенсивный пик МИ (3), образующийся за счет выброса p -электронов атома азота ($M^{+\cdot}$ 284).

Основным процессом реакции распада является выброс фенильного радикала из положения C^4 стабильного МИ ($M^{+\cdot}$ 284, $W_{MI}=3,5\%$) с образованием иона F_4 с m/z 207, пик которого является вторым по интенсивности (таблицы 1, 2).

Наиболее важным первичным процессом фрагментации является элиминирование $-C_2H_5$ (F_1 , m/z 255), $-OC_2H_5$ (F_2 , m/z 239) и $-C_6H_5$ (F_4 , m/z 207). Самый максимальный пик в масс-спектре соединения (3) соответствует иону $O=C=N^+H$ с m/z 43. Далее интенсивный ион F_1 (m/z 255) принадлежит циклическому аммониевому иону (схема 3) и ион F_2 (m/z 239) способен легко выбрасывать молекулу CH_3COOH , при этом самый максимальный ион F_4 (m/z 207) теряет молекулу $HCOOH$ по следующей схеме:

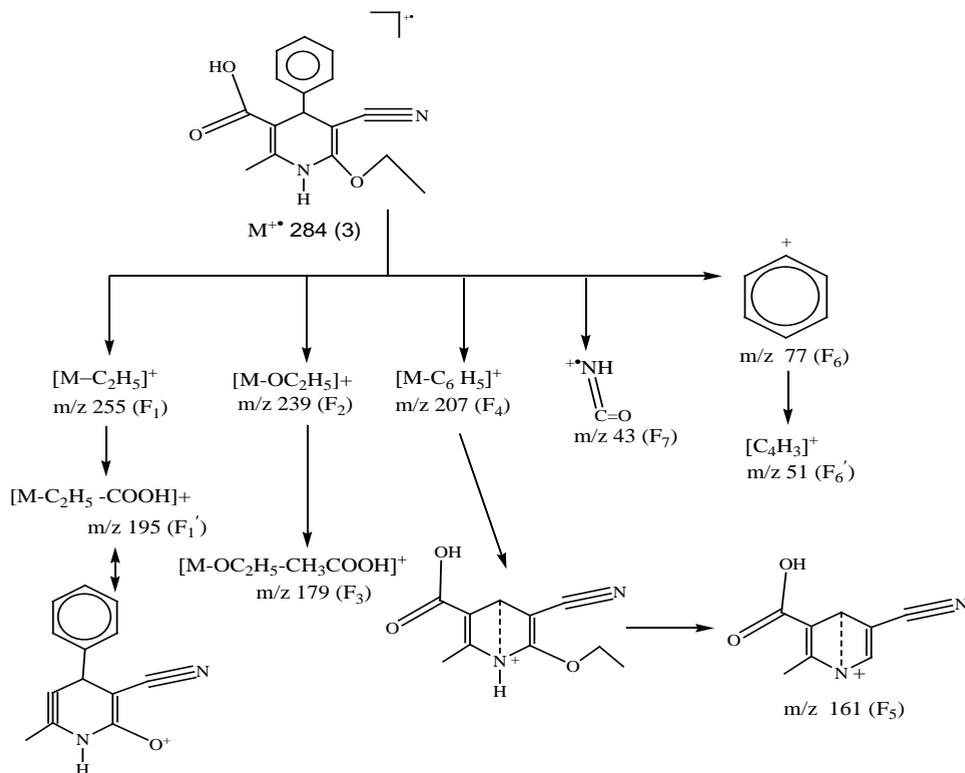


Схема 3 – Фрагментация МИ

5-циано-6-этокси-2-метил-4-фенил-1,4-дигидро-3-пиридинкарбоксилловой кислоты (3)

Диметил-4-(нафталинил-1)-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (4). В масс-спектре соединения (4) наблюдаются аналогичные направления фрагментации, в ходе которой самый стабильный МИ ($M^{+\cdot}$ 323) образует мало

интенсивных пиков характеристических ионов. Самый максимальный пик с m/z 196 (F_4), соответствующий иону $[M-C_{10}H_7]^+$ (F_4 , схема 4) проявляется при выбросе радикала нафталинила. В области высших массовых чисел наблюдаются два заметных пиков с m/z 308, 292, которые отвечают ионам $[M-CH_3]^+$ (F_1) и $[M-C(O)OCH_3]^+$ (F_2), соответственно. В области низких массовых чисел имеется один интенсивный пик иона нафталинила ($[C_{10}H_7]^+$, F_6) с m/z 127.

Диметил-4-(2,4-диметоксифенил)-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (5). В масс-спектре соединения (5) фрагментация стабильного МИ (5) ($M^+ 333$, $W_{MI}=7,6\%$) начинается с выброса метильного радикала (F_1 , m/z 318), после которого отщепляются группы OCH_3 (F_2 , m/z 302) и CH_3OH (F_3 , m/z 301).

Вслед за выбросами CH_3 и OCH_3 групп отщепляются $HC(O)OCH_3$ (F_1 , m/z 258) и CO (F_2 , m/z 274). Максимальную интенсивность имеет пик иона F_4 с m/z 196, аналогично масс-спектру соединения (4), при разрыве связи C-C между дигидропиридиновой и диметоксифенильной части молекулы (5). Заряд может сохраняться и на диметоксифенильном фрагменте (F_7 , m/z 127).

Следует отметить, что рядом с пиком с m/z 137 (F_7) в масс-спектре наблюдается значительный пик с m/z 138, который отвечает, по-видимому катион-радикалу диметоксифенила (F_6). Далее в масс-спектре наблюдаются заметные пики с m/z 107, 77, фрагменты распада иона F_6 с m/z 138. Достаточно высокую интенсивность имеет пик с m/z 214. Ион F_5 с m/z 214 образуется из фрагментного иона F_2 (m/z 274) с элиминированием $HC(O)OCH_3$ (схема 4).

Диметил-4 (6-хлорбензо [1.3] диоксолил-5) -1,4-дигидро -3,5-пиридиндикарбоксилат (6). Замена диметоксифенила в структуре молекулы диметил-4-(2,4-диметоксифенил)-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (5) на хлорбензо [1.3] диоксолилу приводят к образованию диметил-4 (6-хлорбензо [1.3] диоксолил-5)-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (6), что существенно меняет картину масс-спектра. В масс-спектре 6 имеется значительный пик МИ ($M^+ 351$, таблицы 1, 2). Максимальную интенсивность имеют пики ионов F_4 с m/z 196, аналогично эфирам 4,5, образующийся за счет выброса хлорбензо [1.3] диоксолила из МИ (6). Основными направлениями фрагментации МИ ($M^+ 351$) являются элиминирования CH_3 ($[M-CH_3]^+$, m/z 196, F_1), OCH_3 ($[M-OCH_3]^+$, m/z 320, F_2) и Cl ($[M-Cl]^+$, m/z 316, F_5).

Последующее элиминирование CO из фрагментного иона F_2 (m/z 320) приводит к образованию иона F_3 с m/z 292 (таблицы 1, 2; схема 4). В области средних массовых чисел масс-спектра имеются пики ионов F_6 с m/z 156, 158. Для этого иона F_6 можно предложить структуру 6-хлорбензо [1.3] диоксола.

Дублет пиков: $M^+ 361, 363$; $F_1, 336, 338$; $F_2, 320, 322$; $F_3, 292, 294$; $F_6, 156, 158$ с соотношением пиков ионов 3:1 однозначно указывает на присутствие одного хлора в молекуле.

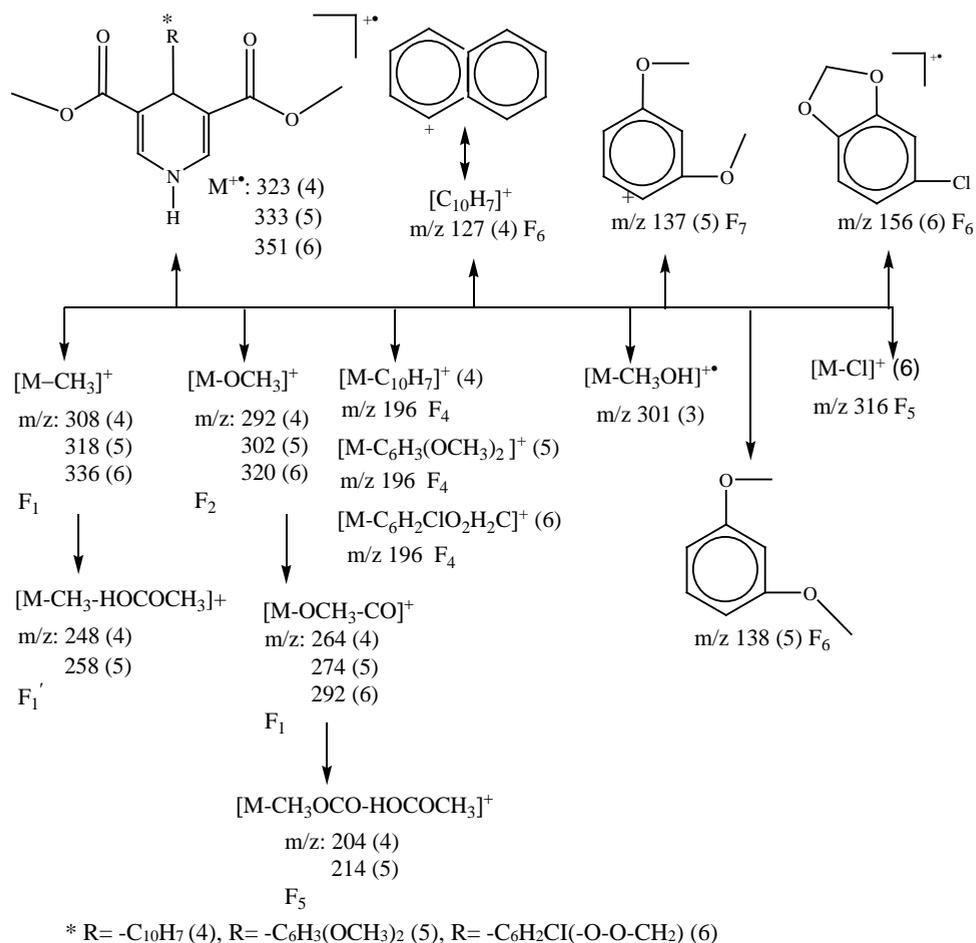
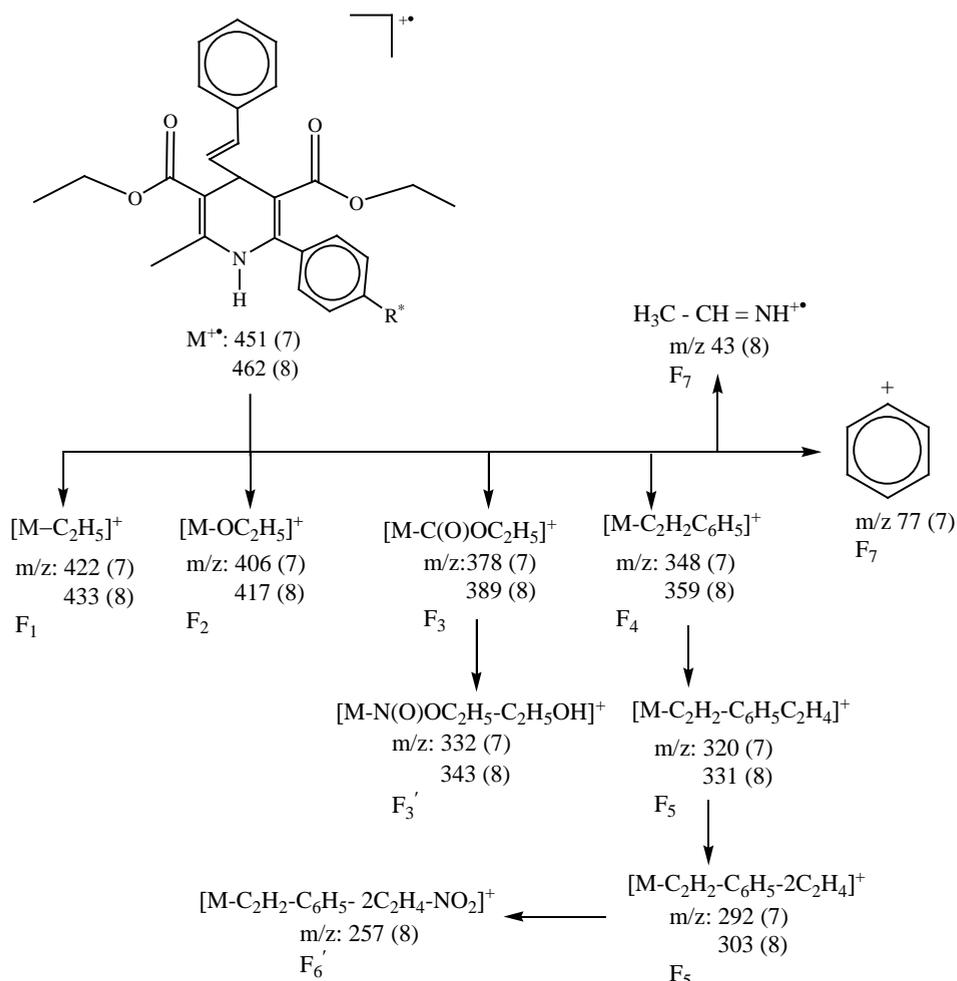


Схема 4 – Фрагментация МИ соединений 4-6

Диэтил-2-метил-6 (4-хлорфенил)-(2-метил)-4-(2-фенилэтиленил)-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (7). В масс-спектре пик МИ ($M^+ \cdot 451$) значительный ($I_{\text{отн}}=12\%$). Самый максимальный пик с m/z 378 отвечает характеристичному иону $[M-C(O)OC_2H_5]^+$ ($I_{\text{отн}}=100\%$, таблицы 1, 2; схема 5).

МИ ($M^+ \cdot 451$) распадающийся несколькими путями, которые могут быть легко интерпретированы. Первый путь выброс C_2H_5 и образование интенсивного иона $[M-C_2H_5]^+$ с m/z 422 (F_1 , схема 5). Второй путь фрагментации связан с отщеплением этокси группы (OC_2H_5) из МИ (7) с образованием $[M-OC_2H_5]^+$ с m/z 406 (таблица. 1,2) заметной интенсивности (F_2), образование этого иона (F_2) возможно еще из фрагмента F_1 при потере O.

Доминирующим путем реакции распада МИ является элиминирование $C(O)OC_2H_5$ с образованием иона $[M-C(O)OC_2H_5]^+$ с m/z 378 (F_3), пик которого в масс-спектре самый максимальный.



* R = -Cl (7), R = -NO₂ (8)

Схема 5 – Фрагментация МИ соединений 7,8

Другое важное направление распада МИ ($M^{\bullet+}$ 451) заключается в разрыве связи C-C между дигидропиридиндикарбоксилатом и этилбензолом с локализацией заряда на дигидропиридиндикарбоксилатном фрагменте F₄ с m/z 348. Этот процесс характерен для всех 1,4-дигидропиридиндикарбоксилатов (1-11), содержащие в положении C⁴ заместитель фенил. Затем ион $[M - C(O)OC_2H_5]^+$ (F₃, m/z 378) легко теряет молекулу C₂H₅OH, за счет «орто эффекта» (схема 5) с образованием интенсивного иона F₅ с m/z 332.

Диэтил-2-метил-6-(4-нитрофенил)-4-(2-фенилэтинил)-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (8). Масс-спектр соединения (8) в области высших массовых чисел практически идентичен спектру соединения (8). Данным

спектрам свойственны очень интенсивные пики ионов $[M-C(O)OC_2H_5]^+(F_3)$, $[M-C_2H_2C_6H_5]^+(F_4)$ и $[M-C(O)OC_2H_5-C_2H_5OH]^+(F_5)$ (таблица 2). Заметной интенсивностью обладают пики ионов $[M-C_2H_5]^+(F_1)$, $[M-OC_2H_5]^+(F_2)$ и M^+ . Следует отметить, что для соединения (8) характерно образование иона $[M-C_2H_2C_6H_5]^+$ с m/z 359 (F_4), пик которого является вторым по интенсивности (таблицы 1, 2). Этот характерный процесс является практически единственным для всех изученных соединений 1-11, так как всем им свойственно элиминирование заместителя положения C^4 МИ.

Далее из иона F_3 (m/z 389) последовательно элиминируется этанол (F_3 , m/z 343), затем этен (F_5 , m/z 315). В результате последовательного элиминирования двух молекул этена и NO_2 из иона F_4 (m/z 359) образуются фрагментные ионы: $[M-C_2H_2C_6H_5-C_2H_4]^+$ (m/z 331), $[M-C_2H_2C_6H_5-2C_2H_4]^+$ (m/z 303) и $[M-C_2H_2C_6H_5-2C_2H_4-NO_2]^+$ с m/z 257 (F_4').

В отличие от производного (7) в масс-спектре соединения (8) в области низких массовых чисел имеются интенсивные пики с m/z 115, 105, 91, 71 и пик максимальной интенсивности с m/z 43 (схема 5).

3-Бензил-5-этил-, 5-бензил-3-этил-2-метил-6-фенил-4-(2-фенилэтенил)-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (9,10). Изомерные 1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилаты (9,10) имеют близкие масс-спектры, содержащие в основном три значительных пиков с m/z 406, 388, 376 и один максимальный пик с m/z 91 (таблицы 1, 2; схема 6).

Молекулярные ионы (M^+ 479) едва заметные, а также заметную интенсивность в масс-спектрах этих эфиров (9,10) имеют пики ионов $[M-C_6H_5CH_2OC(O)]^+$ с m/z 344 (F_3) и $[M-C(O)OC_2H_5-C_6H_5CH_2OH]^+$ с m/z 298 (F_5). Основной распад малостабильного МИ (9,10) связан с элиминированием $-C(O)-OC_2H_5$, образующийся при этом ион F_1 (m/z 406), далее выбрасывает молекулу $C_6H_5CH_2OH$ (F_5 , m/z 298).

Остальные направления фрагментации обусловлены образованием ионов $[M-C_2H_7]^+$ (m/z 388, F_2), $[M-C_2H_2C_6H_5]^+$ (m/z 376, F_4), $[M-C(O)OCH_2C_6H_5]^+$ (m/z 344, F_3). Максимальную интенсивность в масс-спектрах этих эфиров (9,10) имеют пики ионов тропилия F_6 $[M-C_7H_7]^+$ с m/z 91 (схема 6).

Следует отметить, что в масс-спектре в области низких массовых чисел имеются характерные для ароматических соединений значительные пики ионов $[C_6H_5]^+$ (m/z 77), $[C_5H_5]^+$ (m/z 65) и $[C_4H_3]^+$ (m/z 51).

В отличие от соединения 9 интенсивности пиков характеристических ионов F_1-F_4 (m/z : 406, 388, 376, 344) в масс-спектре 10 наблюдаются в меньшей степени (таблицы 1, 2). Таким образом, имеется ряд различий по интенсивности пиков основных ионов соединений (9,10), которые можно использовать в структурно-аналитических целях.

5-Бензил-3-этил-2-метил-4-[2-(4-нитрофенил)этенил]-6-фенил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилат (11). Введение нитрогруппы (NO_2) в состав заместителя этенилфенила в молекуле эфира (10) не вносит неожиданных изменений в картину масс-спектра соединения (11). Как и в случае соединения (10), наиболее важным первичным процессом фрагментации,

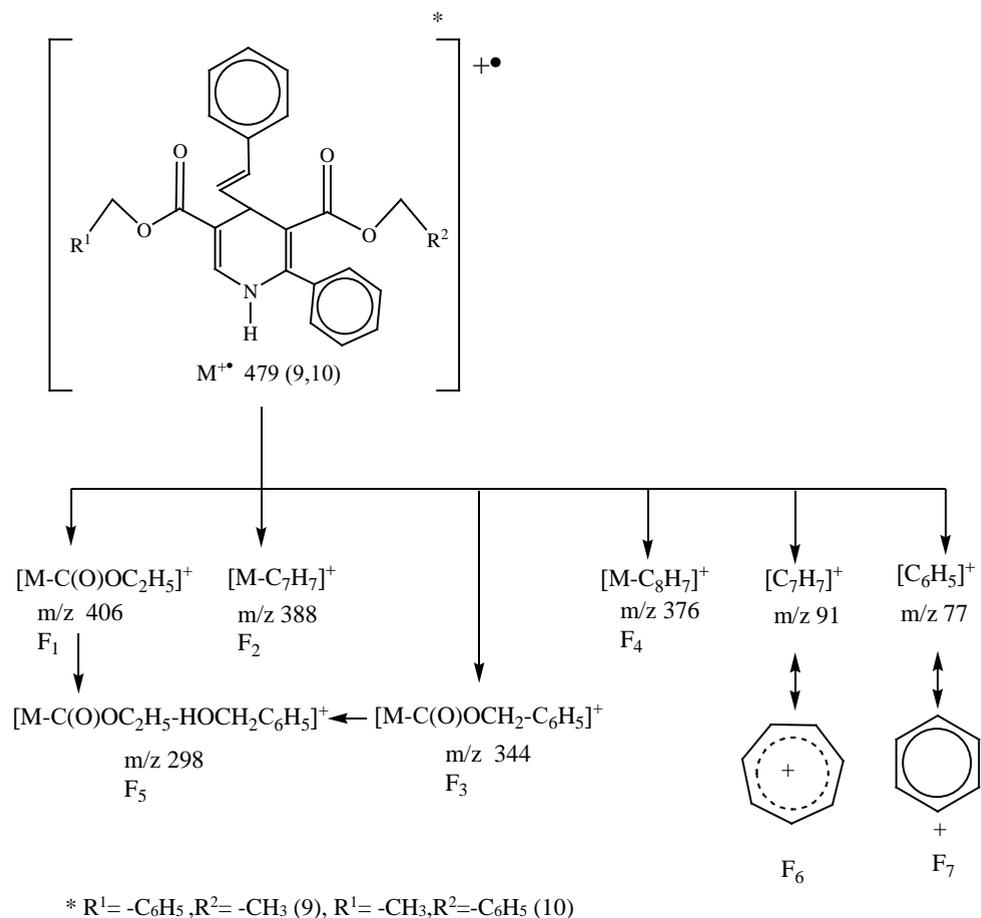


Схема 6 – Фрагментация МИ соединений 9,10

протекающим под действием электронной ионизации (ЭИ) в молекуле 11, является отщепление группы $-C(O)OCH_2C_6H_5$. Этот процесс приводит к фрагменту F_3 с m/z 389. Вторым направлением фрагментации является элиминирование $-CH=CHC_6H_4NO_2$ из положения C^4 , приводящее к образованию характеристического иона F_4 с m/z 376. Заметную интенсивность имеют пики ионов F_2 (m/z 343), обусловленные выбросом молекулы этанола из основного иона F_1 (m/z 389).

Специфической особенностью фрагментации МИ (11) является образование иона F_5 с m/z 166, пик которого имеет среднюю интенсивность ($\approx 29\%$). Разрыв сложноэфирной связи с локализацией заряда на бензольном фрагменте является доминирующим путем распада МИ (11). Пик бензольного катиона F_6 является самым максимальным (схема 7, табл. 1,2).

В области высоких массовых чисел имеются незначительные пики с m/z : 479, 451, 433. Несмотря на низкую интенсивность пиков, их можно исполь-

зовать для установления строения соединения (11). Первый из них обусловлен ионами $[M-OC_2H_5]^+$ (m/z 479), а второй вызван ионами $[M-C(O)OC_2H_5]^+$ (F_3 , m/z 451) и наконец третий ионами $[M-C_7H_7]^+$ (F_2' , m/z 433).

Таким образом, анализ данных масс-спектров изученных соединений (1-11) показывает, что вероятность локализации положительного заряда на том или ином фрагменте зависит не от степени замещения рвущейся в данном процессе связи C-C, а от стабильности образующихся ионов. Наиболее характерной реакцией распада соединений 1-11 содержащих дигидропиридиндикарбоксилатовый фрагмент, является выброс заместителя из C^4 положения молекулы.

В масс-спектрах изученных соединений (1, 2, 9, 10, 11) пики МИ очень малы или практически отсутствуют, однако о их молекулярной массе и составе можно судить по ряду характеристических ионов $[M-OH]^+$, $[M-OCH_3]^+$ (1); $[M-OCH_3]^+$, $[M-OCH_3-CH_2NH_2]^+$ (2); $[M-C_2H_5]^+$, $[M-C(O)OC_2H_5]^+$, $[M-C_7H_7]^+$ (9,10); $[M-OC_2H_5]^+$, $[M-C(O)OC_2H_5]^+$ (11).

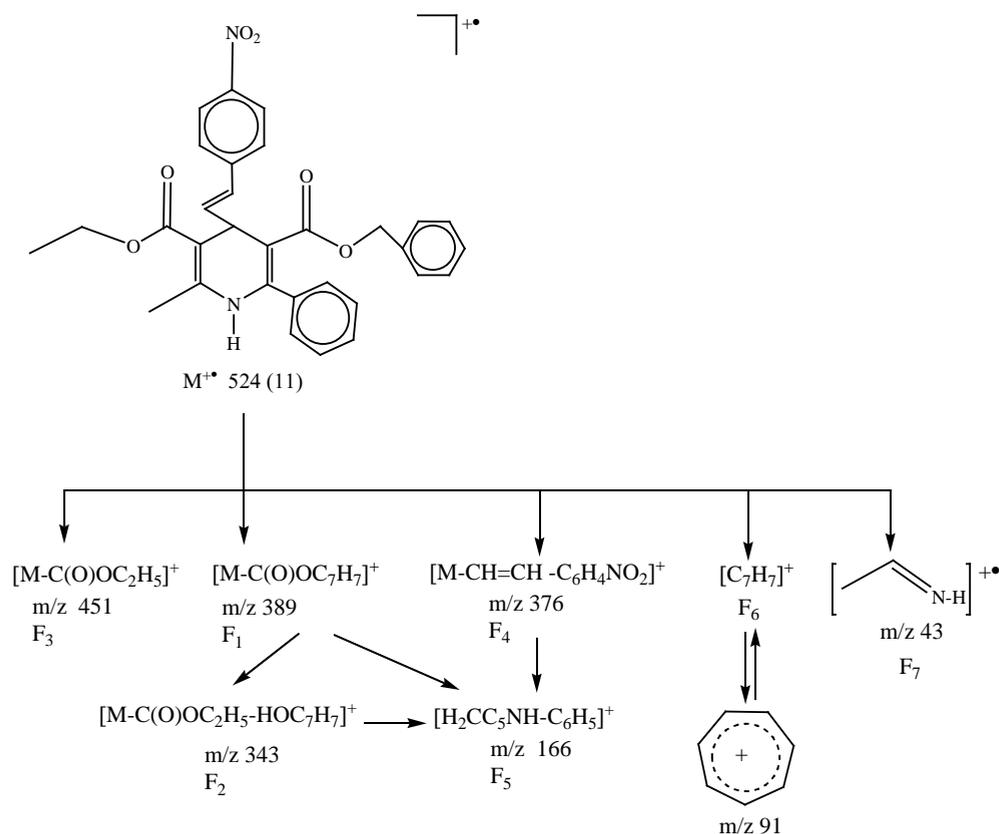


Схема 7 – Фрагментация МИ соединения 11

ЛИТЕРАТУРА

- [1] NIST MS Search v.2.2 – 2012.
[2] Wachowiak R., Strach B., Kopatka P. Analiza toksykologiczna wybranych pochodnych 1,4-dihydropirydyny w diagnostyce zatruc. Toxicological analysis of selected 1,4-dihydropyridine calcium channel blockers in the diagnosis of intoxications // Arch. Med. Sad. Krym. – 2005. – Vol. 55. – P. 47-54.
[3] Song S.M., Marriott P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometric analysis of drugs // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1058. – P. 223-232.

Резюме

*М. С. Мұқанова, Е. А. Түсіпқалиев, С. Ж. Жұмағалиев,
М. Н. Баимбетов, В. А. Әуезова*

КЕЙБІР ҚЫСЫМДЫ ТӨМЕНДЕТЕТІН ПРЕПАРАТТАР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ИОНДАР ФРАГМЕНТАЦИЯСЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ ЖӘНЕ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Дигидропиридинкарбоксилаттар туындыларының, сондай-ақ дәрілік препараттар диметил-1,4-дигидро-2,6-диметил-4-(2-нитрофенил)-3,5-пиридиндикарбоксилаттың (дәрілік препарат – нифедипин) және 3-этил-5-метил-2-[(2-аминоэтокси)метил]-4-(2-хлорфенил)-6-метил-1,4-дигидро-3,5-пиридиндикарбоксилаттың (дәрілік препарат – амлодипин) масс-спектрлерінің салыстырмалы талдаулары жүргізілді. Зерттелінген дигидропиридинкарбоксилаттардың молекулалық иондарының бөліну ерекшеліктері сипатталынған және көрсетілген.

Дигидропиридинкарбоксилаттар туындылары үшін масс-спектрометрдің электрондармен ионизациялау жағдайында пиридин сақинасының C⁴ орнынан молекуланың негізгі фрагментінің шығарылуы ортақ болып табылатыны анықталды.

Түйін сөздер: масс-спектр, фрагментация, молекулалық ион, электрондармен ионизациялау, катион-радикал, нифедипин, амлодипин.

Summary

*M. S. Mukanova, E. A. Tusipkaliev, S. Zh. Zhumagaliev,
M. N. Baimbetov, V. A. Auezova*

MASS SPECTRA AND PECULIARITIES OF THE FRAGMENTATION OF MOLECULAR IONS OF SOME HYPOTENSIVE DRUGS AND THEIR DERIVATIVES

A comparative analysis of the mass spectra of dihydropyridine carboxylates derivatives and drugs dimethyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-4-(2-nitrophenyl)-3,5-pyridinedicarboxylate (nifedipine) and 3-ethyl-5-methyl-2-[(2-aminoethoxy) methyl]-4-(2-chlorophenyl)-6-methyl-1,4-dihydro-3,5-pyridinedicarboxylate (amlodipine). The fragmentation features of the studied molecular ions of dihydropyridine carboxylates are characterized and presented. It was determined that the release of the substituent from the C⁴ position of the pyridine ring is common for dihydropyridine carboxylates derivatives under the conditions of electron ionization mass spectrometry.

Key words: mass spectrum, fragmentation, molecular ion, electron ionization, radical cation, nifedipine, amlodipine.

S. ZH. ZHUMAGALIEV, M. S. MUKANOVA,
I. N. ANUARBEKOVA, ZH. A. RAKHIMBEKOV

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan

MASS SPECTRA OF SOME MONOSUBSTITUTED 1,2-DIAMINOETHANE DERIVATIVES

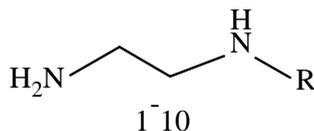
Abstract. The mass spectra of monosubstituted 1,2-diaminoethane derivatives are studied and compared. The characteristics of the fragmentation of molecular ions (MI) of 1,2-diaminoethane derivatives are shown and discussed. It was established that the direction of the decomposition reaction of MI depends on the nature of the substituents. It was revealed that under conditions of electrons ionization (EI), the α - cleavage with the localization of a positive charge on the nitrogen atom is the most important, which leads to the formation of stable ammonium ions.

Keywords: 1,2-diaminoethane, mass spectra, ammonium ions, molecular ion, electron ionization.

One of the most promising and rapidly developing areas of organic chemistry is the search for new surface-active substances (surfactants) based on ethylenediamine, mono- and diethanolamine [1-4].

In this regard, the synthesis of ethylenediamine, mono - and diethanolamine derivatives and the study of their properties under conditions of electrons ionization (EI) in mass spectrometry are very relevant.

In the present work, a comparative analysis of the mass spectra of some N-monosubstituted ethylenediamine derivatives (1-10) was carried out in order to identify the features of the basic regularity of molecular ion (MI) fragmentation in IE, depending on the nature of the substituents and allowing reliable mass spectrometric identification. We considered the mass spectra of alkyl, aryl, and trimethoxysilylpropyl-containing derivatives of 1,2-diaminoethane (1-10).



R - H (1); R - CH₃ (2); R - C₂H₅ (3); R - C₃H₇ (4); R - CH(CH₃)₂ (5);
R - CH₂ - CH₂ - NH₂ (6); R - CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ (7); R - C₆H₅ (8);
R - CH₂C₆H₅ (9); R - C₃H₆Si(OCH₃)₃ (10);

The amino group has stronger electron-donor properties compared to hydroxyl. The positive mesomeric effect of the nitrogen atom is larger, and the negative inductive effect is smaller than that of the oxygen atom. Therefore, fragmentation processes initiated by the radical center are more characteristic for amines.

In the electron-unexcited state, the charge and the unpaired electron are localized on the nitrogen atom. It should be noted that the intensity of the MI peaks is very low due to the ease of fragmentation processes.

In the case of the absence of the MI peak in mass spectra, the “nitrogen rule” (if the compound contains an even number of nitrogen atoms, its molecular weight is even) [5] allows to accurately set the substances belonging to the class of amines.

The full electrons ionization mass spectra of considered monosubstituted derivatives of 1,2-diaminoethane (1-10) are given in the table 1.

Table 1 – Mass spectra of monosubstituted alkyl- and aryl derivatives of 1,2-diaminoethane

No.	Name of compound	Mass spectrum, m/z (I_{relative} , %)
1	1,2-diaminoethane	M^{+} 60 (7), 59 (6,5), 44 (4), 43 (15), 42 (12,5), 41 (5), 40 (2,5), 31 (3), 30 (100), 29 (3), 28 (19,5), 27 (3).
2	N-Methylethan-1,2-diamine	M^{+} 74 (5,5), 45 (5), 44 (100), 43 (6), 42 (11), 41 (3), 30 (19), 29 (2), 28 (10,5), 27 (3), 15 (3,5).
3	N-Ethylethan-1,2-diamine	M^{+} 88 (3), 59 (4,5), 58 (100), 56 (3), 44 (13), 43 (3), 42 (6), 41 (2), 30 (79), 29 (8), 28 (9), 15 (2,5).
4	N-Propylethan-1,2-diamine	M^{+} 102 (2,5), 73 (8,5), 72 (100), 70 (2), 58 (3), 56 (4,5), 44 (39,5), 43 (27), 42 (12), 41 (17), 39 (3,5), 30 (83), 28 (13), 27 (7), 18 (2,5).
5	N-Isopropylethan-1,2-diamine	M^{+} 102 (0,5), 73 (3), 72 (57), 70 (3), 58 (10), 56 (2,5), 44 (24), 43 (15), 42 (7), 41 (9), 39 (2,5), 30 (100), 28 (7,5), 27 (5,5), 15 (2).
6	N-(2-Aminoethyl)ethane-1,2-diamine	M^{+} 103 (0,3), 74 (4), 73 (64), 57 (2), 56 (10,5), 45 (3,5), 44 (100), 43 (8), 42 (12), 41 (3), 30 (20), 29 (2), 28 (7,5), 27 (2), 18 (3).
7	N,N-Bis(aminoethyl)ethane-1,2-diamine	M^{+} 146 (ab.), 142 (7), 125 (2), 116 (10,5), 112 (2), 100 (2,5), 99 (20), 98 (9,5), 97 (8), 87 (4), 86 (3), 85 (6), 84 (2), 83 (2), 74 (3), 73 (41), 71 (3), 70 (13), 69 (2), 68 (2), 61 (6), 58 (9), 57 (6), 56 (27), 55 (3), 54 (2), 45 (4), 44 (100), 43 (9), 42 (16,5), 41 (4), 30 (26,5), 29 (5,5), 28 (12), 27 (3), 18 (3).
8	N-Phenylethan-1,2-diamine	M^{+} 136 (15), 107 (20), 106 (100), 104 (4), 79 (14,5), 78 (6), 77 (26), 65 (3), 52 (3), 51 (13,5), 50 (4), 42 (2), 39 (4,5), 30 (20), 28 (7), 27 (2,5).
9	N-Benzylethan-1,2-diamine	M^{+} 150 (1), 121 (5), 120 (44), 118 (2,5), 106 (6), 29 (9), 91 (100), 89 (2), 77 (2), 65 (8,5), 63 (2), 51 (2,5), 44 (3), 42 (2), 39 (3), 30 (11,5), 28 (3,5).
10	N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethane-1,2-diamine	M^{+} 222 (ab.), 193 (4), 192 (27,5), 162 (5), 161 (12,5), 160 (100), 159 (2), 148 (3), 132 (2), 131 (4,5), 130 (30,5), 121 (15,5), 118 (3), 91 (15), 90 (2), 73 (8), 61 (5), 59 (6,5), 44 (19), 43 (5,5), 42 (3), 41 (3), 32 (20), 31 (28,5), 30 (11), 29 (13), 28 (6), 18 (3), 15 (6).

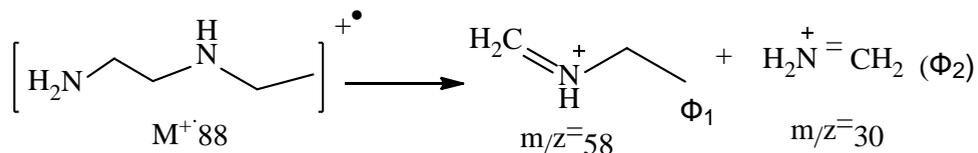
The stability of MI (W_{MI}) to EI, as well as the intensity of the main characteristic fragment ions (F_1 - F_5) from the total ion current and the retention index (i_u) are given in the table 2.

Table 2 – Stability of molecular ions (W_{MI}) and characteristic fragment ions (F_1 - F_5) from the total ion current during electrons ionization (EI) of some monosubstituted alkyl- and aryl derivatives of 1,2-diaminoethane (1-10)

№ comp	W_{MI}	m/z (F_1 - F_5)					Retention index RI (i_u), [7,8]
		F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	
1	3,7	[M-H] ⁺ 59(3,4)	[M-NH ₃] ⁺ 43(7,9)	[M-NH ₄] ⁺ 42(6,5)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(52,6)	H ₂ CN 28(10,5)	600÷ 612
2	3,0	CH ₃ N ⁺ H= 44(55,5)	[M-NH ₂] ⁺ 43(3,0)	[C ₂ H ₄ N] ⁺ 42(6,1)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(10,2)	H ₂ CN 28(5,8)	761
3	1,2	C ₂ H ₅ N ⁺ H= 58(39,2)	C ₂ H ₆ N ⁺ 44(5,0)	C ₂ H ₄ N ⁺ 42(2,3)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(30,9)	H ₂ CN ⁺ 28(3,4)	860
4	0,7	C ₃ H ₇ N ⁺ H= 72(29,8)	C ₂ H ₆ N ⁺ 44(11,8)	C ₂ H ₅ N ⁺ 43(8,0)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(24,7)	H ₂ CN ⁺ 28(3,8)	960
5	0,2	i-C ₃ H ₇ N ⁺ H= 72(21,9)	C ₃ H ₈ N ⁺ 58(3,8)	C ₂ H ₆ N ⁺ 44(9,2)	C ₂ H ₅ N ⁺ 43(5,7)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(38,4)	896
6	0,1	C ₃ H ₈ N ₂ ⁺ 73(25,6)	C ₃ H ₈ N ⁺ 56(4,2)	C ₂ H ₆ N ⁺ 44(40)	C ₂ H ₄ N ⁺ 42(4,8)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(8)	1025÷ 1028
7	–	[M-4H] ⁺ 142(1,8)	*C ₅ H ₁₄ N ₃ ⁺ 116(2,7)	*C ₅ H ₁₁ N ₂ ⁺ 99(5,1) NH ₂ CH ₂ CH ₂ N ⁺ H=C ⁺ H ₂ 73(10,5)	*C ₃ H ₆ N ⁺ 56(6,9) *C ₂ H ₆ N ⁺ 44(25,6)	*CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(6,8)	1501
8	6,0	C ₆ H ₅ N ⁺ H= CH ₂ 106(37)	C ₆ H ₇ ⁺ 79(5,4)	C ₆ H ₅ ⁺ 77(9,6)	C ₄ H ₃ ⁺ 51(5)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(7,4)	1329÷ 1335
9	1,4	C ₆ H ₅ CH ₂ N ⁺ H= =CH ₂ 120(20)	C ₆ H ₅ CH= N ⁺ H ₂ 106(2,7)	C ₇ H ₇ ⁺ 91(45,4)	C ₅ H ₅ ⁺ 65(3,8)	CH ₂ =N ⁺ H ₂ 30(5)	1434
10	–	[M-CH ₂ NH ₂] ⁺ 192(6,4)	[M- CH ₂ NH ₂] ⁺ CH ₃ OH 160(23,8)	-O-SiH= CH ₂ CH ₂ NH= CH ₂ 130(7.1)	Si(OCH ₃) ⁺ 121(3.7)	-O-SiH=O- 91(3.5)	1396
*F ₁ -116, F ₁ '-99, F ₂ -73, F ₃ -56, F ₃ '-44, F ₅ -30 (7).							

Diamines under EI are fragmented by the same rule as monoamines [6-8]. In mass spectra of monoamines MI peaks are usually little intense or completely absent.

The main process of fragmentation carries out in the case of 1,2-ethylenediamine (1): the α – cleavage of C – C bond with formation of the ammonium ion $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ at m/z 30 ($I_{\text{relative}}=100\%$, Table 1) and with localization of the radical ion center on the nitrogen atom, providing high characteristic mass spectra. The analogous maximum peak in the mass spectra of N-methylethane-1,2-diamine (2) is due to the α – cleavage of C – C bond leading to the ammonium ion $\text{H}_3\text{C-NH}^+=\text{CH}_2$ at m/z 44 ($I_{\text{relative}} = 100\%$). The mass spectrum of N-ethylethane-1,2-diamine (3) contains two very intense peaks at m/z 30 and 58. The α - cleavage of the C – C bond between nitrogen atoms is the main process of fragmentation and at the same time the charge can be localized on the right (F_1) and left part (F_2) of the molecule:



Moreover, the first fragmentary ion F at m/z 58 is more stable due to the inductive influence of the ethyl radical. In terms of mass spectrometry, N-propylethane-1,2-diamine (4) is similar to N-ethylethane-1,2-diamine (3). The dissociation of the $\text{C}_1 - \text{C}_2$ bond leads to two characteristic fragmentary ammonium ions $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH-N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ (m/z 72) and $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ (m/z 30).

Comparison of the mass spectra of the isomers of N-propyl-, N-isopropylethane-1,2-diamines (4,5) shows a significant difference in the relative intensity of the main fragments and this fact can be used for mass spectrometric identification of the corresponding isomeric pairs.

During the decomposition reaction of MI of N- (2-aminoethyl) ethane-1,2-diamine (6), the main direction of MI fragmentation is the sequential elimination of the radicals CH_2NH_2 (F_1 , m/z 73) and $\text{NH}=\text{CH}_2$ (F_2 , m/z 44). It should be noted that in the mass spectra of the amine (6), the peak MI (M^+ 103) becomes less noticeable ($I_{\text{relative}} = 0,3\%$). Substitution of the 2-aminoethyl group ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) in the N- (2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine molecule (6) with the $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ group, as expected, radically changes the fragmentation of MI. With increasing the molecular weight and the number of amino groups in diamines, the peak of MI is not observed, that makes it difficult to establish their composition. However, the mass spectra of N, N-Bis(aminoethyl)ethane-1,2-diamine (7) presents characteristic fragment ions with high intensity at m/z 99, 73, 44, which allow to determine molecular weight of the diamine (7) , as well as the direction of MI fragmentation.

The introduction of the phenyl group to the nitrogen atom increases the intensity of the MI peak (8, M^+ -136, Table 1.2) and facilitates the α -cleavage of the C – C bond between the nitrogen atoms. Such a process leads to a very stable

characteristic fragment ion F_1 at m/z 106 with elimination of CH_2NH_2 from MI (Scheme 1).

In the mass spectrum of amine (9) gives a low intense MI peak at m/z 150 (9) and two more intense characteristic peaks at m/z 120 and 91 for the $[\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+\text{H}_2$ ions, respectively.

Introduction of 3-(trimethoxysilyl)propyl into the ethylenediamine molecule (1) gives a definite effect on nature of the MI fragmentation (10).

The MI peak is absent in mass-spectrum of the compound (10). However, the spectrum gives significant peaks at m/z 192, 130, 121, and 91, as well as a maximum peak at m/z 160 belonging to characteristic ammonium: $[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2]$ (m/z 192), $[(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2]$ (m/z 160), $[\text{H}_3\text{CO}-\text{SiH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2]$ (m/z 130) and oxonium ions: $[(\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}=\text{O}^+-\text{CH}_3]$ (m/z 21), $\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}=\text{O}^+-\text{CH}_3$ (m/z 91), which confirm the structure, composition and molecular weight of the compound (10). It should be noted that the positive charge remains on the nitrogen and oxygen atoms in the following sequential processes: $\text{M}^+ \cdot 222 \rightarrow m/z$ 192 $\rightarrow m/z$ 160 $\rightarrow m/z$ 130 and $\text{M}^+ \cdot 222 \rightarrow m/z$ 121 $\rightarrow m/z$ 91.

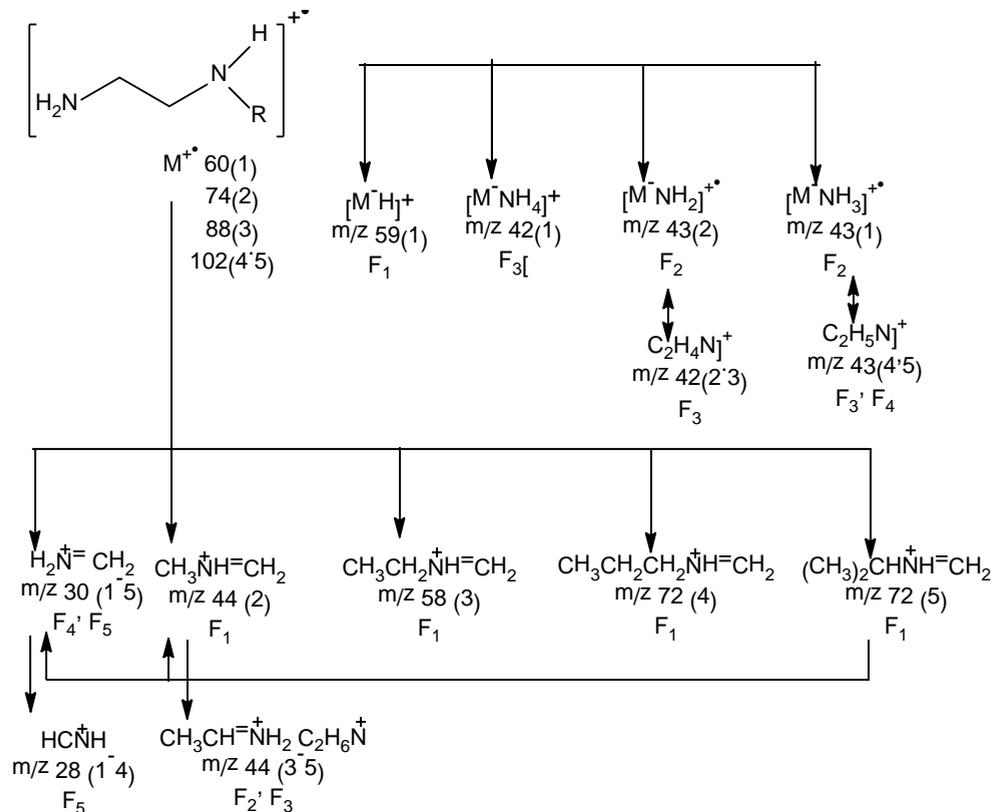
1,2-Diaminoethane (1). The mass spectrum gives the MI peak ($\text{M}^+ \cdot 60$) with an intensity of 6.8% (Table 1) and with the stability $W_{\text{MI}} \approx 3.7$ to EI (Table 2). The spectrum presents a highest peak F_4 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ at m/z 30 ion (Scheme 1), arising from the α -cleavage of the C – C bond. In addition, the mass spectra of compound (1) gives following significantly intense peaks of ammonium ions: $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$ (m/z 59), $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}^+\text{H}_3$ (m/z 44), $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}^+\text{H}_2$ (m/z 42), $\text{HN}^+\equiv\text{CH}$ (m/z 28) and of cation-radical of etenamine $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2]^+$ at m/z 43 (Scheme 1).

N-Methylethane-1,2-diamine (2). The mass spectrum of the amine (2) presents a MI peak ($\text{M}^+ \cdot 74$) at m/z 74 with intensity of 5.4% and stability to IE $W_{\text{MI}} = 3.0\%$. The spectrum gives also the maximum peak at m/z 44, arising from the formation of the ammonium cation ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$) during elimination of the CH_2NH_2 group from MI (2) due to α -cleavage. There are with a resonantly stabilized peak of ammonium ion F_1 at m/z 44, also a noticeable intense peak of the ammonium ion F_2 ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}^+\text{H}_2$) at m/z 30 (Scheme 1).

N-Ethylethanediamine-1,2 (3). Mass spectrum of diamine (3) is similar to spectrum of the homolog (2), differ only in the intensity of MI, and fragment ions (F_1 , F_2). MI peak ($\text{M}^+ \cdot 88$) has very low intensity ($I_{\text{om}} = 0.3\%$, $W_{\text{MI}} \approx 1.2$; Table 1,2). In contrast to analogue (2), the ammonium characteristic ion F_4 (m/z 30) is formed by an almost equally high probability with F_1 ion at m/z 58 (Scheme 1). This is due to the formation of ammonium ion $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ (m/z 30) from two ions: from MI, arising from α -cleavage and from the F_1 ion (m/z 58) due to the elimination of the ethyl radical at the nitrogen atom with migration of H- atom to nitrogen and the emission of ethene.

N-Propylethanediamine-1,2 (4). Unstable MI ($\text{M}^+ \cdot 102$) by the decomposition reaction leads to three ammonium ions F_1 (m/z 72), F_2 (m/z 44) and F_5 (m/z 30). The peaks of the arising ions (F_1 - F_5) are most intense (Table 1). The maximum peak among them is like the homologues 2,3 corresponds to the ammonium ion F_1

at m/z 72 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$), arising α -cleavage of the C-C bond between the nitrogen atoms. The processes in F_1 ions with the migration of the H-atom to nitrogen and the emissions of alkenes leads to the F_2 and F_5 ions (Scheme 1).

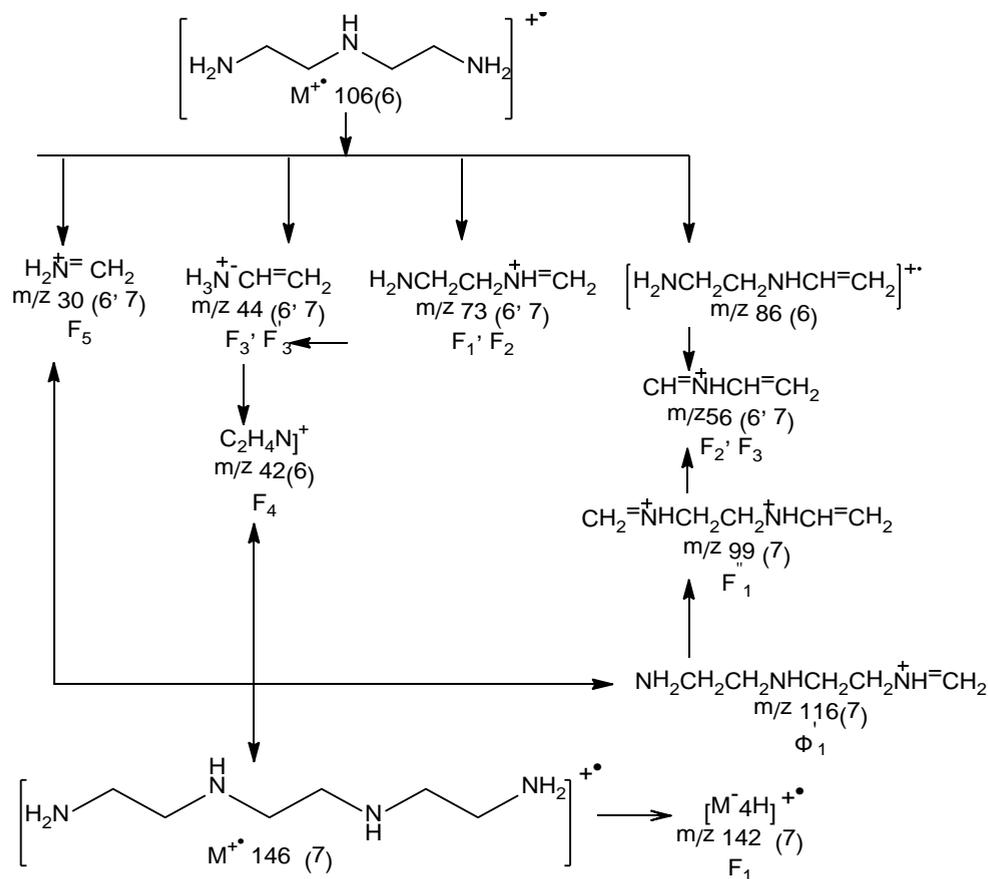


Scheme 1 – The mechanism of MI fragmentation of N-methyl-, ethyl-, propyl-, isopropylethanediamines (2-5) and 1,2-ethanediamine

N-Isopropylethanediamine-1,2 (5). The α -cleavage with the formation of ammonium ions $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ at m/z 72 and $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ at m/z 30 destabilizes the MI of N-isopropylethanediamine (5), the peak of which is barely noticeable in MS (Table 1, 2). The MI isomers 4 and 5 are similar by the nature of the decomposition reaction (Scheme 1). However, comparing their mass spectrums shows that the intensity of the characteristic fragment ions F_1 , F_3 and F_5 at m/z 74, 44 and 30, respectively, is very different (Table 1,2).

N- (2-Aminoethyl)ethanediamine-1,2 (6). The introduction of ethylamine groups to the molecule of ethanediamine greatly reduces the intensity of the MI peak and its fragmentation leads to the formation of stable ammonium ions F_1 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$) at m/z 73 and F_3 ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$) at m/z 44. The formation of these ions is due to the occurrence of two main fragmentation processes, ensuring a high characteristic nature of mass spectrum: the elimination

of the CH_2NH_2 at the α -C-atom between nitrogen atoms; the regrouping process in F_1 ions with the migration of the H-atom and the emission of the CH_2NH (Scheme 2). Mass spectrum of diamine (6) presents significant peaks at m/z : 86, 56, 30 and 28 (Table 1), due to the ions $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$, $[\text{M}-\text{NH}_3-\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$, $\text{H}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$ and $\text{H}_2\text{N}^+\text{C}$, respectively.

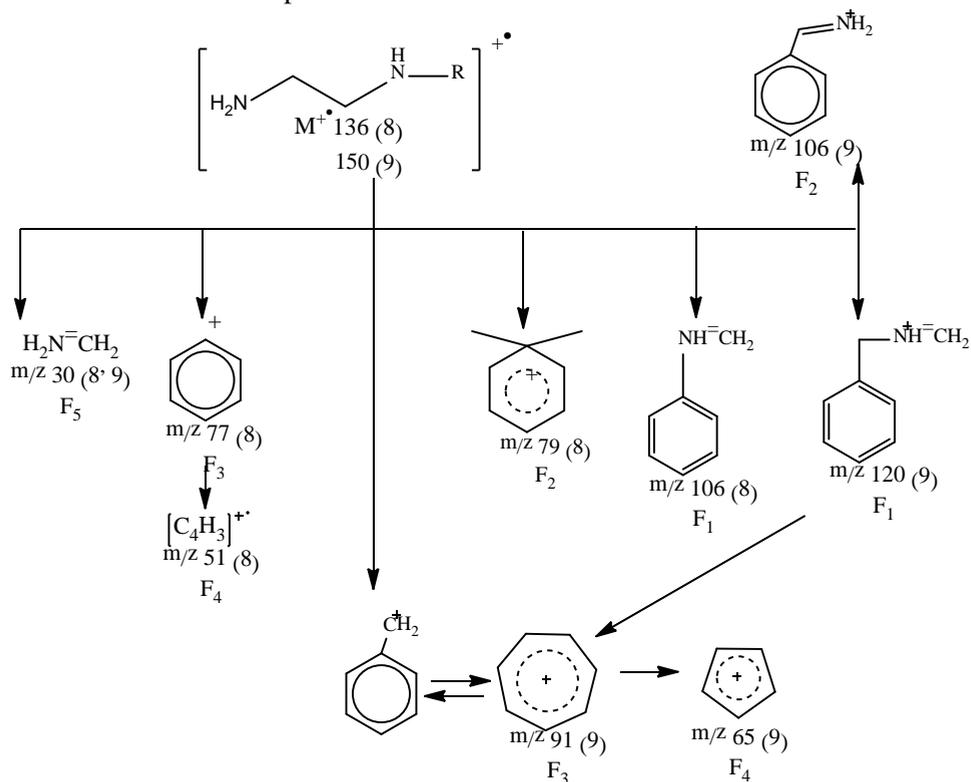


Scheme 2 – The mechanism of MI fragmentation
of *N*-(2-aminoethyl)ethanediamine-1,2 (6) and *N*₁,*N*₂-Bis(aminoethyl)ethanediamine-1,2 (7)

***N*-(2-Ethylethanediamino)ethanediamine (7)**. A somewhat unexpected fragmentation is observed in the case of *N*-(2-ethylethanediamino)ethanediamine (7). Its mass spectrum practically does not contain a MI peak ($M^{\bullet+}$ 146). However, there are peaks of characteristic fragment peaks: $[\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ (m/z 116), $[\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}_2-\text{NH}_3]^+$ (m/z 99), $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2]$ (m/z 73) and $[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{N}^+\text{C}$ (m/z 44), confirming the structure and molecular weight of the ethanediamine derivative (7) (Table 1.2, Scheme 2). The formation of a significant F_1 ion (m/z 116) is related to the main process of MI (7) fragmentation – the elimination of CH_2NH_2 , similarly to diaminoethane derivatives (1-6). This F_1 ion

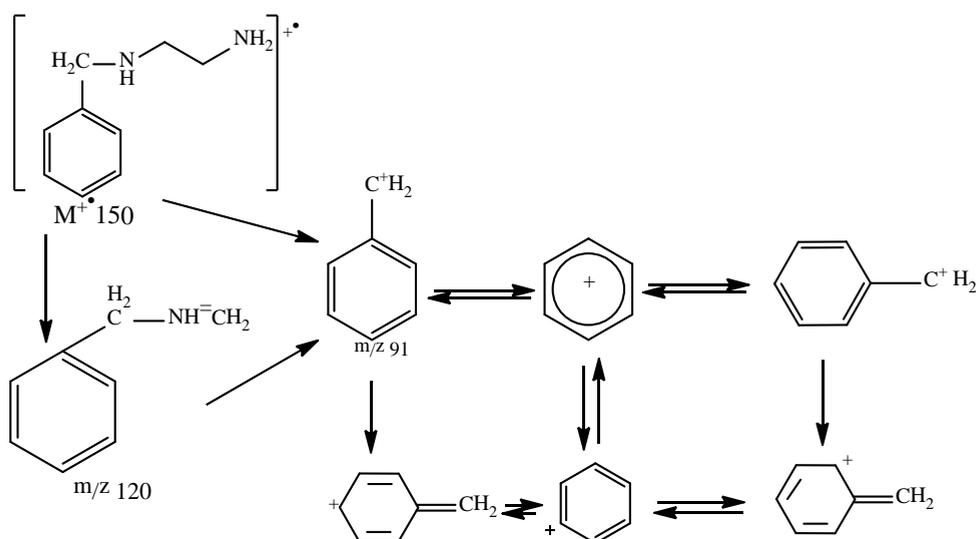
emits NH_2 molecules by the formation of the F_2 ion ($[\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}_2]$) at m/z 99 with an intensity of peak -20% (Table 1.2). An intense peak at m/z 73 ($I_{\text{relative}}=41\%$) corresponds to the F_3 ion by splitting of the molecule (7). In the mass spectrum a maximum peak of the ammonium ion F_4 ($I_{\text{relative}}=100\%$), the formation of which probably carries out from MI (7) from the primary, secondary ammonium ions (F_1 - F_3). It should be noted that the noticeable MI peak ion at m/z 142 is due to the emission of two H_2 molecules from MI (7).

N-Phenylethanediamine-1,2 (8). The introduction of phenyl group into the ethanediamine molecule (1) increases the stability of MI (8) to EI (Table 1.2) and its intensity in mass spectrum reaches $I_{\text{relative}}=15\%$ (Table 1). The most maximum peak of ammonium ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ (F_1) at m/z 106 is formed as a result of α -cleavage of C-C bond, and also significant ammonium ion $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$ (F_5) at m/z 30, due to charge localization on the N atom of the unsubstituted part of ethanediamine (Scheme 3). The fragment F_1 ion loses HCN molecule as a result of the secondary regrouping process (F_2 , with m/z 79). The mass spectrum (8) presents an intense peak of the phenyl cation (F_3) at m/z 77, as well as significant peaks of "aromatic series" ions $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$, $[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ and $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$ at m/z 65, 51, 39 that indicates the presence of a phenyl substitution in the molecule. The mechanism of formation of characteristic ions is presented in Scheme 3.



Scheme 3 – The mechanism of MI fragmentation of N-Phenylethanediamine-1,2 (8) and N-Benzylethanediamine-1,2 (9)

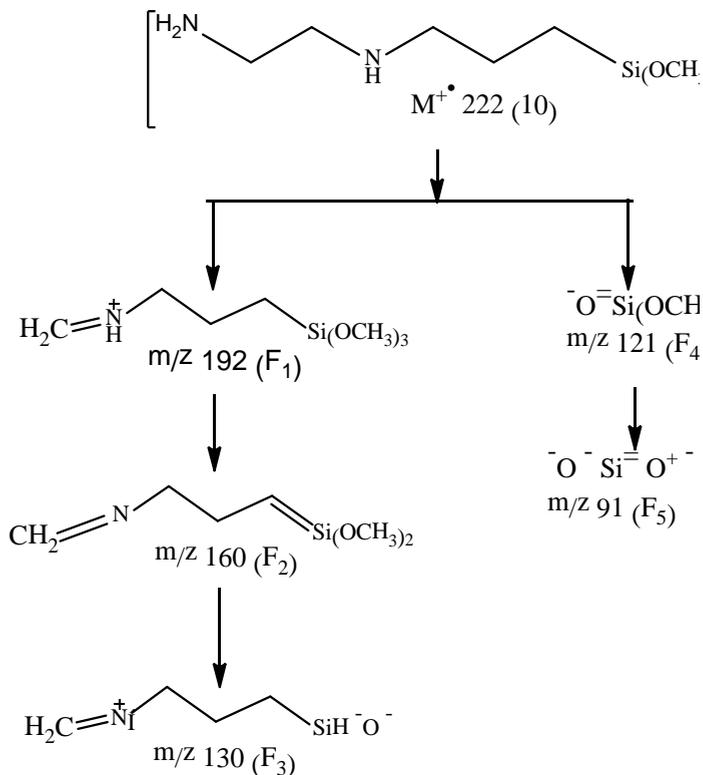
N-Benzylethanediamine (9). As in the case of N-phenylethanediamine (8), the main directions of fragmentation of N-benzylethanediamine-1,2 (9) are initiated by unpaired electrons of the nitrogen atom. All the most intense peaks in mass spectrum of compound (9) are due to ions formed as a result of primary α -cleavage or secondary regrouping, because the nitrogen atom has a high tendency to retain charge. However, the replacement of the phenyl radical in the molecule of N-phenylethanediamine (8) with a benzyl destabilizes the stability of MI to EI and significantly changes the picture of mass spectrum of diamine (9). For this compound (9), the benzyl cleavage becomes the dominant fragmentation process with the formation of a resonantly stabilized benzyl or tropylium cation by the next mechanism:



Thus, the main fragmentation process of unstable MI ($M^+ \cdot 150$) is associated with the successive elimination of CH_2NH_2 (F_1 , with m/z 120) and $\text{NH}=\text{CH}_2$ (F_3 , with m/z 91) radicals with the formation of a resonantly stabilized tropylium cation (Table 1.2, Scheme 3).

N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethanediamine-1,2 (10). There is no MI peak ($M^+ \cdot 222$) in mass spectrum of the compound (10) (Table 1,2). However, mass spectrum gives an intense peak of the characteristic ammonium ions F_1 at m/z 192, arising from α -cleavage of the C – C bond between nitrogen atoms (cleavage of the CH_2NH_2 radical). The mass spectrum presents a more intense peak of the stable ammonium ion F_2 at m/z 160, which confirm structure and molecular weight of the compound (10). Scheme 4 shows the main directions of MI fragmentation (120) and the basic processes characteristic of the decomposition reaction of the molecule of diamine (10). In MS the most intense peaks of characteristic ions F_1 (m/z 192), F_2 (m/z 160) and F_3 (m/z 130) are observed, which are connected by successive processes of elimination of particles: CH_2NH_2 , CH_3OH and CH_2O from MI (10). It

is shown that the CH_2NH_2 radical is ejected in the same way as ethanediamines (1–9), then the CH_3OH molecule (F2) are eliminated from this F_1 ion, then the most stable ammonium ion F_2 emits a molecule of CH_2O due to the regrouping and migration of the H atom with the formation of the third ammonium ion F_3 (Scheme 4).



Scheme 4 – The mechanism of MI fragmentation of N- [3- (trimethoxysilyl)propyl]ethanediamine-1,2 (10)

The MS of diamine (10) presents the significant peaks at m/z 121, 91, 44, 32, 31, corresponding to oxonium ions F_4 (m/z 121), F_5 (m/z 91) and ammonium ion F_6 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}=\text{CH}_2$ (m/z 44) and $[\text{H}_3\text{C}-\text{OH}]^+$ (m/z 32) ions, $[\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+\text{H}]$ (m/z 31).

Thus, the cleavage of the radical $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{C}$ is characterized with the formation of a stable ammonium ion for the considered monosubstituted derivatives of 1,2-diaminoethan. The stability of MI to EI is very low, with the exception of N-phenylethanediamine-1,2. The main processes of MI fragmentation are associated with the formation of stable characteristic ammonium ions, which allow them to successfully carry out mass spectrometric interpretation.

REFERENCES

- [1] Anuarbekova I.N., Akimbaeva N.O., Vizer S.A., Yerzhanov K.B. Selective monoalkylation and dithiocarbonylation of ethylenediamine // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. № 2. P. 28-35.
- [2] Akimbaeva N.O., Vizer S.A., Seilkhanov T.M., Yerzhanov K.B. Alkylation of sodium ethane-1,2-diyldicarbamodithioate // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. № 2. P. 172-180.
- [3] Erzhanov, K. B., Vizer, S.A., Sycheva, E.S. Creation of innovative plant growth regulators of broad-spectrum action. Almaty, 2017. 158 p.
- [4] Akimbaeva N.O., Vizer S.A., Anuarbekova I.N., Seylkanov T.M., Erzhanov K.B. Study of "green" methods of monoethanolamine N-alkylation // Chemical Journal of Kazakhstan. 2016. № 4. P. 302-308.
- [5] A.T. Lebedev Mass spectrometry in organic chemistry. M.: Technosphere, 2015. 704 p.
- [6] Mass-spectral Library NIST. 2002.2
- [7] Andersson A., Jurel S., Shymaska M., Golender L. Gas-liquid chromatography of some aliphatic and heterocyclic mono- and polyfunctional amines. Polarity and unpolar stationary phases // Latv. PSR Zinat. Akad, Vestis Kim.Ser. 1973. P. 51-63.
- [8] Grautzsch R., Zinn P. Using the incremental models to estimate the number of aromatic compounds // Chromatographia. 1996. Vol 43 (3/4). P. 163-176.

Резюме

Жумагалиев С.Ж., Мұқанова М.С., Әнуарбекова И.Н., Рахимбеков Ж.А.

1,2-ДИАМИНЭТАННИҢ КЕЙБІР БІРОРЫНБАСҚАН
ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ

Этандиаминнің он бірорынбасқан туындыларының масс-спектрлері қарастырылып, олардың салыстырмалы сараптамасы жүргізілген. Олардың молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері сипатталған және көрсетілген. Молекулалық иондардың ыдырау реакциясының бағыты орынбасарлардың табиғатына тәуелділігі анықталған. Электронмен ионизациялау жағдайда ең маңызды болып α -бөлініуі және оң заряд N атомында шоғырланатыны және осы процестер әсерінде тұрақты аммоний иондарының пайда болатыны анықталған және көрсетілген.

Түйін сөзер: 1,2-диаминоэтан, масс-спектр, аммоний иондар, молекулалық ион, электрондармен ионизациялау.

Резюме

Жумагалиев С.Ж., Муканова М.С., Ануарбекова И.Н., Рахимбеков Ж.А.

МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ДИАМИНОЭТАНА

Рассмотрены масс-спектры монозамещенных производных 1,2-диаминоэтана и проведен их сравнительный анализ. Показаны и обсуждены особенности фрагментации молекулярных ионов производных 1,2-диаминоэтана. Установлено, что направление реакции распада молекулярных ионов зависит от природы заместителей. Выявлено, что в условиях ионизации электронами наиболее важным является α -разрыв с локализацией положительного заряда на атоме азота, который приводит к образованию устойчивых аммониевых ионов.

Ключевые слова: 1,2-диаминоэтан, масс-спектр, ионы аммония, молекулярный ион, электронная ионизация.

*Т. К. ДЖУМАДИЛОВ, Р. Г. КОНДАУРОВ, А. М. ИМАНФАЗЫ,
Х. ХИМЭРСЭН, А. Д. ЖОРА, З. Б. МАЛИМБАЕВА*

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

ОСОБЕННОСТИ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК ПРИ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА, РЕНИЯ И СКАНДИЯ

Аннотация. Исследован процесс сорбции ионов неодима, рения и скандия взаимопроникающими полимерными сетками на основе полиакриловой кислоты (гПАК), полиметакриловой кислоты (гПМАК) и поли-4-винилпиридина (гП4ВП), а также интергелевыми системами на их основе. Установлено, что «эффект дальности действия» приводит к существенному росту степени извлечения (до 30%) при сорбции вышеуказанных ионов. Дополнительная ионизация активных звеньев макромолекул приводит к значительному росту сорбционных свойств.

Ключевые слова: интергелевая система, взаимопроникающие полимерные сетки взаимная активация, самоорганизация, сорбция.

Для селективного извлечения неодима, рения и скандия из промышленных растворов гидрометаллургии в Республике Казахстан широко используются синтетические ионообменные смолы (ИОС) зарубежного производства. Как известно, ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии для селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла, разделения близких по свойствам элементов, получения высокочистой и умягченной воды, очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод, окисления ионов в растворах с одновременной сорбцией, для восстановления металлов с их сорбцией из разбавленных растворов и в других случаях. Выпускаемые в настоящее время ионообменные смолы, обладающие высокой емкостью, химической стойкостью и механической прочностью, вытеснили другие ионообменные материалы [1-8].

Следует отметить, что ионообменные смолы способны к набуханию в воде, что обусловлено присутствием гидрофильных фиксированных групп, способных к гидратации. Однако беспредельному набуханию ИОС, то есть растворению, препятствуют поперечные связи. Степень поперечной связанности задается при синтезе ионитов через количество вводимого сшивающего агента. В целом степень набухания ионитов определяется количеством сшивки ДВБ, концентрацией гидрофильных ионогенных групп в объеме зерна ионита и тем, какие противоионы находятся в ионите. Обычно однозарядные ионы, особенно ионы водорода и гидроксиды, приводят к наибольшему набуханию; многозарядные противоионы приводят к некоторому сжатию и уменьшению объема зерен [9-11].

В настоящее время отсутствуют принципиально новые идеи, предназначенные для создания новых сорбционных технологий для селективного разделения и извлечения ионов неодима, рения и скандия из продуктовых растворов. Существующие разработки концентрирования и извлечения ионов металлов предполагают, в основном, использование ионообменных смол зарубежного производства (США, Франция). Необходимо отметить, что ионообменники не отличаются высокой степенью извлечения металлов и их регенерация представляет собой достаточно сложный процесс. Кроме того, использование ионообменных смол направлено на селективное извлечение лишь одного металла, в то время как остальные сопутствующие ценные компоненты остаются в объеме продуктового раствора.

Инновационность проводимых исследований заключается в том, что впервые в мировой практике для селективного последовательного разделения и извлечения ионов неодима, рения и скандия предполагается создать принципиально новые высокоселективные полимерные системы на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), обладающие более высокими сорбционными свойствами (по сравнению с существующими аналогами) и селективностью по отношению к ионам неодима, рения и скандия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Концентрацию ионов неодима, рения и скандия определяли на спектрофотометре Jenway-6305 (СК).

Материалы. Гидрогели полиакриловой и полиметакриловой кислот были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилден-бисакриламида и окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8-Na_2S_2O_3$. Степени набухания синтезированных гидрогелей: $\alpha_{(гПАК)}=29,33$ г/г; $\alpha_{(гПМАК)}=22,97$ г/г. Гидрогель поли-4-винилпиридина (гП4ВП) был синтезирован компанией «Sigma Aldrich» (2% сшивающего агента). Синтезированные гидрогели в водной среде составляли интергелевую пару гидрогель полиметакриловой кислоты – гидрогель поли-4-винилпиридина (гПМАК-гП4ВП).

Для изучения сорбционных свойств псевдозаимопроникающих полимерных сеток была получены ВПС на основе гидрогелей полиакриловой кислоты (ПАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) (содержание линейного П4ВП относительно ПАК 20 мол. %) и гидрогелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) и поли-4-винилпиридина (П4ВП) (содержание линейного П4ВП относительно ПМАК 20 мол. %). Структура данных ВПС представлена на рисунке 1 (а и б).

Синтез данных ВПС был проведен следующим образом:

- 1) Получение редкосшитого гидрогеля полиакриловой кислоты;
- 2) Получение редкосшитого гидрогеля полиметакриловой кислоты
- 3) Получение ВПС.

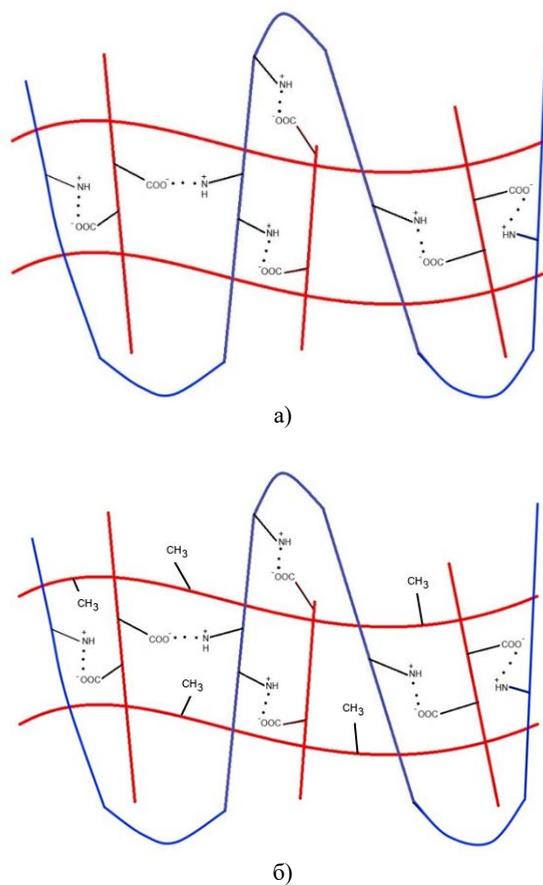


Рисунок 1 – Взаимопроникающие полимерные сетки на основе ПАК и П4ВП (а) и ПМАК и П4ВП (б)

Синтезированные редкосшитые гидрогели полиакриловой и полиметакриловой кислот, линейный гидрогель поли-4-винилпиридина являются реакционной смесью. В качестве инициатора была использована окислительно-восстановительная система $K_2S_2O_8-Na_2S_2O_3$ (1 мл), температура – 65-70°C. Время полимеризации – 6 часов. После синтеза ВПС была подвергнута промывке дистиллированной водой в течение 7 суток для удаления непрореагировавших примесей. После чего данные образцы ВПС: ВПС (ВПС(гПАК-гП4ВП)), ВПС(гПМАК-гП4ВП)) были подвергнуты диспергированию.

Эксперимент. Исследования сорбционных свойств синтезированных ВПС были проведены при комнатной температуре. Изучение сорбционных свойств ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) и интергелевых систем на их основе проводилось следующим образом:

1) Из синтезированных ВПС и редкоземельных полимерных гидрогелей были составлены следующие интергелевые системы: ВПС(гПАК-гП4ВП)-гП4ВП и ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП.

2) Расчетное количество каждого полимера (ВПС(гПАК-гП4ВП), ВПС(гПМАК-гП4ВП)) и интергелевых систем (ВПС(гПАК-гП4ВП)-гП4ВП и ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП)) в сухом виде помещалось в специальный стеклянный фильтр, поры которого проницаемы для низкомолекулярных ионов, но непроницаемы для дисперсии полимеров, после чего гидрогели помещались в растворы нитратов неодима, рения и скандия (концентрация составляет 0,005 моль/л).

3) На протяжении 2 суток проводился отбор аликвот для последующего определения концентрации ионов неодима, рения и скандия. Методика определения ионов неодима, в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов. Ионы рения и скандия определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} * 100\%$$

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены кривые сорбции ионов неодима синтезированными ВПС (ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП)). Со временем происходит увеличение степени извлечения ионов неодима данными ВПС. Наиболее резкий рост наблюдается на протяжении 6 часов.

В таблице 1 представлены сорбционные свойства ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) по отношению к ионам неодима. Как видно из полученных результатов (рисунок 1 и таблица 1), наиболее интенсивно неодим сорбируется ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) на протяжении 6 ч после начала взаимодействия солевого раствора с макромолекулами (степень сорбции составляет 35,4 и 32,7%). Отчетливо видно, что после 24 часов взаимодействия данный параметр возрастает незначительно, что указывает на приближение к состоянию равновесия. Максимальные значения (52,6% и 50,9%) достигаются при 48 ч.

Зависимость степени извлечения ионов рения от времени представлена на рисунке 3. Наиболее интенсивно взаимодействие ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) взаимодействуют на протяжении 6 часов (при этом извлекается 42,6 и 39,1% соответственно). Дальнейшее взаимодействие приводит к увеличению степени сорбции. Максимальные значения (56,3 и 54,4%) степени извлечения наблюдаются при 48 ч.

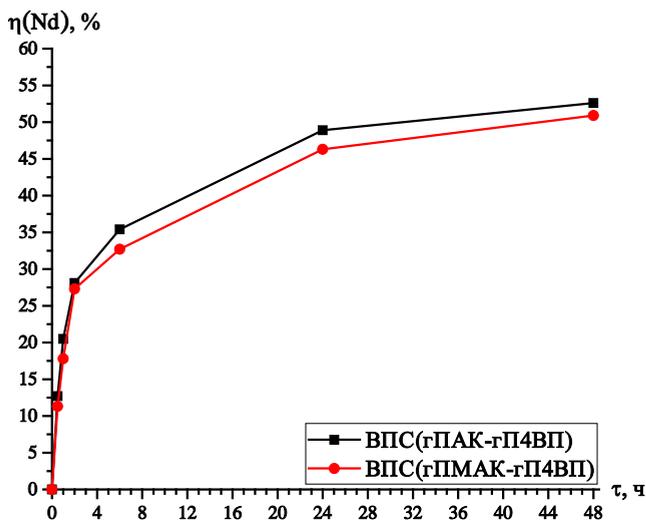


Рисунок 2 –
Зависимости
степени извлечения
ионов неодима
ВПС(гПАК-гП4ВП)
и ВПС(гПМАК-гП4ВП)
от времени

Таблица 1 – Сорбционные свойства ВПС по отношению к ионам неодима

τ, ч	η (Nd), %	
	ВПС(гПАК-гП4ВП)	ВПС(гПМАК-гП4ВП)
0	0	0
0,5	12,7	11,3
1	20,5	17,8
2	28,1	27,3
6	35,4	32,7
24	48,9	46,3
48	52,6	50,9

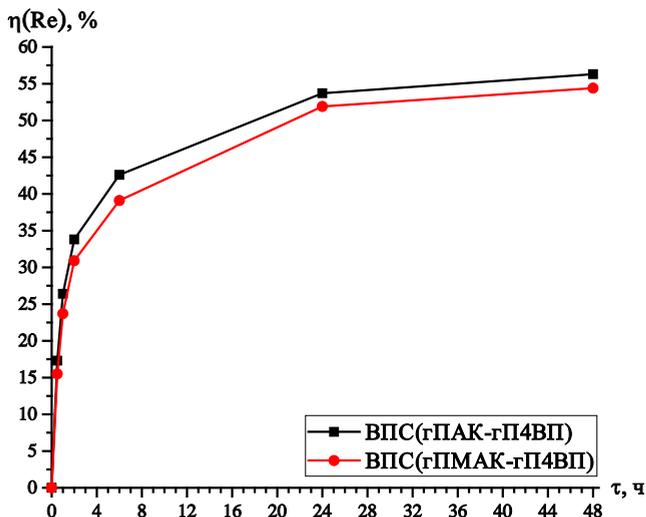


Рисунок 3 –
Зависимости
степени извлечения
ионов рения
ВПС(гПАК-гП4ВП)
и ВПС(гПМАК-гП4ВП)
от времени

В таблице 2 приведены значения сорбционных свойств ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) по отношению к ионам рения. Основное количество рения сорбируется в течение 24 ч, после этого степень извлечения возрастает незначительно, что связано с приближением к состоянию равновесия.

Таблица 2 – Сорбционные свойства ВПС по отношению к ионам рения

τ , ч	η (Re), %	
	ВПС(гПАК-гП4ВП)	ВПС(гПМАК-гП4ВП)
0	0	0
0,5	17,3	15,5
1	26,4	23,7
2	33,8	30,9
6	42,6	39,1
24	53,7	51,9
48	56,3	54,4

На рисунке 4 приведены зависимости степени извлечения ионов скандия ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) от времени. Видно, что основное количество металла (до 40%) извлекается на протяжении 6 ч. Дальнейшее увеличение степени сорбции происходит менее интенсивно, что указывает на приближение к состоянию электрохимического равновесия. Максимальные значения наблюдаются при 48 ч взаимодействия ВПС с раствором соли.

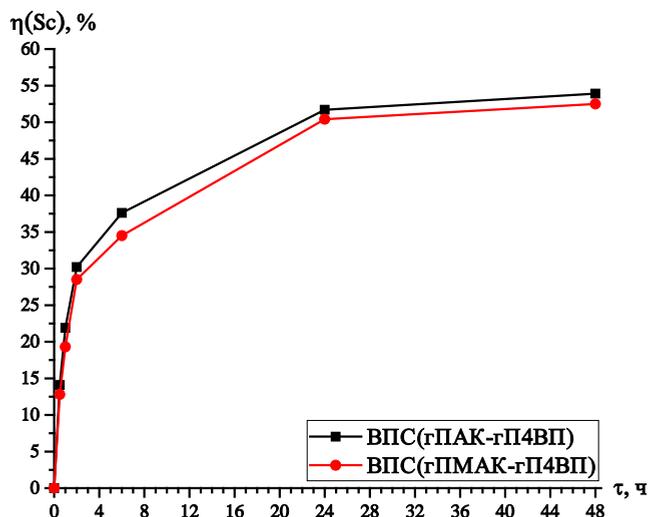


Рисунок 4 – Зависимости степени извлечения ионов скандия ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) от времени

Сравнение степеней извлечения ВПС(гПАК-гП4ВП) и ВПС(гПМАК-гП4ВП) приведено в таблице 3. Как видно из таблицы значения во втором случае ниже, поскольку в структуре ВПС присутствует объемный метильный заместитель, который затрудняет ионизацию полимерной сетки.

Таблица 3 – Сорбционные свойства ВПС по отношению к ионам скандия

τ, ч	η (Sc), %	
	ВПС(гПАК-гП4ВП)	ВПС(гПМАК-гП4ВП)
0	0	0
0,5	14,1	12,8
1	21,9	19,3
2	30,2	28,5
6	37,6	34,5
24	51,7	50,4
48	53,9	52,5

Как видно из полученных результатов, недостаточно высокие значения степени сорбции ионов неодима, рения и скандия связаны с тем, что процесс ионизации данных полимерных структур (ВПС) затруднен тем, что в структуре ВПС имеются переплетения полимерных цепей. Данное явление затрудняет разворачивание макромолекулярного клубка при взаимодействии с раствором. Как следствие, недостаточно высокие значения степени извлечения целевых ионов металлов.

Заключение и выводы. На основании полученных результатов могут быть сделаны следующие выводы:

1) Индивидуальные ВПС не обладают достаточно высокой степенью сорбции: при 48 часах степень извлечения ионов неодима составляет 52,6% для ВПС(гПАК-гП4ВП) и 50,9% для ВПС(гПМАК-гП4ВП); степень сорбции ионов рения равна 56,3% для ВПС(гПАК-гП4ВП) и 54,4% для ВПС(гПМАК-гП4ВП); степень извлечения ионов скандия составляет 53,9% для ВПС(гПАК-гП4ВП) и 52,5% для ВПС(гПМАК-гП4ВП).

2) В интергелевых системах ВПС(гПАК-гП4ВП):гП4ВП и ВПС(гПМАК-гП4ВП):гП4ВП происходит существенных рост (около 30%) степени сорбции ионов неодима, рения и скандия благодаря «Эффекту дальнего действия» полимерных структур. Происходит дополнительная активация функциональных звеньев в процессе взаимной активации макромолекул.

3) Оптимальными соотношениями для сорбции ионов неодима, рения и скандия являются 33%ВПС(гПАК-гП4ВП)-67%гП4ВП, 50% ВПС(гПАК-гП4ВП)-50%гП4ВП, 17% ВПС(гПАК-гП4ВП)-83%гП4ВП, степень извлечения при этом равна 91,6%; 93,7%; 92,5% соответственно. Максимальное количество ионов неодима, рения и скандия в интергелевой системе ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП извлекается при соотношениях

17%ВПС(гПМАК-гП4ВП)-83%гП4ВП, 33%ВПС(гПМАК-гП4ВП)-67%гП4ВП, 50%ВПС(гПМАК-гП4ВП)-50%гП4ВП, степень сорбции составляет при этом 90,5%; 93,1%; 91,8% соответственно. Разница в степенях извлечения заключается в наличии объемного метильного заместителя в структуре ВПС(гПМАК-гП4ВП), вследствие чего степень ионизации полимеров ниже в системе ВПС(гПМАК-гП4ВП)-гП4ВП.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки министерства образования и науки Республики Казахстан (проекты AP05131302 и AP05131451).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы: Print-S, 2010. – 164 с.
- [2] Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. – М.: Мир, 1965. – 479 с.
- [3] Истхем А. Катионная полимеризация. – М., 1966. – 302 с.
- [4] Джафаров В.Д., Алыев Н.А., Гусейнов Э.Т., Эфендиев А.А. Синтез полимеризационноспособных олигомеров методом катионной полимеризации α -окисей // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т.50. – С. 726-731.
- [5] Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 304 с.
- [6] Красавин И.А., Орлова Г.В., Полосин В.М., Высокова Н.Н., Должникова Е.Н., Рябокобылко Ю.С., Евдокимова Н.Н., Беляков Е.А. Комплексообразующий сорбент, способ его получения и использования // Экологические системы и приборы. – 2007. – № 1. – С. 54-58.
- [7] Новаков И.А., Ваниев М.А., Шилина В.В., Бондаренко Л.А. Полиэпихлоргидрин – полиметилметакрилатные композиты // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2011. – Т. 12. – С. 41-44.
- [8] Менлигазиев Е.Ж., Ергожин Е.Е., Чалов А.К. Сульфокатиониты на основе диглицидиловых эфиров некоторых диоксибензолов, анилина и его производных // Известия АН КазССР. Серия химическая. – 1987. – № 4. – С.88-93.
- [9] Ергожин Е.Е. Достижения в области фундаментальных и прикладных исследований по химии ионного обмена и мембранных технологий за 20 лет независимости Республики Казахстан // Доклады. НАН РК. – 2011. – № 6. – С. 32-41.
- [10] Кирш Ю.Э. Ионообменные мембраны: полимерные материалы, способы формирования особенности гидратации и электрохимические свойства // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35. – С. 163-170.
- [11] Вийнберг Б. Ионообменная установка для извлечения никеля в Южной Африке // Цветные металлы. – 2010. – № 2. – С. 55-57.

REFERENCES

- [1] Ergozhin E.E., Beganova B.E. Polyelectrolytes and complexons. Almaty: Print-S, 2010. 164 p.
- [2] Furukawa J., Saegus T. Polymerization of aldehydes and oxides. M.: World, 1965. 479 p.
- [3] Eastham A. Cation polymerization. M., 1966. 302 p.
- [4] Dzharafarov V.D., Alyev N.A., Gusseinov E.T., Efendiyev A.A. Synthesis of polymerization oligomers by method of cation polymerization of α -oxides // High-molecular compounds. 2008. Vol. 50. P. 726-731.
- [5] Ergozhin E.E., Menligaziyev E.Zh. Polyfunctional ion-exchangers. Alma-Ata: Science, 1986. 304 p.
- [6] Krasavin I.A., Orlova G.V., Polosin V.M., Vysokova N.N., Dolzhnikova E.N., Ryabokobylko Yu.S., Evdokimova N.N., Belyakov E.A. Complexing sorbent, methods of it's obtaining and application // Ecological systems and equipment. 2007. N 1. P. 54-58.

[7] Novakov I.A., Vaniyev M.A., Shilina V.V., Bondarenko L.A. Polyepichlorohydrine – polymethylmethacrylate composites // News of high education institutes. Technology of light industry. 2011. Vol. 12. P. 41-44.

[8] Menligaziyev E.Zh., Ergozhin E.E., Chalov A.K. Sulphocationites based on diglicidyl esters of some dioxybenzenes, aniline and their derivatives // News of AS of KazSSR. Chemical series. 1987. N 4. P. 88-93.

[9] Ergozhin E.E. Achievements in area of fundamental and application studies on chemistry of ionic exchange and membrane technologies for 20 years of independence of the Republic of Kazakhstan // Reports of NAS of RK. 2011. N 6. P. 32-41.

[10] Kirsh Yu.E. Ion-exchange membranes: polymer materials, methods of formation, features of hydration and electrochemical properties // High-molecular compounds. 1993. Vol. 35. P. 163-170.

[11] Viinberg B. Ion-exchange unit for extraction of nickel in South Africa // Non-ferrous metals. 2010. N 2. P. 55-57.

Резюме

*Т.Қ. Жұмаділов, Р.Г. Кондауров, А.М. Имангазы,
Х. Химэрсэн, А.Д. Жора, З.Б. Малимбаева*

НЕОДИМ, РЕНИЙ ЖӘНЕ СКАНДИЙ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУДА ӨЗАРА ӨТІМДІ ПОЛИМЕРЛІК ТОРЛАРДЫҢ ҚАШЫҚТАН ӘРЕКЕТТЕСУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Полиакрил қышқылы (ПАҚ г), полиметакрил қышқылы (ПМАҚ г) және поли-4-винилпиридин (П4ВП г) негізінде өзара өтімді полимерлік торлармен, сонымен қатар олардың негізінде алынған интергелдік жүйелермен неодим, рений және скандий иондарын сорбциялау процесі зерттелді. Жоғарыда көрсетілген иондарды сорбциялау барысында «қашықтан әрекеттесу әсерінен» шығару дәрежесі айтарлықтай өсетіні (30%-ға дейін) анықталды. Макромолекулалардың активті буындарының қосымша ионизациясы сорбциялық қасиетінің анағұрлым өсуіне ықпал етеді.

Түйін сөздер: интергелді жүйе, өзара өтімді полимерлік торлар, өзара активтену, өзара ұйымдасу, сорбция

Summary

*T. K. Jumadilov, R. G. Kondaurov, A. M. Imangazy,
K. Khimersen, A. D. Zhora, Z. B. Malimbayeva*

FEATURES OF REMOTE INTERACTION OF INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS DURING SORPTION OF NEODYMIUM, RHENIUM AND SCANDIUM IONS

Sorption process of neodymium, rhenium and scandium ions by interpenetrating polymer networks based on polyacrylic acid (hPAA), polymethacrylic acid (hPMAA) and poly-4-vinylpyridine (hP4VP) and by intergel systems on their basis is studied. Found that “long-range effect” provides significant increase (up to 30%) of extraction degree. Additional ionization of active links leads to strong increase of sorption properties.

Keywords: intergel system, interpenetrating polymer networks, mutual activation, self-organization, sorption.

*T. P. MIKHAILOVSKAYA, P. B. VOROBYEV,
K. A. KADIRBEKOV, R. KURMAKYZY*

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

CATALYTIC ACTIVITY OF VANADIUM OXIDE CATALYSTS MODIFIED BY Ti, Sn, Zr OXIDES IN THE PARTIAL OXIDATION OF 4-METHYLPYRIDINE

Abstract. The results of catalytic activity of $V_2O_5 \cdot MeO_2$ (Me = Ti, Sn, Zr) binary catalysts in the partial oxidation of 4-methylpyridine are discussed. It was found that the binary vanadium zirconium oxide catalyst showed the greatest activity in this process. Isonicotinic acid is obtained with the highest yield (57%) at 270 °C and a molar ratio of 4-methylpyridine:O₂:H₂O=1:14:110.

Keywords: oxidation, 4-methylpyridine, isonicotinic acid, catalysts.

Pyridinecarboxylic acids have a high biological activity and serve as drugs or precursors of drugs. Nicotinic acid is an active substance in niacin (vitamin B3).

The global demand for nicotinic acid and its derivatives tends to increase and, according to forecasts for 2020, will reach 100,000 tons [1]. Isonicotinic acid is used in the synthesis of a number of anti-TB drugs of the isonicotinic acid hydrazide group (isoniazid, phtivazide, metazide, etc.) [2], antidepressants (iproniazide, nialamide), quinuclidic drugs (phencarol, oxylidine, aceclidine) [3] and is used in production of herbicides.

The coordination compounds of metals with isonicotinic acid are intensively studied in connection with the variety of properties they exhibit: catalytic, luminescent, magnetic, thermochromic, and are also used as precursors for the synthesis of nanosized metal oxides and nanocomposites during their thermal decomposition. Compounds based on isonicotinic acid are of interest due to the fact that isonicotinic acid as a ditope ligand (the functional group – COOH and a nitrogen heteroatom in the para position of the pyridine ring) cannot simultaneously form bonds with one metal ion and therefore is prone to the formation of polymers by intermolecular interaction with the formation of a hydrogen bond [4-7].

The vapor-phase oxidation of 4methylpyridine by air oxygen in the presence of oxide catalysts is the most rational method for the preparation of isonicotinic acids. Partial oxidation catalysts usually contain transition metal oxides, such as Ti, V, Cr, Mo, W [8].

At Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC the research is being conducted for searching development of new catalysts for this process, since the latter are widely used in the manufacture of drugs. The purpose of this work is the research of catalytic properties of V-Ti-O, V-Sn-O, V-Zr-O binary catalysts in the vapor-phase oxidation of 4-methylpyridine.

EXPERIMENTAL PART

In this work, dried and distilled 4-methylpyridine with boiling point of 141°/695 mm, $d_4^{20}=0.9547$, $n_D^{20}=1.5053$ was used. These characteristics corresponded to the reference data.

As initial components of the catalysts, we used vanadium pentoxide, titanium, tin, zirconium dioxides of analytical grade. The initial oxides in a molar ratio of 1:4 were ground in a porcelain mortar to form a homogeneous batch, which then was compressed into tablets of 15 mm in diameter and 3-4 mm in thickness and calcined at 640 °C for 4 hours. After cooling, the tablets were crushed into grains of 3-5 mm in size.

The specific surface area of the synthesized catalysts were determined by low-temperature nitrogen desorption method on the NOVA 1000e gas sorption analyzer from Quantachrome (USA).

The oxidation of 4-methylpyridine was carried out in a continuous installation of reaction tube made of stainless steel with a diameter of 20 mm and a length of 150 mm into which 10 ml of a granular catalyst was loaded.

The unreacted 4-methylpyridine and reaction products were trapped in air-lift type scrubbers filled with water and analyzed by gas-liquid chromatography. Isonicotinic acid was titrated with 0,035 N alkali using phenolphthalein.

The deep oxidation products were analyzed by LXM-8MD chromatograph with a thermal conductivity detector. The stainless steel columns had a length of 3,5 m and an inner diameter of 3 mm. The adsorbent for CO detection was an AG-5 activated carbon (0,25-0,50 mm), for CO₂ – polysorbent-1 (0,16-0,20 mm). The temperature of the thermostat was 40 °C.

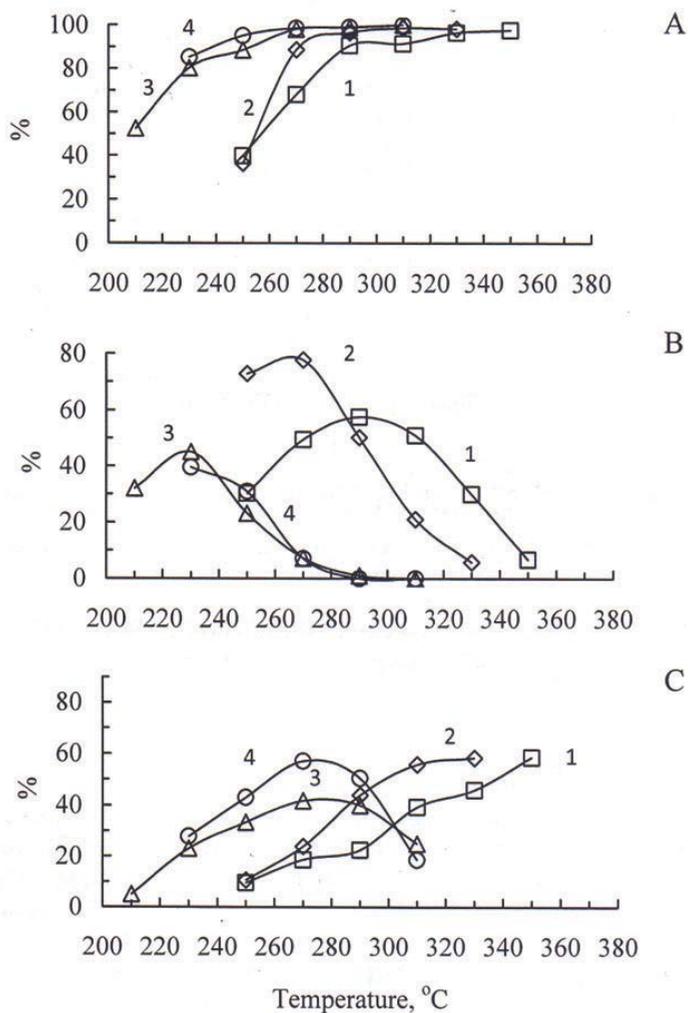
The B3LYP exchange-correlation density functional method and the Lanl2DZ two-exponential basis set with an effective core potential [9] was used for optimization of the geometry and calculation of total energy of the clusters modeling the active centers of the catalysts. Calculations were carried out in the Born-Oppenheimer approximation using the GAUSSIAN 09W program, version D.01.

RESULTS AND DISCUSSION

Binary catalysts of the composition V-Ti-O, V-Sn-O and V-Zr-O were prepared and tested for the purpose to search new active and selective catalysts for the vapor-phase oxidation of 4-methylpyridine.

The main oxidation products of 4-methylpyridine on these catalysts are pyridin-4-aldehyde and isonicotinic acid. The general laws of the reaction, in particular, the effect of temperature, the amount of oxygen (air) supplied to the reaction zone and water vapor on the yield of the main products of the reaction were investigated.

Figure 1 shows the results showing the change in the conversion of 4-methylpyridine and the yield of pyridin-4-aldehyde and isonicotinic acid on binary vanadium oxide catalysts depending on temperature.



The molar ratio of 4-methylpyridine:O₂:H₂O = 1:14:110.0.

Catalysts: 1 - V₂O₅, 2 - V₂O₅·4SnO₂, 3 - V₂O₅·4TiO₂, 4 - V₂O₅·4ZrO₂.

Figure 1 – The effect of temperature on the oxidation of 4-methylpyridine on binary catalysts of various compositions: A - conversion of 4-methylpyridine, B - the yield of pyridin-4-aldehyde, C - the yield of isonicotinic acid

For comparison, the results of the initial unmodified vanadium oxide catalyst are also given. It is seen from the presented data that binary catalysts incorporated with titanium, tin, and zirconium oxides in their activity are superior to vanadium pentoxide. The binary oxide vanadium-zirconium contact showed the greatest activity in this process. When the initial components were fed with a molar ratio of 4-methylpyridine:O₂:H₂O = 1:14:110.0 on this catalyst, the conversion of the initial substance even at a temperature of 230 °C reached 85%. According to the degree

of 4-methylpyridine conversion, the tested catalysts are arranged in the following order: $V_2O_5 < V_2O_5 \cdot 4SnO_2 < V_2O_5 \cdot 4TiO_2 < V_2O_5 \cdot 4ZrO_2$.

The yield of pyridin-4-aldehyde on a vanadium oxide catalyst under the studied conditions is 57,6 %. The highest selectivity in the formation of pyridine-4-aldehyde was shown by vanadium-tin contact (77,7% at a temperature of 270 °C).

Another oxidation product of 4-methylpyridine - isonicotinic acid - is formed on vanadium pentoxide with a yield of 58.6% at a relatively high temperature (350 °C). Isonicotinic acid is formed with a yield of 55,8-58,4% in the temperature range of 310-330 °C on the binary vanadium-tin catalyst. On the most active of the studied - vanadium zirconium oxide catalysts, the acid yield was 57 % at 270 °C.

It is known that the catalytic properties of multicomponent oxide systems are affected not only by their chemical composition, but also by the specific surface area and porous structure.

The specific surface area of the synthesized binary catalysts was determined by nitrogen adsorption method on the NOVA 1000e analyzer (Quantachrome, USA). The obtained results showed that the specific surface area of the vanadium-titanium catalyst is 0.31 m²/g, the vanadium-tin catalyst is 0.64 m²/g, and the specific surface area of the vanadium-zirconium catalyst is 10 times higher than the initial vanadium pentoxide (0.31 m²/g) and reaches 3.55 m²/g, which, obviously, led to an increase in its catalytic activity.

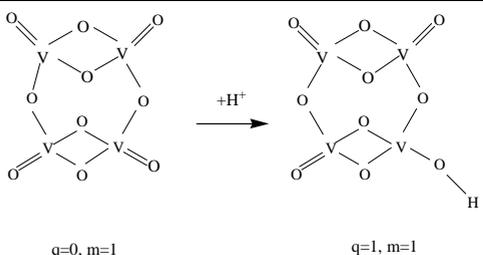
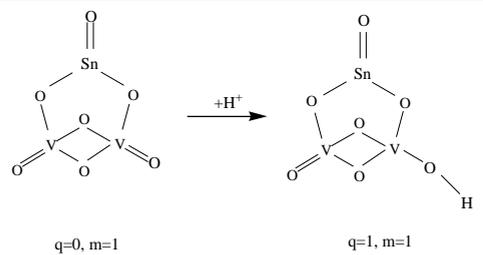
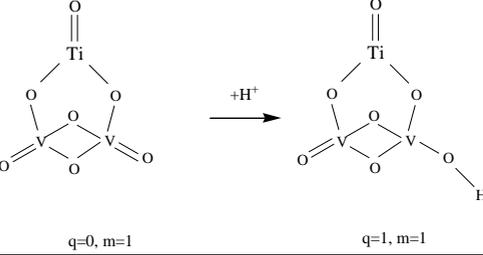
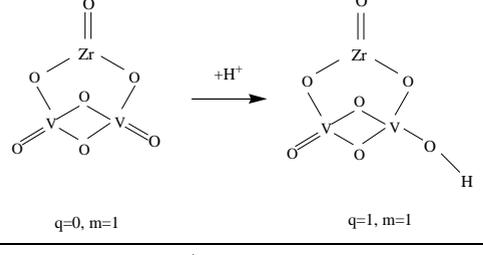
For interpretation of the experimental data on the relative catalytic activity of the studied compositions in the gas-phase oxidation of 4-methylpyridine, we carried out quantum-chemical calculations of the proton affinity of vanadyl oxygen [10], which is involved in the separation of proton from the oxidizing methyl substituent at the initial stages of 4-methylpyridine oxidation.

The active catalysts sites were modeled by clusters containing V_2O_5 , SnO_2 , TiO_2 , and ZrO_2 fragments. The proton affinity (nucleophilicity) of vanadyl oxygen was calculated as the difference in the total energies (E_{total}) of the initial and protonated clusters with optimized geometry. Thus, the proton affinity is equal to the energy released as a result of the proton addition detached from the methyl group to vanadyl oxygen.

A comparison of the experimental results (figure 1) and calculations (table 1) indicates that the catalytic activity of the studied compositions, estimated by the conversion of 4-methylpyridine and the yield of desired products, increases in the same series as the calculated proton affinity for vanadyl oxygen ($PA_{V=O}$, kJ·mol⁻¹) contact surfaces: V_2O_5 (756,9) < $V_2O_5 \cdot 4SnO_2$ (773,7) < $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ (801,6) < $V_2O_5 \cdot 4ZrO_2$ (827,9).

Figure 2 clearly demonstrates the obtained regularity.

Table 1 – Total energies of vanadium-containing clusters and their protonated forms (E_{total}), proton affinity of oxygen bound to a vanadium ion ($\text{PA}_{\text{V}=\text{O}}$) calculated by the DFT method (B3LYP / LanL2DZ)

Reaction	$-E_{\text{total}}$, a. u.		$\text{PA}_{\text{V}=\text{O}}^1$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Initial state	Final state	
 <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p>	1038.1701915	1038.4584905	756.9
 <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p>	672.9076577	673.2023395	773.7
 <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p>	727.7636779	728.0689935	801.6
 <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p>	716.2660144	716.5813479	827.9
<i>Примечание.</i> $^1 - \text{PA} = (E_{\text{initial}} - E_{\text{final}}) \cdot 2625.46$.			

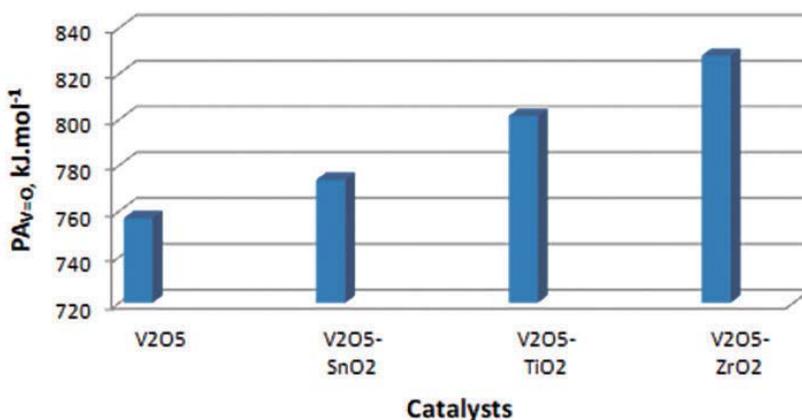


Figure 2 – The effect of modifiers on the proton affinity of vanadyl oxygen

Thus, as it is seen on the basis of the research, modification of vanadium pentoxide by the addition of tin, titanium, and zirconium increases oxygen nucleophilicity associated with vanadium, which entails an increase in the catalytic activity of the contacts during the oxidation of 4-methylpyridine.

REFERENCES

- [1] Goncalves E.M., Bernardes C.E.S., Diogo H.P., Minas da Piedade M.E. Energetics and Structure of Nicotinic Acid (Niacin) // *J. Phys. Chem. B*, 2010. 114 p.
- [2] Lakontseva E.E., Krasavin M.Yu.. Anti-tuberculosis activity of mono- and dialkyl derivatives of hydrazides of pyrazine- and pyridine-4-carboxylic acids // *University proceedings. Chemistry and chemical technology*. 2010. Vol. 53, No. 5. P. 28-30.
- [3] Yakhontov L.N. *Synthetic drugs* / L.N. Yakhontov, R.G. Glushkov. M.: Medicine, 1983. 272 p.
- [4] Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Yutkin M.P., Vasilenko I.A.. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of coordination polymers based on cadmium isonicotinate // *Coord. chemistry*. 2013. No. 4. P. 211-217.
- [5] Chen Q., Feng W., Zheng X., Xu Y. Metal-organic compounds // *Acta Crystallogr.* 2007. No. 63. P. 367-368.
- [6] Wen Y.S. Bond characterization of the 3-D framework structure of the copper(II) isonicotinic acid complex formed by hydrogen bonding / Y.S Wen, Y. Wang // *Chem. Res. Chin.* 2001. No. 3. P. 212.
- [7] Chen W.T. Synthesis. Crystal structure and photoluminescence of a novel zinc-isonicotinic acid complex / W.T. Chen // *Acta chim. sloven.* 2011. No. 3. P. 616-620.
- [8] Védrine J.C. Heterogeneous Partial (amm)Oxidation and Oxidative Dehydrogenation Catalysis on Mixed Metal Oxides // *Catalysts*. 2016, Vol. 6, No. 2. P. 1-26; doi:10.3390/catal6020022.
- [9] Koch W., Holthausen M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* / Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 293 p.
- [10] Margolis L.Ya. *Oxidation of hydrocarbons on heterogeneous catalysts*. M.: Chemistry, 1977. 328 p.

Резюме

Т. П. Михайловская, П. Б. Воробьев, Қ. А. Кадирбеков, Р. Курмақызы

**4-МЕТИЛПИРИДИННІҢ ПАРЦИАЛДЫ ТОТЫҒУЫНДАҒЫ
ОКСИДВАНАДИЛДІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫМЕН Ti, Sn, Zr ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН
ОКСИДТЕРІНІҢ КАТАЛИТКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ**

4-Метилпиридиннің парциалды тотығуында $V_2O_5 \cdot MeO_2$ ($Me = Ti, Sn, Zr$) бинарлы катализаторлардың каталитикалық белсенділігін зерттеу нәтижелері талқыланады. Бинарлы оксидті ванадий цирконий катализаторы осы процесте белсенділік танытқаны анықталды. 4-Метилпиридин: $O_2:H_2O$ молдік қатынасы 1:14:110 тең болғанда және 270 °С температурада изоникотин қышқылы үлкен шығымымен (57 %) алынды.

Түйін сөздер: парциалды тотығу, 4-метилпиридин, изоникотин қышқылы, катализаторлар.

Резюме

Т. П. Михайловская, П. Б. Воробьев, Қ. А. Кадирбеков, Р. Курмақызы

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ОКСИДАМИ Ti, Sn, Zr ОКСИДВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
В ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ 4-МЕТИЛПИРИДИНА**

Обсуждаются результаты исследования каталитической активности бинарных катализаторов $V_2O_5 \cdot MeO_2$ ($Me = Ti, Sn, Zr$) в парциальном окислении 4-метилпиридина. Установлено, что бинарный оксидный ванадийциркониевый катализатор проявил наибольшую активность в данном процессе. Изоникотиновая кислота с наибольшим выходом (57 %) получена при температуре 270 °С и мольном соотношении 4-метилпиридин: $O_2:H_2O=1:14:110$.

Ключевые слова: окисление, 4-метилпиридин, изоникотиновая кислота, катализаторы.

A. H. ZHAKINA^{1,2}, A. T. TAKIBAYEVA², S. A. SEMENOVA³,
A. N. AKZHOLTAI², A. ALZHANKYZY²

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

²Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan,

³Federal Research Center of Coal and Coal chemistry,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES OF A DISPERSED SYSTEM OBTAINED FROM NATURAL BIOPOLYMERS

Abstract. In this paper, the regularities of the processes of structure formation of mixed aqueous solutions of sodium humate with a natural polymer – gelatin are studied and their sorption properties are studied. The choice of gelatin as a natural polymer is due to its high gel-forming properties, the presence of functional groups that contribute to the formation of intermolecular bonds, as well as industrial availability.

To obtain a dispersed system, a method of mixing water solutions of the initial components is used, in which the self-organizing forces of the initial polymer components are manifested. The modifying influence of humate, pH of the medium and time on the process of system structure formation is studied. It is assumed that the stability of mixtures is related to the structure of the structure of humate and gelatin. That when combined, various forces of intermacromolecular interaction come to the fore and self-organizing capabilities of polymers are realized, which lead to a significant improvement in the properties of the original polymers. It is noted that the directed modification by combining polymers gives almost limitless possibilities for their application in various fields, primarily in wastewater treatment. Sorption properties of absorption of copper, nickel and lead ions from aqueous solutions of their salts were studied for the obtained mixtures of different compositions. The influence of the ratio of initial components on sorption is estimated. It was found that the sorption activity of polymer-polymer complexes increases with the increase in the humate mixture. The effectiveness of their application in sorption processes is shown and they are recommended as sorbents for wastewater treatment from heavy metal ions.

Key words: dispersion system, gelatin, sodium humate, sorption, sorbent, cleaning.

Introduction. Polymer materials are increasingly used in various fields of industry and in everyday life due to the ability to regulate the composition and an unlimited variety of properties.

Recently, researchers of various profiles have been paying close attention to the issues of obtaining a dispersed system from natural high-molecular compounds and studying their sorption properties [1-3].

One of the most important methods for obtaining such dispersion systems is mixing various polymer solutions. When combined, various forces of intermacromolecular interaction come to the fore and self-organizing capabilities of polymers are realized, which lead to a significant improvement in the properties of the original polymers. Directed modification by combining polymers gives almost limitless

possibilities for using polymer-polymer complexes in different fields. Polymer-polymer complexes are a new class of composite materials that can exhibit higher sorption properties, hydrolytic stability, and strength in comparison with the original components. The method of obtaining them is the most economical and technological method and allows in many cases to fundamentally change the performance properties of materials, reduce their cost [4-7].

Natural polymers offer great prospects for obtaining practically significant and environmentally safe polymer-polymer complexes. The most widely used biopolymer is gelatin.

Gelatin is the most widely studied and natural gel-forming, highly symmetric polypeptide polymer of protein nature, in which individual parts of macrocycles bind a peptide bond with NH-CO. It consists of 5 α -amino acids (the predominant γ -glycine), it is a typical polyampholite. The presence of peptide bonds, acidic and basic groups determines the ability of gelatin to form donor-acceptor complexes with humic acids. The isoelectric point of gelatin is located in the pH range from 4.8 to 5.1 [8, 9].

Natural ion-containing polymers include humic acids, which are formed in nature as a result of biochemical transformations of land vegetation and make up the main part of the organic mass of coal, peat and soil.

Humic acids (HA) are characterized by the presence of a condensed aromatic core and an exceptionally rich functional composition. They exhibit properties of colloidal substances, have surface-active properties, and participate in donor-acceptor and sorption interactions.

Numerous studies have shown that humic acids can bind almost all types of ecotoxicants, including transition metal ions and radionuclides [10].

Due to the lack of systematic research in the field of obtaining and using polymer-polymer complexes based on humic acid with natural polymer – gelatin, and taking into account the high complexing potential of humic acids, it seemed relevant to conduct research in this area.

The main purpose of this work is to study the dispersion system obtained from natural biopolymers and study their sorption properties [11].

EXPERIMENTAL PART

The initial raw material for obtaining humic acid was oxidized coals of the Shubarkol Deposit with a humic acid content of up to 60-80%. The work used a salt form of humic acid, in the form of sodium humate, which was isolated by alkaline extraction from oxidized coals of the Shubarkol Deposit. Feature SH: $\sum\text{COOH}+\text{OH}$ is 4.5 mg-eq/g, $\sum\text{COOH}$ – 3,0-3,5 mg-eq/g, A – 13-15 %, W^a – 10-12%, a nitrogen content of less than 1% [12-14].

Gelatin was used as a natural polymer. Gelatin solutions were prepared as follows: a certain amount of water was added to the gelatin suspension and left to swell for 10-12 hours at 10°C. Then the flask with the swollen gelatin after adding the necessary amount of water was immersed in a water bath, heated to 50°C and

kept in it until the gelatin completely dissolved. Characteristics of gelatin: humidity - 15%, ash content - 2 %, molecular weight – 70 000, $d^{20} = 1368 \text{ kg/m}^3$ [15].

The viscosity of polymer-polymer complexes was determined using a Ubellode viscometer with a capillary diameter $d = 0,56$ at 293 K with an accuracy of $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

To obtain polymer-polymer complexes based on sodium humate with gelatin, the method of mixing aqueous solutions of the initial components in various volume ratios at room temperature was used. Polymer-polymer complexes are stable in aqueous solution and there is no delamination. When dried, black films are formed.

To determine the sorption capacity of polymer-polymer complexes of different compositions, the absorption of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions of their salts at a concentration of 0.025 mol/l after a day was studied. When the sorption equilibrium is reached in the solution, the equilibrium concentration of metal ions is determined by complexometric titration. The sorption capacity of the rock was estimated by the static exchange capacity of SEC, mg-eq/g [16,17].

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the study showed that when mixing aqueous solutions, where the main component is a natural polymer-gelatin, and sodium humate is a modifier, homogeneous mixtures are formed that do not delaminate over time. The content of the modifier varied from 2 to 10 wt.% relative to the main polymer. The gelatin concentration was 7%. The choice of this concentration is due to the achievement of a critical concentration of gelation, which forms jellies with practically measurable strength. Their resistance to delamination is due to the action of intermolecular forces and the formation of hydrogen bonds between the original macromolecules [18].

The study of structure formation processes was carried out by changing the relative viscosity for mixtures of different compositions in time and pH. The relative viscosity of mixed solutions was determined by the viscometric method in thermostatically controlled capillary viscometers. The kinetics of structure formation processes in mixed solutions of gelatin with sodium humate is shown in table 1.

Table 1 shows that the highest relative viscosity values for gelatin mixtures with humate are observed at pH 3. The minimum viscosity is observed near the isoelectric point at pH 5, when all positive and negative charges are compensated and favorable conditions are created for compacting the macromolecules of the mixture. With an increase in the humate content in the mixture, the gelation time increases.

Obtaining stable, homogeneous, non-delaminating mixtures over time is associated with the structure of the structure of humate and gelatin. Such reactions are described by the basic laws established for the reaction between oppositely charged polyelectrolytes, since both humate and gelatin exhibit typical polyelectrolyte properties in aqueous solutions. Gelatin as a microporous substance has a very developed surface, so that in contact with an aqueous solution, both solvent and sodium humate penetrate into its array [19, 20].

Table 1 – Kinetics of changes in the relative viscosity of aqueous solutions of gelling polymer depending on the content of sodium humate and the holding time at 20°C

№	Time, day	Relative viscosity, η_{rv} , at the content of sodium humate in the mixture (% wt.)					
		0	2	4	6	8	10
Gelatin-sodium humate, pH 3							
1	0	1,50	1,45	1,41	1,37	1,33	1,28
	1	1,56	1,52	1,48	1,44	1,40	1,37
	2	1,60	1,56	1,52	1,48	1,44	1,41
	3	1,62	1,58	1,54	1,50	1,47	1,43
	4	1,66	1,63	1,60	1,58	1,55	1,53
Gelatin-sodium humate, pH 5							
2	0	1,24	1,21	1,19	1,16	1,13	1,12
	1	1,34	1,31	1,30	1,29	1,26	1,22
	2	1,40	1,37	1,34	1,31	1,28	1,26
	3	1,4	1,43	1,40	1,37	1,34	1,32
	4	1,54	1,51	1,48	1,45	1,43	1,40
Gelatin-sodium humate, pH 9							
3	0	1,30	1,28	1,25	1,23	1,21	1,19
	1	1,37	1,35	1,33	1,30	1,28	1,26
	2	1,42	1,40	1,37'	1,35	1,32	1,30
	3	1,46	1,44	1,41	1,39	1,37	1,35
	4	1,53	1,50	1,48	1,45	1,43	1,40

Despite the complexity of studying the sorption mechanism, the resulting polymer-polymer complexes can be considered as effective absorbers of both cations and anions due to their structural organization.

Sorption properties were studied for the obtained polymer-polymer complexes of different compositions. To determine the sorption capacity of polymer gelatin-humate films of different compositions, the absorption of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions of their salts with a concentration of 0.025 mol/l after a day was studied. When the sorption equilibrium is reached in the solution, the equilibrium concentration of metal ions is determined by complexometric titration with a solution of Trilon B. The sorption capacity of polycomplexes was estimated by the static exchange capacity of SEC. The results of the study of sorption of metal ions by the obtained complexes are shown in table 2.

Table 2 – Sorption of metal ions on gelatin-humate complexes of different composition

Gelatin : humate, the amount. %	SEC, mg-eq/g					
	Cu ²⁺		Ni ²⁺		Pb ²⁺	
	exper.	theoret.	exper.	theoret.	exper.	theoret.
100:0	0,13	0,13	0,38	0,38	1,00	1,00
90:10	0,38	0,36	0,75	0,54	1,25	1,14
60:40	1,00	1,03	1,00	1,02	1,50	1,55
50:50	1,25	1,26	1,13	1,19	1,63	1,69
40:60	1,75	1,48	1,38	2,10	1,88	1,82
10:90	2,25	2,15	1,75	1,35	2,13	2,23
0:100	2,38	2,38	2,00	2,00	2,37	2,37
*The salt concentration of 0.025 mol/l, S:L = 1:250, 20°C, 1 day.						

The data in table 2 allow us to evaluate the effect on sorption of the composition of the complex with a different ratio of gelatin and humate, the nature of the metal ion, and also to compare the sorption capacity of humate. Table 2 shows that polymer-polymer complexes have sufficient sorption capacity in relation to metal ions of copper, nickel and lead. As the humate mixture increases, the sorption activity of polycomplexes increases and is 0.38-2.25 mg-eq/g, depending on the composition. The obtained SEC values are comparable to the calculated values. A small synergistic increase is observed in the sorption of copper ions. A synergistic increase in the complexing ability of nickel in a gelatin medium was also found. SEC sorbents for nickel in the absence of gelatin do not exceed the value of 2.0 mg-eq/g. Lead ions in a mixed gelatin gel slightly reduce their complexing activity and, on average, show lower values of SEC than copper and nickel ions. The resulting polymer-polymer complexes can be recommended as sorbents in water treatment processes from heavy metal ions.

Conclusion. Thus, the research shows that polymer-polymer complexes based on humate and gelatin are obtained by a simple method of mixing their aqueous solutions. The regularities of the processes of their structure formation are studied using viscometry methods. The determining role of the concentration of the modifying additive, as well as the pH of the medium on the process of structure formation of the system is shown. Sorption properties of the obtained polymer-polymer complexes are investigated. The effectiveness of their application in sorption processes as sorbents for wastewater treatment from heavy metal ions is shown.

REFERENCES

- [1] Kuleznev V.N. Chemistry and physics of polymers. M.: Kolos, 2007. 367 p.
- [2] Khrustaleva G.K. The geological aspects of the production of humic preparations from coals // Review. information. M.: LLC "Geoinformtsentr", 2003. 50 p.
- [3] Zhakina A.H., Bektemisova A.U., Satymbaeva A.S., Akkulova Z.G., Zholbolsynova A.S. Investigation of gelatin-HUMATE sorbents // Proceedings of the International scientific and practical conference. "Clean water-2009". Kemerovo, 2009. P. 404-408.
- [4] Golovin G.S., Lesnikova E.B., Artemova N.I., Lukicheva V.P. Use of humic acids of solid combustible fossils // Chemistry of solid fuel. 2004. No 6. P. 43-49.
- [5] Reshetnyak E.A., Nikitina N. and etc. Protolytic and complexing properties of indicators in the gelatinous gel medium // Bulletin of Kharkov national University. Chemistry, 2005. Vol. 13 (36 № 669). P. 48-52.
- [6] Litmanovich O.E., Papisov I.M. The influence of the length of the macromolecules on the particle size of the metal recovered in the polymer solution // High molecular weight compounds. 1999. Vol. A41, No. 11. P. 1824-1830.
- [7] Sutyagin V.M., Bondaletov L.I. Chemistry and physics of polymers: textbook. Tomsk, 2003. 208 p.
- [8] Bataev A.A. Composite materials: structure, preparation, application. Novosibirsk: NSTU, 2002. 384 p.
- [9] Troitsky A.B., Solodovnik A.V., Pisky V.A. Structured disperse systems. Belgorod, 2005. 453 p.
- [10] Mashkov Yu.K. Polymer composite materials in tribotechnics. M.: LLC "Nedra" – business Center, 2004. 262 p.
- [11] Vlasov S.V. Fundamentals of plastics processing technology: textbook for universities. Cheboksary: SUE IPK Chuvashia, 2004. 596 p.
- [12] Patent № 17759. Kazakhstan. Polymer composition for obtaining film material / Zhubanov B. A., Kravtsova V. D., Iskakov R. M., Sariyeva R. B., Abilova M. B. Published 08.12.2005.
- [13] Bubnova M.L., A. I. Efremova et al. Relaxation properties of physical grids formed by hydrogen bonds // High molecular weight compounds. Ser.A. 2002. Vol. 44, No. 6. P. 967-972
- [14] Melnik O.P., Mank V.V. The role of water in the processes of structure formation of biopolymers // Question to chemists and chemistry technologies. 2010. No. 2. P. 1-17.
- [15] Shandryuk G.A., Koval M.V. et al. Hydrogen bonding as a method of modification of liquid crystal polymers and other substances // High molecular weight compounds. Ser.A. 2002. Vol. 44, No. 3. P. 434-442.
- [16] Saldadze K.M., Kopylova–Valova V.G. Complexing ion-exchange resins. M.: Chemistry, 1980. 336 p.
- [17] Patlazhan S.A. Diagrams of the state of polymer solutions forming thermo-reversible gels // High molecular compounds, A-B. 1998. Vol. 40, No. 5. P. 860-867.
- [18] Ryabova N.N. complexes of nickel (II) and copper (II) with anions of humic acids and their derivatives // Journal of applied chemistry. 2008. No. 1. P. 75-77.
- [19] Budaeva A.D., Zolotoe E.V., Khanturgaeva G.I., Zhambalova B.S. Sorption of copper and zinc from model solutions with humic acids // Chemistry for sustainable development. 2008. No. 16. P. 143-146.
- [20] Janos P., Kormunda M., Novak F., Zivotsky O., Fuotova J., Pilarova V. Multifunctional humate-based magnetic sorbent: Preparation, properties and sorption of Cu (II), phosphates and selected pesticides // React. And Funct. Polym. 2013. Vol. 73, No. 1. P. 46-52.

Резюме

*А. Х. Жакина, А. Т. Такибаева, С. А. Семенова,
А. Н. Ақжолтай, А. Әлжанқызы*

**ТАБИҒИ БИОПОЛИМЕРЛЕРДЕН АЛЫНҒАН ДИСПЕРСТІ
ЖҮЙЕНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

Жұмыста табиғи полимерлі – желатині бар натрий гуматының аралас су ерітінділерінің құрылым түзілу процестерінің заңдылықтары зерттелген және олардың сорбциялық қасиеттері зерттелген. Желатинді табиғи полимер ретінде таңдау – оның жоғары гель түзетін қасиеттеріне, функционалдық топтардың құрамындағы молекулааралық байланыстардың пайда болуына ықпал етуіне, сондай-ақ өнеркәсіптік қол жетімділігіне негізделген.

Дисперсиялық жүйені алу үшін бастапқы компоненттердің су ерітінділерін араластыру әдісі қолданылады, онда бастапқы полимерлік компоненттердің өздігінен ұйымдастырылатын күштері көрінеді. Гуматтың, рН ортаның және уақыттың жүйенің құрылым құру процесіне түрлендіруші әсері зерттелді. Қоспалардың тұрақтылығы гумат пен желатин құрылымының ерекшеліктерімен байланысты. Бірінші жоспарға біріктірілген кезде полимераралық өзара әрекеттесудің әр түрлі күштері шығады және бастапқы полимерлердің қасиеттерін айтарлықтай жақсартуға әкелетін полимерлердің өзін-өзі ұйымдастыру мүмкіндіктері іске асырылады. Полимерлерді біріктіру жолымен бағытталған модификация оларды әртүрлі салаларда және бірінші кезекте ағынды суларды тазалауда қолдануға шексіз мүмкіндік беретіні атап өтілді. Әртүрлі құрамдағы алынған қоспалар үшін олардың тұздарының су ерітінділерінен мыс, никель және қорғасынның иондарын сіңіру бойынша сорбциялық қасиеттері зерттелді. Бастапқы компоненттердің арақатынасы сорбцияға әсері бар екендігі бағаланды. Гумат қоспасының өсуімен полимер-полимерлі кешендердің сорбциялық белсенділігі өседі. Сорбциялық процестерде оларды қолданудың тиімділігі көрсетілген және ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазарту үшін сорбент ретінде ұсынылған.

Түйін сөздер: дисперсиялық жүйе, желатин, натрий гуматы, сорбция, сорбент, тазалау.

Резюме

*А. Х. Жакина, А. Т. Такибаева, С. А. Семенова,
А. Н. Ақжолтай, А. Әлжанқызы*

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ,
ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ПРИРОДНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ**

В работе изучены закономерности процессов структурообразования смешанных водных растворов гумата натрия с природным полимером – желатином и изучены их сорбционные свойства. Выбор желатина в качестве природного полимера обусловлен его высокими гелеобразующими свойствами, наличием в составе функциональных

групп, способствующих образованию межмолекулярных связей, а также промышленной доступностью.

Для получения дисперсной системы использован метод смешения водных растворов исходных компонентов, при котором проявляются самоорганизующие силы исходных полимерных компонентов. Изучено модифицирующее влияние гумата, pH среды и времени на процесс структурообразования системы. Предположено, что стабильность смесей связано с особенностями строения структуры гумата и желатина. Что при совмещении на первый план вступают различные силы межмакромолекулярного взаимодействия и реализуются самоорганизующие возможности полимеров, которые приводят к значительному улучшению свойств исходных полимеров. Отмечено, что направленная модификация путем совмещения полимеров дает практически безграничные возможности их применения в разных областях и в первую очередь в очистке сточных вод. Для полученных смесей разного состава изучены сорбционные свойства по поглощению ионов меди, никеля и свинца из водных растворов их солей. Оценено влияние на сорбцию соотношение исходных компонентов. Установлено, что с возрастанием в смеси гумата сорбционная активность полимер-полимерных комплексов возрастает. Показана эффективность их применения в сорбционных процессах и рекомендованы в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: дисперсионная система, желатин, гумат натрия, сорбция, сорбент, очистка.

P. B. VOROBYEV¹, T. P. MIKHAILOVSKAYA¹, A. M. IMANGAZY²

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

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

THE ROLE OF QUANTUM CHEMISTRY IN THE STUDY OF MECHANISM OF CATALYTIC OXIDATION AND OXIDATIVE AMMONOLYSIS REACTIONS

Abstract. The role of quantum chemistry in the study of the reactivity and mechanism of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis of methylaromatic compounds is discussed. The new approach based on a combination of experimental kinetic researches and quantum-chemical modeling of the active centers of vanadium oxide catalysts and their chemisorption interaction with methylpyridine molecules and the most likely products of their transformations has been developed in ICS. Application of this approach allowed to put forward hypotheses about the nature of such peculiar phenomena for catalysis, as promotion, energy compensation and synergistic effect.

Keywords: quantum chemistry, methylpyridines, reactivity, oxidation, oxidative ammonolysis, catalysts, mechanism.

Modern physical methods (spectroscopy of adsorbed molecules, slow electron diffraction, photoelectron spectroscopy, etc.) have provided catalysis with the possibility of obtaining valuable information about the patterns of reactions on the surface of a catalyst, its state, and changes under the influence of the reaction medium [1-5]. However, none of these methods gives reasons for unambiguous conclusions about the mechanism obtained only with its help. This limitation is caused, in particular, by the fact that often the conditions of physical studies do not correspond to the conditions of catalysis, and the intermediates found in isolation from kinetic studies can be dead ends, by-products and not be responsible for the course of the main catalytic reaction. This leads to the conclusion that in order to identify the true mechanism of the catalytic reaction, a combination of kinetic and other physicochemical studies is necessary. There are very few examples of such complex studies in the literature. At «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC [6] to study the mechanism of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis of methylaromatic compounds, a new approach was proposed based on a combination of experimental kinetic studies and quantum-chemical modeling of the active centers of vanadium oxide catalysts and their chemisorption interaction with methylpyridine molecules and the most likely products of their transformations. The development of high-performance computers and the emergence of new methods of quantum chemical calculations opened up great opportunities in this area.

At the first stages of the studies of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis of methyl aromatic compounds [7, 8], it was assumed that these processes proceed similarly to homogeneous oxidation, the mechanism of which is most

reliably described by A.N. Bakh [9] and the theory of radical chain processes with degenerate branches developed by N.N. Semenov [10]. This was facilitated by the fact that the homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation of certain hydrocarbons produced the same products. For these processes, schemes were discussed in detail in which free radicals were considered as intermediate forms. However, later by the EPR method, hydrocarbon or peroxide radicals were not detected on the surface of the catalysts during oxidation [11]. The hypothesis of a reaction mechanism with a homolytic cleavage of the C-H bond in an oxidizable methyl substituent is also evidenced by the absence of a correlation between the reaction rate and the homolytic cleavage energy of this bond. Thus, according to reference data [12], the experimental values of the energy of homolytic rupture (E_{C-H} , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) grow in the order: 2-methylpyridine (314) < 3-methylpyridine (318) < 4-methylpyridine (322) and do not correlate with their relative reactivity under conditions of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis (3-methylpyridine < 2-methylpyridine < 4-methylpyridine).

The transformation of views on the mechanism of the initial stages of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis occurred with the development of ideas about organic CH-acids [13-17], the development of a theory of adsorption and catalysis on the surface of transition metal oxides, the development of physical methods for the experimental study of intermediate surface compounds during the catalytic reaction [1-5]. Numerous studies have shown the important role of acid-base and redox properties of the surface of oxide catalysts, in particular, the role of various forms of oxygen and its binding energy to the surface of the catalyst in the formation of activity and selectivity of the catalyst.

Theoretical ideas about acids and bases, together with the results of kinetic experiments and quantum-chemical studies of the reactivity of methylpyridines at the Institute of Chemical Sciences, contributed to the formation of new views on the mechanism of catalytic reactions of oxidation and oxidative ammonolysis. They are based on the hypothesis of heterolytic cleavage of the C-H bond in the methyl group at the initial stages of the processes [6, 18, 19].

Since there are no experimental data on acid-base characteristics in the gas phase for most of the starting materials, we calculated their analogs using non-empirical (*ab initio*) quantum-chemical methods [20]. Chemisorption of initial materials on the surface of vanadium oxide catalysts was simulated using the cluster approximation, which is currently widely used to study the mechanism of heterogeneous catalytic reactions [21, 22]. Clusters and their complexes with substrates and products of their primary transformation (in our case, carbanions) were calculated using the density functional theory (DFT, Density Functional Theory) [23].

The electronic structure of pyridine resembles benzene [24]. All carbon and nitrogen atoms are in a sp^2 hybridization state, and all σ bonds (C-C, C-N, and C-H) lie in the same plane. Of the three hybrid orbitals of the nitrogen atom, two are involved in the formation of σ bonds with carbon atoms, and the third orbital contains an unshared pair of electrons and is not involved in the formation of bonds. A nitrogen atom with such an electronic configuration is called pyridine.

Due to the electron located on the non-hybridized p -orbitals, the nitrogen atom participates in the formation of a single electron cloud with p -electrons of five carbon atoms. Thus, pyridine is a π,π -conjugated system and satisfies the criteria of aromaticity [25]. As a result of higher electronegativity compared to the carbon atom, the pyridine nitrogen atom lowers the electron density on the carbon atoms of the aromatic ring, and therefore systems with the pyridine nitrogen atom are called π -deficient. In pyridine, the lone pair of electrons of the nitrogen atom does not take part in the formation of the π -electron sextet and is responsible for the manifestation of its basic properties.

The introduction of a methyl substituent into the pyridine ring substantially changes the nature of the compound, making it bifunctional. Remaining a base due to the presence of a nitrogen heteroatom, the compound acquires the properties of a CH-acid, capable of cleaving a proton from a methyl group under the action of a nucleophile, which has a fairly high proton affinity. The use of non-empirical quantum-chemical calculations with chemical accuracy [20] allows us to quantitatively evaluate the basicity and CH-acidity of the studied compounds.

The basicity of the initial methylpyridines (B) was calculated as the proton affinity (PA) based on the total energies of the initial molecules and their nitrogen-protonated ring forms with optimized geometry. We used the non-empirical quantum-chemical method (*ab initio*) with the Pople basis sets HF/6-311 + G(2d,2p), including two d -functions of non-hydrogen atoms (plus diffuse functions) and two p -functions of hydrogens:



$$PA = E_{\text{total}}(B) + E_{\text{total}}(H^+) - E_{\text{total}}(BH^+) \quad (2)$$

The total energy of the proton is a constant, and to compare the relative basicity of the initial compounds, you can use the equation:

$$PA = E_{\text{total}}(B) - E_{\text{total}}(BH^+) \quad (3)$$

Thus, the basicity of pyridine and its methyl derivatives is estimated by proton affinity, i.e. the amount of energy released as a result of the attachment of a proton to a nitrogen heteroatom and the formation of a new N–H bond due to its lone electron pair.

An interesting fact should be noted that the introduction of an electron-donating methyl substituent in the pyridine ring leads to an increase in basicity (proton affinity). Presumably, this effect is associated with a decrease in the degree of delocalization of the lone electron pair of the nitrogen atom, which in turn leads to an increase in its ability to interact with the Lewis and Bronsted acid centers of the catalyst surface. Methyl substituents at the 2- and 4-positions of the pyridine ring have the highest influence on the basicity due to the conjugation effect, and in the case of the 4-methyl group this effect is enhanced by «hyperconjugation» due to the aromaticity of the pyridine ring [24, 25]. The impact of the methyl substituent in position 3 on the basicity is much less, since it is associated with the manifestation of a weaker inductive effect.

The adsorption interaction of methylpyridines with a nitrogen atom and acid sites of the catalyst makes a significant contribution to the activation of methyl groups, which entails the transfer of the reaction center from the nitrogen atom of the ring to the methyl group. Despite the existing experimental methods for determining the basicity of organic compounds in the gas phase (high pressure mass spectrometry, ion-cyclotron resonance spectroscopy) [14], the information on this issue is far from complete. Therefore, we calculated the basicity values of isomeric methylpyridines as proton affinity (PA in equation 3).

The calculated proton affinity characterizing the basicity, calculated by the *ab initio* method [HF/6-311+G (2d, 2p)], is provided in table 1. It was established that the basicity of isomeric methylpyridines in the gas phase (PA, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) increases in the order:

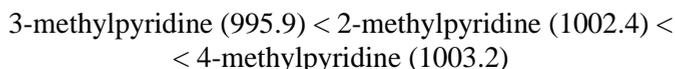


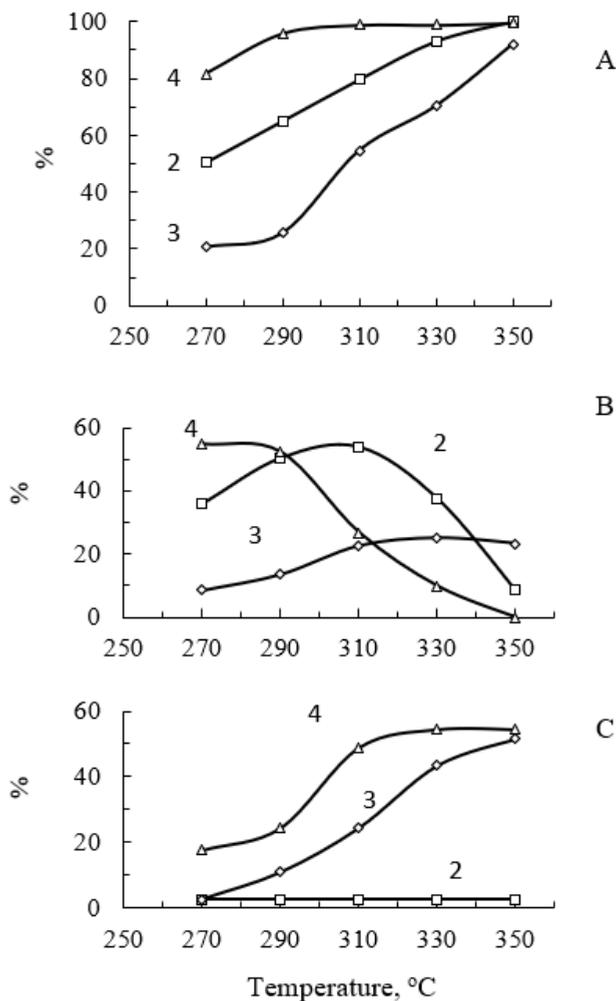
Table 1 – The total energies of the bases, protonated by nitrogen ring form (E_{total}), the proton affinity (PA), calculated by the *ab initio* method [HF/6-311+G(2d,2p)]

№	Compound	– E_{total} , a.u.		PA*, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
		isolated molecules (M)	protonated nitrogen rings form (MH^+)	
1	Pyridine	246.7650	247.1397	983.7
2	3-methylpyridine	285.8130	286.1923	995.9
3	2-methylpyridine	285.8171	286.1989	1002.4
4	4-methylpyridine	285.8152	286.1973	1003.2

Note: * $\text{PA} = (E_{\text{M}} - E_{\text{MH}^+}) \cdot 2625.46$.

In the same series, the reactivity of methylpyridines in the process of catalytic oxidation increases, estimated by the degree of conversion and the yield of partial oxidation products (figure 1). In the case of 2-methylpyridine, the low yield of picolinic acid is explained by its tendency to decarboxylation under conditions of vapor-phase catalytic oxidation.

The introduction of a methyl substituent into the pyridine ring leads to the appearance of a new property and makes these compounds bifunctional. It is known that methyl pyridines are among weak CH acids [13–16] and, under the action of a strong base, are able to cleave the proton from the methyl group, for example, in liquid phase deuterium exchange [17]. This reaction proceeds with the formation of carbanion. The coincidence of the sequence of changes in the reactivity of methylpyridines during deuterium exchange and in oxidation and oxidative ammolytic suggests that the activation of picolines methyl groups under the conditions of a heterogeneous catalytic reaction proceeds according to a similar mechanism with heterolytic cleavage of the C–H bond. In the catalytic reaction, the role of



Speed of submission methyl pyridines $36 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,
 molar the relation initial substance: O_2 : H_2O =1:15:113. A designation of curves (substance):
 2 - 2-methylpyridine, 3 - 3-methylpyridine, 4 - 4-methylpyridine.

Figure 1 – Influence of temperature on conversion methyl pyridines (A),
 an yields of pyridine-aldehydes (B) and pyridine-carboxylic acids (C)
 in conditions of oxidation on V-Ti-Al-O the catalyst

proton acceptors can be played by various forms of surface oxygen bound to vanadium atoms [11]. Obviously, the rate of deprotonation of methyl substituents converted to carboxy- or cyano-groups should influence the reaction rate. The data on the experimental values of CH acidity of methylaromatic molecules are not completely presented in the literature; therefore, using the non-empirical quantum-chemical ab initio method using the Pople basis sets [HF/6-311+G(2d,2p)], we

calculated values methyl group deprotonation enthalpies (DPE, Deprotonation Enthalpy) as analogues of CH acidity of methylpyridine molecules.

The equation for the reaction of CH-acid with a proton acceptor is:



$$\text{DPE} = E_{\text{total}}(\text{A}^-) + E_{\text{total}}(\text{BH}^+) - E_{\text{total}}(\text{AH}) - E_{\text{total}}(\text{B}) \quad (5)$$

where E_{total} is the total energy of the corresponding compound, B is the main center, the proton acceptor. For the same proton acceptor, the difference $E_{\text{total}}(\text{BH}^+) - E_{\text{total}}(\text{B})$ in equation (5), equal to the proton binding energy, can be considered constant. Therefore, to calculate the deprotonation enthalpy that characterizes the relative strength of CH acids, one can use an equation that includes the total energies of the carbon anions and the initial molecules with optimized geometry:

$$\text{DPE} = E_{\text{total}}(\text{A}^-) - E_{\text{total}}(\text{AH}) \quad (6)$$

According to the results of quantum-chemical calculations using the Pople basis sets [HF/6-311+G (2d, 2p)] (table 2), the CH-acidity of isomeric methylpyridines in the gas phase increases as the deprotonation of methyl groups (DPE, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) in a row:



Table 2 – The total energies of the molecules of isomeric methylpyridines and the corresponding anions (E_{total}), the enthalpies of proton detachment from methyl groups in the gas phase (DPE), the energies of the higher occupied molecular orbitals of anions (E_{HOMO}), calculated by the *ab initio* method [HF/6-311+G (2d,2p)]

№	Initial compound	$-E_{\text{total}}$, a.u.		DPE*, $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-E_{\text{HOMO}}$, $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
		molecules	anions		
1	3-methylpyridine	285.8130	285.1766	1670.8	87.1
2	2-methylpyridine	285.8171	285.1868	1654.9	116.4
3	4-methylpyridine	285.8152	285.1958	1626	148.1

Note: *DPE = $[E_{\text{total}}(\text{anion}) - E_{\text{total}}(\text{molecule})] \cdot 2625.46$.

While discussing the relationship between the structure and reactivity of methylpyridines, it is necessary to take into account the fact that, due to the peculiarities of their structure, they are bifunctional compounds. On the one hand, as mentioned above, the presence of an electron-withdrawing nitrogen atom in the cycle provides a qualitative difference between pyridine derivatives and methylbenzenes, giving them a higher basicity [24]. On the other hand, methylpyridines are among the weak CH acids and are capable of cleaving the proton from the methyl group. This structural feature of methylpyridines must be correlated with the surface properties of vanadium oxide catalysts, which contains both the Bronsted acid centers (surface proton donor hydroxyl groups) and Lewis (electron-

withdrawing valence-unsaturated metal cations) capable of interacting with a lone electron pair of nitrogen heteroatom and various vanadium bound oxygen species [11], responsible for the deprotonation of oxidizing methyl substituents.

Table 2 also gives the calculated energies of the highest occupied molecular orbitals of intermediate carbanions (E_{HOMO} , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), which characterize their stability [24]. The lone electron pair of the carbonation is located on the highest filled molecular orbital (HOMO). The more the lone electron pair is delocalized (i.e., the more its electron density is shifted toward the ring), the lower the energy of the HOMO (energy has a more negative value) and, therefore, the more stable the carbanion. The more stable the carbanion, the higher the probability that it will not capture the proton back, but will turn into the final reaction product (aldehyde, acid or nitrile).

According to the table 2, the methyl group of 4-picoline gives off a proton more easily, and the resulting carbanion is more stable than the 2- and 3-isomers; therefore, the conversion rate of 4-picoline to partial oxidation products is higher (figures 1 and 2).

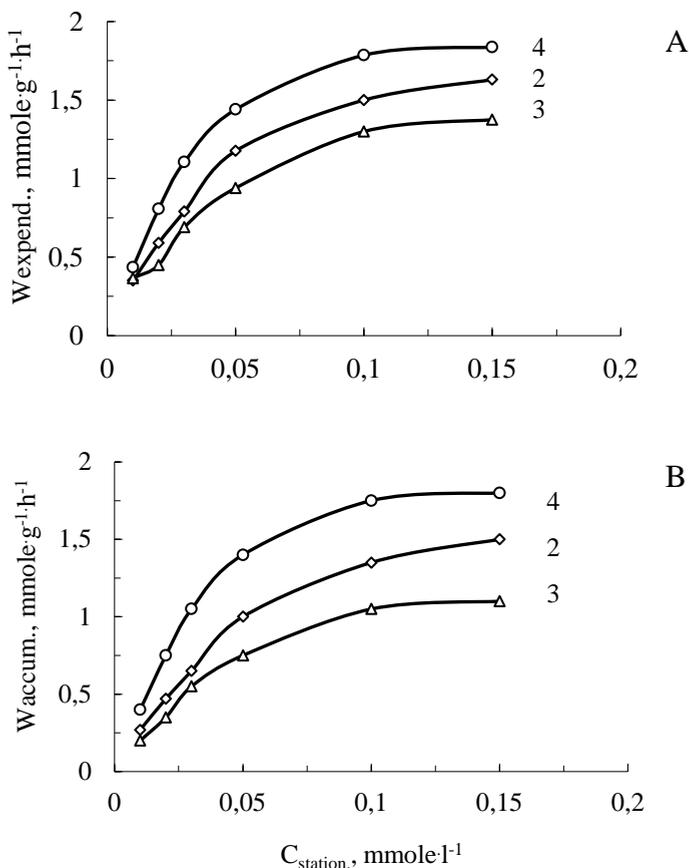
Pyridinecarboxylic acids and their derivatives have various physiological properties and are widely used in medicine and agriculture. Therefore, the promotion of vanadium pentoxide by additives of various oxides plays an important role in increasing the productivity of their synthesis processes.

Our studies of the 3- and 4-methylpyridines oxidation over a catalyst from individual V_2O_5 and over binary vanadium oxide catalysts obtained by its modification showed that additives of modifying oxides have a promoting effect on the catalytic properties of two-component contacts. The **promotion effect** is appeared in an increase in the conversion of the initial methylpyridines, an increase in the yield of the target products, and a decrease in the optimal reaction temperature for their obtaining.

Among the carboxylic acids of the pyridine series, nicotinic acid occupies an important place, on the basis of which Cordiamine, Feramide, Nicodan, Ethiacin, Vitamin PP and other therapeutic preparations are obtained [26]. Niacin is also used in the manufacture of premixes in animal husbandry. The preparation of nicotinic acid is currently based on the liquid-phase oxidation of 3-methylpyridine with inorganic oxidizing agents or the hydrolysis of nicotinic acid nitrile formed during the oxidative amonolysis of the initial methylpyridine [27].

We studied the catalytic properties of a number of catalysts containing V_2O_5 and Ti, Sn, Zr, Nb and Al oxides in the vapor-phase oxidation of 3-methylpyridine into nicotinic acid. It was established a relationship between the catalytic activity of the synthesized binary oxide catalysts and proton affinity calculated by quantum-chemical methods (nucleophilicity) of active oxygen bound to vanadium [18].

We interpreted the obtained experimental data using quantum chemical calculations, according to which titanium, tin, and zirconium dioxide, niobium pentoxide, and alumina (III), when added to vanadium pentoxide, can increase the proton affinity of vanadium-bound active oxygen, which is involved in the deprotonation of oxidized methyl 3-methylpyridine groups (figure 3).



Volumetric speed $6000 h^{-1}$. The initial concentration of oxygen 4.2 , ammonia $1.7 mol \cdot l^{-1}$. Temperature $390^{\circ}C$. Curve designation (initial material and products): 2 - 2-methylpyridine and picolinonitrile, 3 - 3-methylpyridine and nicotinonitrile, 4 - 4-methylpyridine and isonicotinonitrile.

Figure 2 – The effect of a stationary concentration of isomeric methylpyridines ($C_{station}$) on their expenditure rate (A) and nitrile accumulation (B) under conditions of oxidative ammonolysis over V_2O_5 catalyst

It was found that the modification of V_2O_5 with Ti, Sn, Zr, Nb, and Al oxides leads to an increase in the activity and selectivity of the vanadium oxide catalyst in the vapor-phase oxidation of 3-methylpyridine to nicotinic acid. It was shown that over two-component V_2O_5 -TiO₂, V_2O_5 -SnO₂, V_2O_5 -ZrO₂, V_2O_5 -Nb₂O₅ and V_2O_5 -Al₂O₃ catalysts, the conversion of 3-methylpyridine and the yield of nicotinic acid can be several times higher than the same indices on the catalyst from V_2O_5 . It was established that, when passing from V_2O_5 to two-component vanadium-containing catalysts, simultaneously with an increase in the values of the proton affinity calculated by the quantum-chemical method for active oxygen bound to vanadium (figure 3), the activity of contacts in the oxidation reaction increases [18].

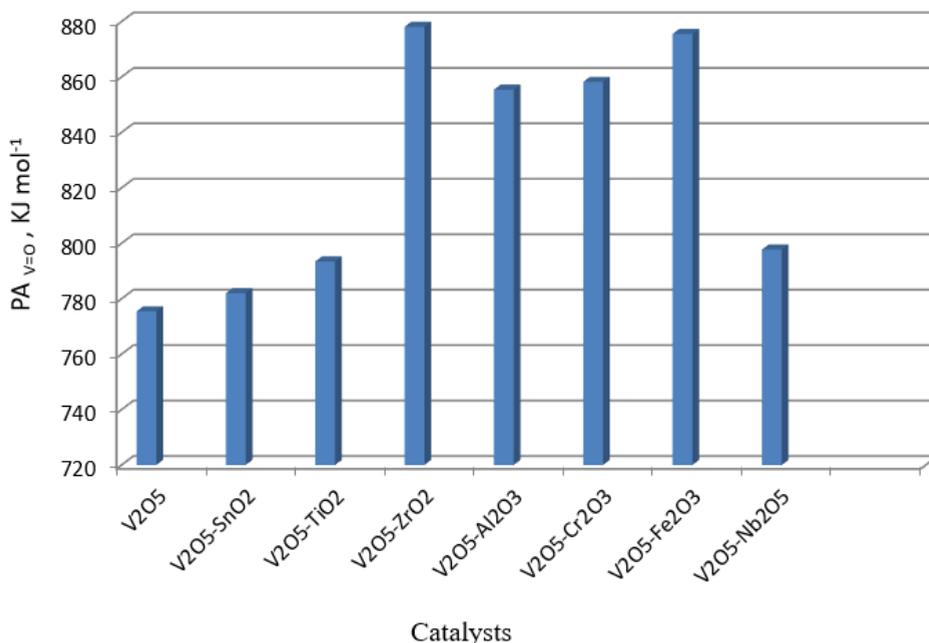


Figure 3 – The effect of modifiers on the proton affinity of vanadyl oxygen, calculated by Single Point using an extended basis (for the metal atoms, the Stuttgart two-exponential SSD set was used, for the other atoms, the basic set HF/6-31++G(d,p) was used, including polarization and diffuse functions). The geometry of the structures was previously optimized by the DFT method (B3LYP/LanL2DZ). Calculations using the G09W program

The active sites of the catalysts were modeled by clusters [21, 22] containing fragments of V₂O₅ and promoter oxides. Based on the obtained results, it can be concluded that the observed effect of the studied additives on the activity and selectivity of binary catalysts is associated with a change in their degree of nucleophilicity of vanadyl oxygen [11], which is involved in the deprotonation of an oxidizable methyl substituent.

The development of heterogeneous catalytic processes for the oxidation of 4-methylpyridine to isonicotinic acid, which is currently underway at «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, is aimed at developing new, more effective, environmentally friendly and safe methods for producing anti-tuberculosis drugs based on it [26].

In the oxidation of 4-methylpyridine on a fused catalyst of composition V₂O₅:TiO₂ = 1: 0.5, depending on the conditions, pyridine-4-aldehyde (yield 70–72%) or isonicotinic acid (yield 55–57%). It was noted that a decrease in the concentration of water vapor in the reaction mixture contributes to an increase in the yield of pyridine-4-aldehyde [28].

We studied the partial oxidation of 4-methylpyridine under comparable conditions on binary and ternary vanadium oxide catalysts promoted by additions of

titanium, aluminum, iron, and zirconium oxides, and also established the influence of the nature of the promoter oxide and reaction conditions on the selectivity of the oxidation process [18].

It was established that the nature of the modifier oxide has a noticeable effect on the selectivity of binary catalysts in the oxidation of 4-methylpyridine under the conditions studied. Over V-Ti- and V-Zr-oxide catalysts, the only partial oxidation product is isonicotinic acid, which is formed in low-temperature experiments with a selectivity of 85–98%. During the oxidation of 4-methylpyridine on catalysts made from individual vanadium (V) oxide and binary V–Al and V–Fe oxide catalysts, pyridine-4-carbaldehyde is found to be appreciable in addition to isonicotinic acid in the reaction products. The selectivity of the formation of isonicotinic acid on all the studied modified catalysts is higher than on the catalyst from individual vanadium (V) oxide. The nucleophilicity of vanadyl oxygen, calculated by us as the proton affinity for the binary catalysts, using an extended basis is also higher (the Studgardt two-exponential SSD set was used for metal atoms, and the basic set 6-31++G(d,p) was used for other atoms including polarization and diffuse functions) (figure 3).

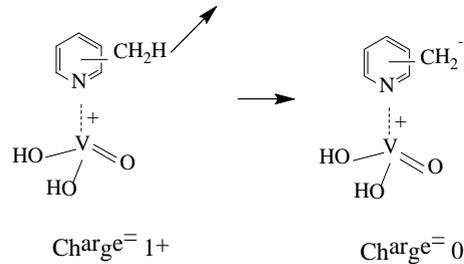
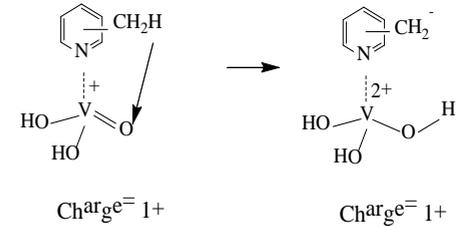
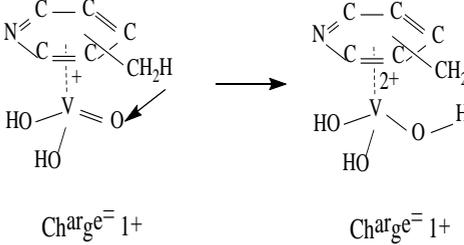
The partial oxidation of 4-methylpyridine to V_2O_5 and binary vanadium oxide catalysts promoted by TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and ZrO_2 additives was studied. The catalytic activity of the studied contacts and the calculated values of the proton affinity of vanadyl oxygen are compared (figure 3). It was suggested that the mechanism of individual vanadium pentoxide promotion by the listed oxides consists in increasing under their influence the nucleophilicity of vanadyl oxygen, which is responsible for the deprotonation of the oxidized methyl group of the substrate at the initial stages of the oxidation process.

We carried out the quantum-chemical modeling of the chemisorption of isomeric methylpyridines (MP) on the surface of a vanadium oxide catalyst with the transfer of a methyl group proton to vanadyl oxygen. The active center of the catalyst was modeled by a minimal cluster with one vanadium atom (table 3), as well as a two-core cluster containing the Lewis acid center (V^{4+} ion) and vanadyl oxygen (table 4).

The energy of heterolytic cleavage of the C–H bond in the methyl substituent was calculated from the difference in the total energies of the chemisorbed carbon anion and the molecule. Moreover, it was assumed that the proton detached from the methyl group is transferred «to infinity», and the charge of the carbon-anion/cluster complex changes from 1+ to zero. As can be seen from the table 3, the energy of heterolytic cleavage of the C–H bond in the methyl groups of chemisorbed substrates reaches significant values (more than $1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). At the same time, it is known that the experimentally determined activation energy of such reactions is 80–100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. It must be assumed that a decrease in the energy barrier under conditions of heterogeneous catalysis occurs, according to the views of academician G.K. Borekov [29], as a result of the compensation of a part of the energy required for heterolytic breaking of the C–H bond of the methyl group due to the energy released as a result of the addition of a proton to vanadyl oxygen with

the formation of a new V–O–H bond. Calculations showed that the values of the deprotonation enthalpy of the methyl group [DPE (ads.), kJ mol⁻¹] are of the same order as the experimental activation energies and decrease in the order 3-MP/cluster (238.5) < 2-MP/cluster (239.3) < 4-MP/cluster (163.5). According to the results of the experiment, under the conditions of catalytic oxidation, the conversion of the initial methylpyridines and the yield of partial oxidation products naturally increase in the same series with a decrease in the deprotonation enthalpy of methyl groups (figure 2).

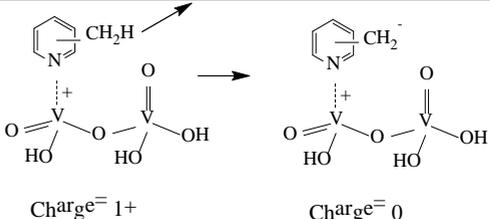
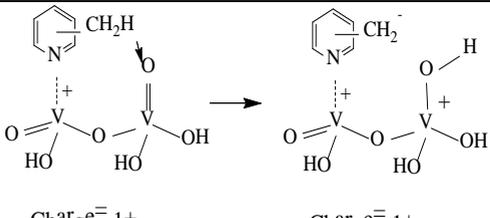
Table 3 – Total energies of methylpyridines and their carbanions (E_{total}) associated with the mononuclear Lewis acid center of the vanadium oxide catalyst (E_{total}), C–H bond heterolytic energy (E_{C-H}) and methyl group deprotonation enthalpy with energy compensation due to proton transfer to vanadyl oxygen (DPE) calculated by the DFT method (B3LYP/LanL2DZ)

Reaction without energy compensation	$-E_{total}$, a.u.		E_{C-H}^* , kJ·mol ⁻¹
	Chemisorbed molecule	Chemisorbed Carbanion	
 <p>Charge^{e-} 1+ Charge^{e-} 0</p>	585.6995 (3)	585.2514 (3)	1176.6 (3)
	585.6989 (2)	585.28824 (2)	1078.2 (2)
	585.7023 (4)	585.2981 (4)	1061.3 (4)
Energy Compensated Reaction	$-E_{total}$, a.u.		DPE*, kJ·mol ⁻¹
	Chemisorbed molecule	Chemisorbed Carbanion	
 <p>Charge^{e-} 1+ Charge^{e-} 1+</p>	585.6995 (3)	585.6084 (3)	239.3 (3)
	585.6989 (2)	585.6323 (2)	174.8 (2)
	585.7023 (4)	585.6400 (4)	163.5 (4)
 <p>Charge^{e-} 1+ Charge^{e-} 1+</p>	585.6995 (3)	585.6084 (3)	239.4 (3)
	585.6989 (2)	585.6327(2)	173.9 (2)
	585.7023 (4)	585.6400 (4)	163.5 (4)
<p>Note: *E_{C-H}, DPE = ($E_{anion/cluster} - E_{molecule/cluster}$) · 2625.46.</p>			

The sequence of changes in reactivity in the series of isomeric methylpyridines is also maintained under conditions of oxidative ammonolysis. According to the figure 3 results, in the studied range of stationary concentrations of methylpyridines, the rates of their expenditure and accumulation of cyanopyridines increase in the series: 3-methylpyridine < 2-methylpyridine < 4-methylpyridine.

In favor of the correctness of our use, for modeling the chemisorption of methylpyridines, of a minimal surface cluster (with one vanadium atom), the fact that, while passing to a more extended cluster with two vanadium atoms, the results of calculations of the energy of heterolytic C–H bond cleavage in methyl groups (E_{C-H}) and their deprotonation enthalpies (DPE) with proton transfer to vanadyl oxygen are practically unchanged (table 4).

Table 4 – The total energies of methylpyridines and their carbanions associated with the binuclear cluster (E_{total}), the deprotonation enthalpies of methyl substituents (DPE) calculated by the DFT method (B3LYP/LanL2DZ)

Reaction without energy compensation	$-E_{total}$, a.u.		E_{C-H}^* , kJ·mol ⁻¹
	Chemisorbed molecule	Chemisorbed Carbanion	
 <p>Charge^{e-} = 1+ Charge^{e-} = 0</p>	883.4949 (3)	883.0492 (3)	1170.1 (3)
	883.4969 (2)	883.0834 (2)	1085.5 (2)
	883.4975 (4)	883.0923 (4)	1063.7 (4)
Deprotonation of the CH ₃ substituent with proton transfer to vanadyl oxygen	$-E_{total}$, a.u.		DPE*, kJ·mol ⁻¹
	Chemisorbed molecule	Chemisorbed Carbanion	
 <p>Charge^{e-} = 1+ Charge^{e-} = 1+</p>	883.4949 (3)	883.4040 (3)	238.5 (3)
	883.4969 (2)	883.4297 (2)	176.3 (2)
	883.4975 (4)	883.4382 (4)	155.7 (4)
Note: * E_{C-H} , DPE = ($E_{anion/cluster} - E_{molecule/cluster}$) · 2625,5.			

Thus, as a result of experimental and theoretical studies, a correlation between the basicity and acidity of isomeric methylpyridines in the gas phase and their relative reactivity under conditions of gas-phase catalytic oxidation (figure 1) and oxidative ammonolysis (figure 2) was found, which is in favor of the staged mechanism of these reactions with heterolytic cleavage of the C–H bond in oxidizable methyl groups and the intermediate formation of carbanions. The reactivity of isomeric methylpyridines in oxidation and oxidative ammonolysis, estimated by

the rate of substrate expenditure and accumulation of the corresponding pyridine carboxylic acids and their nitriles, increases in the order: 3-methylpyridine < 2-methylpyridine < 4-methylpyridine and correlates with the enthalpy of deprotonation of the methyl substituent in the gas phase.

The first act of the catalytic process, of course, is their chemisorption on the contact surface. Of great theoretical and practical interest is the mechanism of interaction of methylpyridines with active centers of the surface of the vanadium oxide catalyst. According to [11], the surface of vanadium oxide catalysts contains Lewis acid sites (vanadium cations), on which methylpyridines can be adsorbed, as well as various forms of oxygen, which are responsible for the detachment of the proton from the oxidizing methyl group at the initial stages of the process. The active centers of the surface were modeled by clusters representing a fragment of the surface containing one or two vanadium atoms surrounded by oxygen atoms.

To simulate the chemisorption of the initial compounds and the primary products of their transformation (carbon anions) on the surface of the oxide catalyst, the density functional method (DFT, Density Functional Theory) was used [23]. To optimize the geometry and calculate the total energy of the complexes, we used the B3LYP exchange-correlation density functional method and the LanL2DZ two-exponential basis set with an effective core potential. At the first stage, the energies of the heterolytic bond cleavage of C–H methyl groups (E_{C-H}) were estimated by the difference in the total energies of the complexes of the starting compounds and the corresponding carbon anions with optimized geometry. It was found that the rates of expenditure of the initial compounds and the accumulation of pyridine carboxylic acids and their nitriles under conditions of oxidation and oxidative ammonolysis increase with decreasing E_{C-H} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) methyl groups of substrates associated with the cluster in the order: 3-methylpyridine (1176.6) – 2-methylpyridine (1078.2) – 4-methylpyridine (1063.7) (Table 3). Attention should be given to the high values of the heterolytic cleavage energy of the C–H bond of methyl groups.

According to academician Boreskov G.K. [29], an increase in the rate of heterogeneous catalytic reactions proceeding according to a separate mechanism is possible due to an increase in the degree of **energy compensation** of old bonds breaking due to the energy released at the stage of formation of new bonds. In our case, we are talking about lowering the high energy barrier at the stage of heterolytic breaking of the C–H bond in the oxidizable methyl group due to the energy released during the formation of a new V–O–H bond as a result of the addition of the proton detached from the methyl group to vanadyl oxygen. A similar compensation effect was demonstrated by the results of our calculations with simulation of proton transfer from a methyl group to vanadyl oxygen (table 3).

It is characteristic that the experimentally established reactivity of the substrates increases as the calculated DPE values of the «adsorbed» substrates ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) decrease in the series: 3-MP/cluster (239.3) – 2-MP/cluster (174.8) – 4-MP/cluster (163.5).

Calculations for complexes with planar adsorption of methylpyridines and their carbanions at the Lewis acid center led to almost the same DPE values (table 3).

Visualization of the results of quantum chemical calculations showed that in the process of optimizing the geometry of complexes with a planar arrangement of the molecule (anion), they are converted into complexes with vertically arranged molecules connected by a ring nitrogen atom to the vanadium cation. This can be explained by the fact that this type of adsorption is energetically more profitable. After activation of the molecule, the reaction center is transferred from the nitrogen atom to the methyl substituent.

As an experimental confirmation of the possibility and preference of «vertical» adsorption, one can refer to an article whose authors, using X-ray absorption spectroscopy (XAS) and scanning tunneling microscopy (STM), showed that during the adsorption of isomeric pyridine monocarboxylic acids on the surface of rutile TiO₂ (110) pyridine rings oriented so that their planes are mainly perpendicular to the surface [30].

Table 5 shows the rate constants of the stage of cyanopyridines formation (k_j) at 390°C, obtained by mathematical processing of the experimental kinetic data shown in figure 3. As can be seen from the table 5, the rate constants increase in the series 3-methylpyridine <2-methylpyridine <4-methylpyridine, as the basicity of the substrates (PA) increases and the enthalpy of deprotonation of their methyl groups in the gas phase decreases [DPE (gas)] and under conditions simulating chemisorption on catalyst surface [DPE (ads)].

Table 5 – Proton Affinity of methylpyridines in the gas phase (PA), the enthalpy of deprotonation of methyl substituents in the gas phase [DPE (gas)] and under conditions simulating chemisorption [DPE (ads)], the rate constants of the stage of cyanopyridines formation under conditions of oxidative ammonolysis on vanadium oxide catalyst at 390°C (k_i)

Compounds	PA, kJ mol ⁻¹	DPE (gas), kJ mol ⁻¹	DPE (ads), kJ mol ⁻¹	k_i , L·g ⁻¹ ·h ⁻¹
3-methylpyridine	995.9	1670.8	238.5	0.9883
2-methylpyridine	1002.4	1654.9	176.3	6.0746
4-methylpyridine	1003.2	1626	155.7	12.438

Thus, the results of quantum chemical calculations of the enthalpy of proton separation from methyl substituents of the studied compounds under conditions simulating chemisorption on the surface of a vanadium oxide catalyst correctly reflect the patterns of relative reactivity of methyl groups of the initial compounds under conditions of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis.

The approach developed at the Institute of Chemical Sciences to study the mechanism of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis of methylpyridines [6] differs from the literature [1-5] in that experimental data on relative catalytic activity are interpreted using the results of quantum-chemical modeling of chemisorption of substrates on active centers of the surface of vanadium oxide catalysts, as well as the processes of promotion of vanadium pentoxide by additives of oxides of various nature.

The application of the new approach allowed us to hypothesize the nature of the **synergistic effect** [31], which is observed with the simultaneous modification of vanadium pentoxide by the addition of two oxides: titanium (IV) and tin (IV), titanium (IV) and zirconium (IV), titanium (IV) and chromium (III), and manifests itself in a noticeable increase in catalytic activity during the transition from individual vanadium pentoxide and binary oxide systems to ternary contacts [32-38]. In the same series of catalysts, an increase in the calculated proton affinity of vanadyl oxygen in three-component catalysts was observed (figure 4).

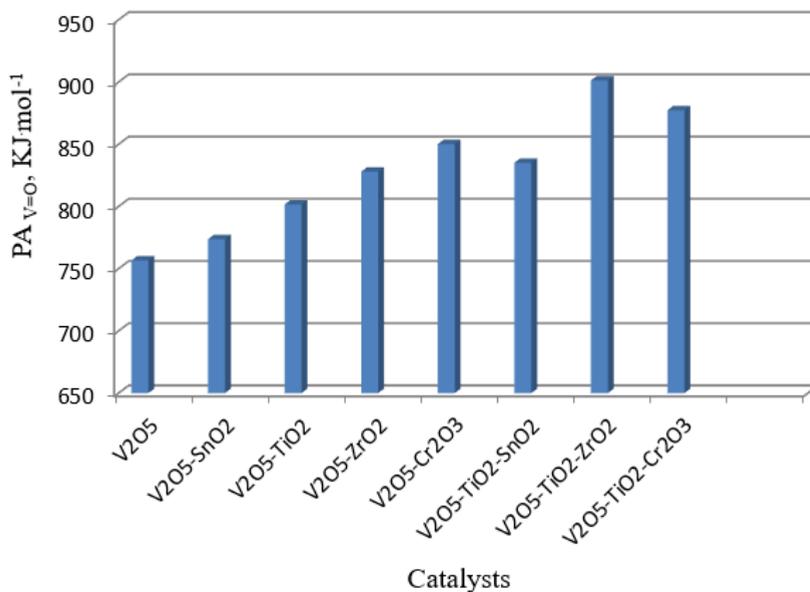


Figure 4 – The proton affinity of vanadyl oxygen V₂O₅, binary and ternary catalysts. DFT calculations (B3LYP/LanL2DZ)

Conclusion. For revealing the true mechanism of the catalytic reaction, a combination of kinetic and other physicochemical studies is necessary. There are very few examples of such complex studies in the literature. To study the mechanism of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis of methylaromatic compounds, a new approach based on a combination of experimental kinetic studies and quantum-chemical modeling of the active centers of vanadium oxide catalysts and their chemisorption interaction with methylpyridine molecules and the most likely products of their transformations was proposed at «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC. The development of high-performance computers and the emergence of new methods of quantum chemical calculations opened up great opportunities in this area.

REFERENCES

- [1] Kazanskiy V.B. Spectroscopic study of the state of surface ions of transition metals in supported oxide catalysts and the formation of surface complexes during chemisorption // *Kinetics and Catalysis*. 1970. Vol. 11. P. 455-466.
- [2] Davydov A.A. IR spectroscopy in surface chemistry of oxides. Novosibirsk: Nauka, 1984. 246 p.
- [3] Krylov O.V., Berman A.D. Physical methods for the study of in situ catalysis // *Advances in chemistry*. 1986. Vol. 55, № 3. P. 371-386.
- [4] Al'kaeva E.M., Andrushkevich T.V., Zenkovets G.A., Kryukova G.N., Tsybulya S.V. Formation of active state in vanadium – titanium oxide system regarding to reaction of oxidation of β -picoline to nicotinic acid // *Catal. Today*. 2000. Vol. 61. P. 249-254.
- [5] Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Zakharov I.I., Chesalov Yu.A. The mechanism of formation of carboxylic acids on oxide vanadium-containing catalysts // *Kinetics and catalysis*. 2005. Vol. 46, No. 2. P. 233-242.
- [6] Vorobyev P.B. Reactivity and conversion mechanism of alkyl derivatives of benzene and pyridine under conditions of oxidative ammonolysis: Abstract. diss. Doct. Chem. Sciences. Almaty, 2002. 52 p.
- [7] Suvorov B.V. Oxidative ammonolysis of organic compounds. Alma-Ata: "Science" of the Kazakh SSR, 1971. 210 p.
- [8] Suvorov B.V., Bukeikhanov N.R. Oxidative reactions in organic synthesis. M.: Chemistry, 1978. 200 p.
- [9] Bach A.N. Peroxidation theory of oxidation // *Problems of kinetics and catalysis*. Sat 4. Proceedings conf., Ded. the fortieth anniversary of the Bach-Engler peroxide theory. L., M.: GNTIHL, 1940. P. 18-27.
- [10] Semenov N.N. On some problems of chemical kinetics and reactivity. M.: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, 1958. 686 p.
- [11] Margolis L. Ya. Oxidation of hydrocarbons on heterogeneous catalysts. M.: Chemistry, 1977. 328 p.
- [12] Vedenev V.I., Gurvich L.V., Kondratyev V.N., Medvedev V.A., Frankevich E.L. Ionization potentials and electron affinity. (Directory). M.: Publishing. USSR Academy of Sciences, 1962. 215 p.
- [13] Cram D.J. Fundamentals of Carbanion Chemistry. New York – London: Academic Press, 1965. 290 p.
- [14] Kabachnik M.I. New in the theory of acids and bases // *Advances in Chemistry*. 1979. Vol. 49, No. 9. P. 1523-1547.
- [15] Reutov O.A., Beletskaya I.P., Butin K.P. CH-Acids. M.: Nauka, 1980. 247 p.
- [16] Bates R., Ogle K. Chemistry of carbanions. L.: Chemistry, 1987. 112 p.
- [17] Zatsepina N.N., Kirova A.V., Tupitsyn I.F. Study of CH-acidity of methyl-substituted heteroaromatic compounds by the method of deuterium-exchange // In: *Reactivity of Organic Compounds*. Tartu, 1968. Vol. 5, № 1. P. 70-87.
- [18] Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Saurambaeva L.I., Yugay O.K., Serebryanskaya A.P., Chukhno N.I., Kurmakyzy R. Pyridine monocarboxylic acids: properties, applications, methods receipt. Almaty: IP Bekitaeva, 2015. 254 p.
- [19] Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Serebryanskaya A.P., Yugay O. Oxidative ammonolysis of methyl aromatic compounds. Almaty: IP Bekitaeva, 2017. 282 p.
- [20] Clark T. Computer Chemistry. M.: Mir, 1990. 383 p.
- [21] Zhidomirov G.M., Chuvylkin N.D. Quantum-chemical methods in catalysis // *Advances in Chemistry*. 1986. Vol. 55, no. 3. P. 353-370.

[22] Zhidomirov G.M., Mikheikin I.D. Cluster approximation in quantum-chemical studies of chemisorption and surface structures // *Itogi Nauki i Tekhniki. Ser.: The structure of molecules and chemical bonding.* M.: VINITI, 1984. Vol. 9. 162 p.

[23] Kohn W., Holthausen M.C. *Chemist's Guide to Density Functional Theory.* Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 293 p.

[24] Higashi K., Baba H., Rembaum A. *Quantum Organic Chemistry / trans. from English Vargaftika M.N.; under the editorship of Devyatkina M.E.* M.: Mir, 1967. 379 p.

[25] Pozharsky A.F. *Theoretical foundations of the chemistry of heterocycles.* M.: Chemistry, 1985. 280 p.

[26] Mashkovsky M.D. *Medicines.* Vol. 2. Kharkov: Torsing, 1998. 1150 p.

[27] Chuck R. Technology development in nicotinate production // *Appl. Catalysis A: General.* 2005. Vol. 280, Issue 1. P. 75-82.

[28] Suvorov B.V., Kagarlitsky A.D., Afanasyeva T.A. Vapor-phase oxidation of certain 4-alkylpyridines on a fused vanadium-titanium catalyst // *Izv. Academy of Sciences of the Kazakh SSR. Ser. Chem.* 1974. No. 1. P. 51-55.

[29] Boreskov G.K. The essence of the catalytic action // *Journal of VHO them. DI. Mendeleev.* 1977. Vol. 22, № 5. P. 495-505.

[30] Schnadt J., Schiessling J., O'Shea J.N., Gray S.M., Patthey L., Johansson MK-J., Shi M., Krempaský J., Åhlund J., Karlsson P.G., Persson P., Mårtensson N., Brühwiler P.A. Structural study of adsorption of isonicotinic acid and related molecules on rutile TiO₂ (110) I: XAS and STM // *Surface Science.* 2003. Vol. 540, Issue 1. P. 39-54.

[31] Golodov V.A. Synergistic phenomena in catalysis // *Russian Chemical Journal.* 2000. Vol. XLIV, No. 3. P. 45-57.

[32] Sembaev D.Kh., Saurambaeva L.I., Pochtennaya V.M. Influence SnO₂ on formation of phase structure and catalytic properties of the vanadium - titanic catalyst // *Izvestiya AN KazSSR. Ser. chim.* 1992, № 5. P. 49-55.

[33] Saurambaeva L.I., Sembaev D.Kh., Kasimbekova Z.K., Agashkin O.V. About role SnO₂ in formation catalytic properties of system V₂O₅ - TiO₂ in oxidative ammonolysis of β-picoline // *Izvestiya AN KazSSR. Ser. chim.* 1993, № 5. P. 56-61.

[34] Vorobyev P., Mikhailovskaya T., Saurambaeva L.I., Yugay O.K. About the mechanism promoting actions dioxides of tin, titan and zirconium on activity and selectivity of three-componental catalysts of oxidation 3-methylpyridine // *Chemical Journal of Kazakhstan.* 2015, № 1. P. 21-31.

[35] Vorobyev P., Mikhailovskaya T., Yugay O., Serebryanskaya A., Chukhno N., Iman-gazy A. Catalytic Oxidation of 4-Methylpyridine on Modified Vanadium Oxide Catalysts // *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2018. Vol. 37, N. 3, P. 81-89. Clarivate Analytics. IF 0,860 (2017).

[36] Vorobyev P., Mikhailovskaya T., Yugay O., Serebryanskaya A., Kurmakyzy R. Vapour phase oxidation of 3- and 4-methylpyridines on vanadium oxide catalysts, modified by titanium and chromium oxides // *Chemical Journal of Kazakhstan.* 2019. № 1. P. 113-124.

[37] Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Tolemisova D.K. Oxidative transformation 2-, 3- and 4-methylpyridines at presence vanadium oxide catalyst modified by titanium and aluminum oxides // *Chemical Journal of Kazakhstan.* 2019. № 1. P. 157-165.

[38] Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Yugay O.K., Serebryanskaya A.P., Kurmakyzy R., Iman-gazy A.M. The role of the acids and bases theory in the representation formation of the catalytic oxidation and oxidative ammonolysis mechanism // *Chemical Journal of Kazakhstan.* 2019. № 2. P. 75-83.

Резюме

П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, А. М. Имангазы

**КАТАЛИТИКАЛЫҚ ТОТЫҒУ МЕН ТОТЫҚТЫРҒЫШ
АММОНОЛИЗ РЕАКЦИЯЛАРЫНЫҢ МЕХАНИЗМІН ЗЕРТТЕУДЕГІ
КВАНТТЫҚ ХИМИЯНЫҢ РӨЛІ**

Тотықтырғыш аммонолиздің ванадий оксидті катализаторға реакциялық қабілеттілігі және метилпиридиндердің парциалды тотығудағы механизмін зерттеудегі кванттық химияның рөлі талқыланады. Химиялық ғылымдар институтында жасалған жаңа тәсілді қолдану катализге тән құбылыстардың сипаты туралы гипотезаны алға жылжытуға, энергияның өтемақысы мен синергизм сияқты болжам жасауға мүмкіндік берді.

Түйін сөздер: кванттық химия, метилпиридиндер, реакциялық қабілеттілік, тотығу, тотықтырғыш аммонолиз, катализаторлар, механизм.

Резюме

П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, А. М. Имангазы

**РОЛЬ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИЗУЧЕНИИ МЕХАНИЗМА
РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА**

Обсуждается роль квантовой химии в исследовании реакционной способности метилпиридинов и механизма их парциального окисления и окислительного аммонолиза на ванадийоксидных катализаторах. Применение разработанного в ИХН нового подхода позволило выдвинуть гипотезу о природе таких свойственных для катализа явлений, как промотирование, компенсация энергии и синергизм.

Ключевые слова: квантовая химия, метилпиридины, реакционная способность, окисление, окислительный аммонолиз, катализаторы, механизм.

A. H. ZHAKINA^{1,2}, A. T. TAKIBAYEVA², S. A. SEMENOVA³,
A. ALZHANKYZY², A. N. AKZHOLTAI²

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry the Republic of Kazakhstan, Karaganda;

²Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan;

³Federal Research Center of Coal and Coal chemistry, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences

POLYCOMPLEXES BASED ON BIOPOLYMERS

Abstract. Studies of polymer complexes of humic acids with a synthetic polymer have broad prospects for directed modification of humic acids and for the creation of a new class of composite materials of various applications. As part of the creation of effective and environmentally friendly technologies for deep processing of coal mining waste and the production of new valuable import-substituting chemical products for multi-purpose purposes, studies have been conducted to obtain self-organizing humic polymers and their complexes with a synthetic polymer. The raw material for the production of sodium humate was oxidized coals of the Shubarkol Deposit with a content of humic acids up to 60-80%, isolated by alkaline extraction. As a synthetic polymer, polyacrylamide with a high molecular weight of $5.0 \cdot 10^5$, with a degree of hydrolysis of 10%, a content of carboxyl groups – 1.4 mg-eq/g and a characteristic viscosity – 6.2 was used. By the method of mixing solutions, polymer complexes of sodium humate with polyacrylamide were obtained and characterized. Their acid and sorption properties by copper ions were studied. The analysis of metal ions was carried out by the complexometric method. Synergetic effects of increasing acidic and sorption properties for the obtained polymer complexes were revealed, which manifest themselves about 30-40%. The application areas determined for obtained polycomplexes.

Keywords: polycomplexes, sodium humate, humic acids, polymers, polyacrylamide, sorption, complexometric method.

Introduction. The processes of structure formation between polymers with heterogeneous macromolecules are widespread in nature and are carried out in various industries. To date, there have been quite a large number of publications devoted to the problem of obtaining and applying polymer complexes by combining, which indicates their importance for a number of production processes, as well as for modeling complex biochemical processes [1-4]. Directed modification by combining polymers gives almost limitless possibilities for the use of polymer complexes in various fields of technology for the production of polymer coatings, films, binders, catalysis, medicine, bioengineering, textile and paper industries, processes of extraction, separation and concentration of metal ions and organic substances, as well as in other fields of science and technology [5].

Natural polymers present great prospects for obtaining practically significant and environmentally safe polymer gels and complexes. Natural ion-containing polymers include humic acids, formed in nature as a result of biochemical transformations of terrestrial vegetation and constituting the bulk of the organic mass of coal, peat, soils and sapropels.

Currently, there are various mixtures of humic acids, which are used in medicine, animal husbandry, poultry. Due to the lack of systematic research in the field of production and application of polymer complexes of humic acids with synthetic polymers and given the high natural complexing potential of humic acids, it seemed relevant to conduct research in this area. The combination of waste products with synthetic polymers leads to the creation of a new composite material, the properties of which are quantitatively and qualitatively different from the properties of each of its components. Varying the composition of the composite material, you can get a wide range of materials with the desired set of properties. Therefore, many composite materials are superior to traditional materials in their mechanical properties.

The aim of the work is to obtain polycomplexes based on sodium humate with polyacrylamide, and study their sorption properties [6-8].

EXPERIMENTAL PART

Oxidized coals of the Shubarkol Deposit contain humic acids about 60-80%, and is the initial raw material for the production of humic acids. In this work a salt form of humic acid such as sodium HUMATE, isolated by alkaline extraction from oxidized coals was used. HPa characteristic: $\sum\text{COOH}+\text{OH} - 4.5$ mg-eq/g, $\sum\text{COOH} - 3,0-3,5$ mg-eq/g, A- 13-15%, $W^a - 10-12\%$, nitrogen content-less than 1%.

A synthetic polymer - polyacrylamide (PAA) has following characteristics: molecular weight about $5.0 \cdot 10^5$ a.u.m. , a degree of hydrolysis of 10%, content of carboxyl groups – 1.4 mg-eq/g, and a characteristic viscosity of - 6.2. PAA is practically insoluble in organic solvents, and its melting point is 113°C. At interacting with water, polyacrylamide forms a gel. The average pH level can vary in the range of 7-14. The analysis of metal ions was carried out by the complexometric method.

To obtain polycomplexes of sodium humate with polyacrylamide, the 0.5% aqueous solutions of the initial components in various volume ratios were mixed at room temperature. Aqueous solutions of polymer complexes are stable, and delamination is not observed. At drying dark brown powders formed [9-13].

RESULTS AND DISCUSSION

Studies of polymer complexes of humic acids with various synthetic polymers have broad prospects for directed modification of humic acids and for the creation of a new class of composite materials of various applications, which can exhibit higher sorption properties, hydrolytic stability, strength and other specified properties in comparison with the initial compounds [14]. Humic acids are characterized by the presence of a condensed aromatic nucleus and an exceptionally rich functional composition. They exhibit the properties of colloidal substances, have surface-active properties and belong to self-organizing anionic polyfunctional

polyelectrolytes. The polyfunctionality of humic acids determines their ability to enter into ion exchange reactions, electron transfer (redox reactions) and complexation.

One of the little-studied ways to increase the desired humic acids and new practically important characteristics is the creation on their basis of polymer complexes with synthetic polymers [15].

The synthetic polymer used in the work, polyacrylamide, $(C_3H_5NO)_n$, is a universal chemical substance. The widespread use of PAA is due to its special chemical properties. PAA finds its application in various fields of human activity: in the oil refining industry, in medicine, in molecular biology, in the mining and processing sector. It is used in the production of polymer packaging, as well as as flocculants in the wastewater treatment process.

By mixing 0.5% aqueous solutions of the initial components in different volume ratios, at room temperature, we obtained polycomplexes of sodium humate with polyacrylamide of different composition [16]. The influence of the initial mixture composition on the process of structure formation is investigated. Noted that the determining factors of the process of formation of selected compounds and complexes are polymerchemistry concentration of the compound and pH, which is associated with the need to achieve a critical concentration of structuring. The conductometric method was used to study the acid-base composition and evidence of the formation of polycomplexes. The experimental data on the content of acid groups in PAA-GNa polycomplexes in comparison with additive values are presented in table 1.

Table 1 – Acidic properties of GN a-PAA polycomplexes of different composition

Composition of initial mixture G Na: PAA		$\Sigma COOH+OH$, Mg-EQ/g	
mass ratios,%	molar ratios.%	exp.	addit.
0 : 100	0 : 100	3,10	3,10
10 : 90	40 : 60	3,40	3,29
20 : 80	60 : 40	3,60	3,48
30 : 70	70 : 30	3,90	3,67
40 : 60	80 : 20	4,50	3,86
50 : 50	85 : 15	4,15	4,05
60 : 40	90 : 10	3,50	4,24
70 : 30	93 : 7	3,20	4,43
80 : 20	96 : 4	3,33	4,62
90 : 10	98 : 2	3,33	4,80
100 : 0	100 : 0	5,00	5,00

It is known that polyacrylamide is used as a flocculant in wastewater clarification, coagulant in metallurgy, flotation agent, dispersant, thickener. In water, polyacrylamide is gradually hydrolyzed to the ammonium salt of polyacrylic acid. Its macromolecules contain oxygen and nitrogen atoms, which act as proton acceptors. Amide and carboxylate groups of multicolored PAA participate in the formation of complexes [17].

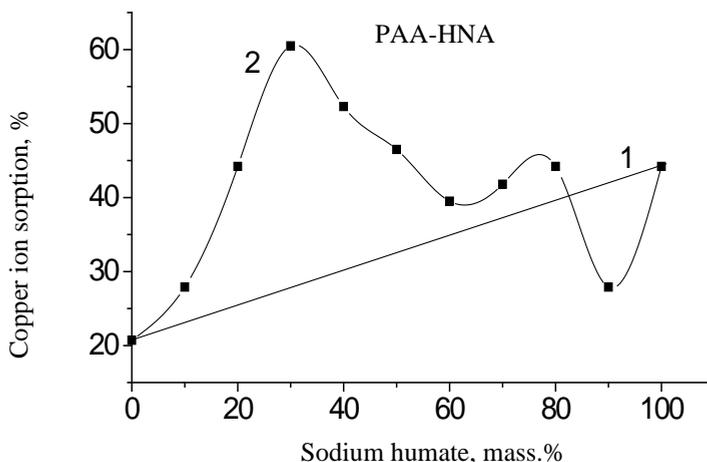
As can be seen from data table 1 with a higher content of humate in the mixture (50-90%) the complexation of humate with PAA occurs as a result due to the formation of hydrogen bonds between the acid and amide groups of initial components. At the content of humate in the mixture less than 40 mass %, a synergistic effect of acid groups is manifested.

Using the obtained polycomplexes of humate with polyacrylamide their sorption properties for copper ions were studied. The obtained experimental data and calculated additive ESR values were compared (table 2, figure).

The data of table 2 and the curve of the dependence on the sorption of copper ions by PAA polycomplexes - sodium humate on the composition of the initial mixture (figure) have two maxima: high - in the region of 80 mass.%, and insignificant in the region of 45% humate content in the mixture. In the area of 35-45% humate in the complex there is a synergistic effect of increasing the sorption of copper ions [18-20].

Table 2 – Sorption properties of HNA-PAA polycomplexes of different composition by copper ions ($[Cu^{2+}] - 0.025 \text{ mol/l}$)

Composition of the initial mixture NaH:PAA		SOE (Cu^{2+}), mg-eq/g		Sorption, %
mass ratios.%	molar ratios.%	exp..	addit.	exp..
0 : 100	0 : 100	1,19	1,19	20,7
10 : 90	40 : 60	1,84	1,31	27,9
20 : 80	60 : 40	1,45	1,43	44,2
30 : 70	70 : 30	1,80	1,54	60,5
40 : 60	80 : 20	1,65	1,66	52,3
50 : 50	85 : 15	1,52	1,79	46,5
60 : 40	90 : 10	1,48	1,91	39,5
70 : 30	93 : 7	1,53	2,03	41,8
80 : 20	96 : 4	1,75	2,14	44,2
90 : 10	98 : 2	1,68	2,26	27,9
100 : 0	100 : 0	2,38	2,38	44,2



Dependence on of copper ion sorption by HNA – PAA polycomplex:
1 - additive curve, 2 - experimental curve

Conclusion. Thus, based on experimental data have shown that polymer complexes of sodium humate with a synthetic polymer were formed by mixing their aqueous solutions. Acidic and sorption properties of polymer complexes have been studied using copper ion. Synergistic effects of increasing acid and sorption properties for polymer complexes have been found.

The obtained polycomplexes can be recommended as sorbents for purification wastewater treatment from heavy metals.

REFERENCES

- [1] Kuleznev V. N. Chemistry and physics of polymers. M.: Kolos, 2007. 367 p.
- [2] Honfenberg H., Paul D. // Polymer mixtures. Vol. 1 /Edited by Paul D., Newman S. M.: Mir, 1981. 494 p.
- [3] Kuleznev V. N., Wharf B., Pozharnova N. A. On intermolecular interactions in solutions of polymer mixtures. Conn. 2002. Ser. B. Vol. 44, No. 3. P. 512-515.
- [4] Zhakina A.H. Interpolymer sorbents // Bulletin of the University, sir. chem. 2010. No. 2. P. 129-134.
- [5] Askadsky A.A. The effect of strong intermolecular and chemical interactions on the compatibility of polymers // Successes of chemistry. 1999. Vol. 68, No. 4. P. 349-364.
- [6] Putsykin Yu.G., Shapovalov A.A. The use of humic sorbents to solve environmental problems // Transport and storage of petroleum products. 2003. No. 11. P. 17-18.
- [7] Bekturov E.A. // Polymer electrolytes, hydrogels, complexes and catalysts. 2007. P. 77-81.
- [8] Jeon I.-Y., Baek J.-B. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles // Materials. 2010. Vol. 3, No. 6. P. 3654-3674. doi.org/10.3390/ma3063654
- [9] Zhunusbekova, N.M. Mutual activation and sorption ability in relation to lanthanum ions of rarecrosslinked networks in intergel system based on polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels / N.M. Zhunusbekova, T.Jumadilov, Zh. Abilov, J. Grazulevicius et al. // Chemistry & Chemical Technology. 2017. Vol. 11, N 3. P. 188-194.

- [10] Ukhin K.O., Nechaev A.I., Valtsifer V.A. The polymerization rate of polyacrylamide-based tamping compositions as dependent on temperature and concentration of cross-linking agent // Vestnik of perm national research polytechnic university. 2017. N 2. P. 89-101.
- [11] Druzhinin, K. (2014). Composite polymer electrolytes based on lithium salts: solubility and conductivity // Chemical Bulletin of Kazakh National University, (3), 3-11. doi.org/10.15328/chemb_2014_33-11
- [12] Khutoryanskiy V.V., Smyslov R.Y., Yakimansky A.V. Modern Methods for Studying Polymer Complexes in Aqueous and Organic Solutions Polymer Science. Series A. 2018. Vol. 60, No 5. P. 553-576.
- [13] Chvalun S. N. Polymer nanocomposites // Nature. 2000. N 7. P. 1-13.
- [14] Sokolov Y.A., Gubanov S.M., Kandyrin L.B., Kalugina E.V. Polymer nanocomposites. Structure. Properties // Of Plastic. 2009. N 3. P. 18-23
- [15] Pichugin, E.A. Technological indicators of discharges of pollutants into the water body during the transition to the best available technologies / E. A. Pichugin, T. A. Mishurova, M. V. Cherepanov // Safety of technogenic and natural systems. 2017. No. 4. P. 85-119.
- [16] Ivanov A.E. Smart polymers as surface modifiers for bioanalytical devices and biomaterials: theory and practice / A.E. Ivanov, V.P. Zubov. // Russ. Chem. Rev. 2016. 85:6. P. 565-584.
- [17] Kurenkov V.F. water-Soluble acrylamide polymers // Soros educational journal. 1997. No. 5. P. 48-53
- [18] Innovation patent of RK No. 20266. Polymer composition for obtaining a film based on alicyclic polyimide and polyacrylamide / Zhubanov B. A., Umerzakova M. B., Kravtsova V. D., Iskakov R. M., Sarieva R. B.; publ. 15.12.2014; B. No. 12.
- [19] Sutyagin V.M., Bondaleto L.I. Chemistry and physics of polymers: textbook. Tomsk, 2003. 208 p.
- [20] Bataev A.A. Composite materials: structure, preparation, application. Novosibirsk: NSTU, 2002. 384 p.

Резюме

*А. Х. Жакина, А. Т. Такибаева, С. А. Семенова,
А. Әлжанқызы, А. Н. Ақжолтай*

БИОПОЛИМЕР НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИКОМПЛЕКСТЕР

Синтетикалық полимерлі гумин қышқылдарының полимерлі кешендерін зерттеу, гумин қышқылдарының бағытталған модификациясы мен кен ауқымды қолданбалы композициялық материалдардың жаңа класын құрудың кең перспективаларына ие. Көмір қалдықтарын терең өңдеудің тиімді және экологиялық таза технологияларын құрудың кең ауқымды мақсатта пайдалану үшін, жаңа құнды импортты алмастыратын химиялық өнімдерді өндіру аясында синтетикалық полимерлермен өзін-өзі ұйымдастыратын гуминді полимерлер мен олардың комплекстерін алу бойынша зерттеулер жүргізілді. Натрий гуматын өндіруге арналған бастапқы шикізат ретінде Шұбаркөл кен орнының тотыққан көмірлерінен сілтілік экстракциямен 60-80% дейін сірінділенген гумин қышқылдары болып табылады. Синтетикалық полимер ретінде молекулалық салмағы $5,0 \cdot 10^5$ м.а.б. болатын, гидролиз деңгейі 10%, карбоксил тобының мөлшері 1,4 мг-экв/г және сипаттауыш тұтқырлығы 6,2 болатын полиакриламидтер пайдаланылды. Натрий гуматының полиакриламидпен полимерлі кешенді қосылыстары олардың ерітінділерін араластыру арқылы алынды. Олардың қышқылдық және сорбциялық қасиеттері мыс иондары қатысында зерттелінді. Металл иондарын анықтау комплекстметриялық әдіспен жүргізілді. Алынған

полимерлі кешендер үшін натрий гуматының 30-40% мөлшерінде олардың қышқылдық және сорбциялық қасиеттердің жоғарылауының синергетикалық әсерлері анықталды. Алынған поликомплексер, шайынды су құрамын ауыр металл иондарынан тазартуда қолданылады.

Түйін сөздер: поликомплексер, натрий гуматы, гумин қышқылдары, полимерлер, полиакриламид, сорбция, комплексометрия.

Резюме

*А. Х. Жакина, А. Т. Такибаева, С. А. Семенова,
А. Әлжанқызы, А. Н. Ақжолтай*

ПОЛИКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА

Исследования полимерных комплексов гуминовых кислот с синтетическим полимером имеют широкие перспективы для направленной модификации гуминовых кислот и для создания нового класса композиционных материалов самого различного применения. В рамках создания эффективных и экологически безопасных технологий по глубокой переработке отходов угледобычи и производству новой ценной импортозамещающей химической продукции многоцелевого назначения проведены исследования по получению самоорганизующихся гуминовых полимеров и их комплексов с синтетическим полимером. Исходным сырьем для получения гумата натрия служили окисленные угли Шубаркольского месторождения с содержанием гуминовых кислот до 60-80%, выделенный методом щелочной экстракции. В качестве синтетического полимера использован полиакриламид с высокой молекулярной массой $5,0 \cdot 10^5$ а.е.м., со степенью гидролизованности 10%, содержанием карбоксильных групп – 1,4 мг-экв/г и характеристической вязкостью – 6,2. Методом смешения растворов получены и охарактеризованы полимерные комплексы гумата натрия с полиакриламидом. Изучены их кислотные и сорбционные свойства по ионам меди. Анализ ионов металлов проводили комплексометрическим методом. Обнаружены синергетические эффекты повышения кислотных и сорбционных свойств для полученных полимерных комплексов, проявляющиеся при содержании исходных гуматов натрия 30-40%. Определены области применения полученных поликомплексов в очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: поликомплекс, гумат натрия, гуминовые кислоты, полимеры, полиакриламид, сорбция, комплексометрический метод.

УДК 678

Д. Б. ТАСТАНБЕКОВ, М. М. ТУРСЫНБЕКОВА

НАО «КазННТУ им. К.И. Сатпаева», Алматы, Республика Казахстан

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТОВ ДЛЯ ОСТЕОСИНТЕЗА МЕТОДОМ ЛИТЬЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Аннотация. Целью данной статьи является изучение и подбор оптимальных условий литья под давлением биоразлагаемых полимеров для отливки медицинских имплантов. Освещен вопрос актуальности идеи и обоснована её значимость. Также рассмотрена схема получения изделия заданной формы биоразлагаемого полимера путем литья под давлением. Дан обзор на параметры процесса таких, как: температура и давление процесса, скорость впрыска, охлаждение изделия, характеристики пресс-формы.

Ключевые слова: литьё полимеров, медицинские импланты, биодegradируемость, PLGA, PLLA, остеосинтез.

Введение. В последние несколько десятилетий PLLA и PLGA рассматриваются как одни из наиболее перспективных полимеров для применения в биомедицинской инженерии, таких как пластины и винты в ортопедической хирургии и травматологии включая ортогнатическую и черепно-лицевую хирургию [1-4].

Использование биоразлагаемых полимеров как альтернатива титановым имплантам обусловлена рядом преимуществ:

- 1) избежание финансовых, временных затрат и стресса, связанных с необходимостью проведения повторной операции по извлечению металлического импланта по окончании лечения;
- 2) не препятствуют естественному росту костей, что актуально для пациентов детского возраста;
- 3) возможность наблюдения за состоянием пациента с помощью магнитно-резонансной томографии;
- 4) врачам не требуется прохождения специального обучения для работы с биоразлагаемыми имплантами, поскольку их форма и размеры аналогичны металлическим имплантам.

Одним из часто используемых методов в производстве медицинских изделий, является литьё под давлением. Данный метод позволяет разрабатывать сложные геометрические формы наиболее экономически выгодным способом.

К медицинским имплантам выдвигаются жесткие требования касательно их стабильности, прочности, пластичности. Однако на стабильность механических свойств и физико-химические свойства резорбируемого материала также может сильно влиять процесс изготовления и конструкция устройств [5-8].

Метод литья под давлением. Полимеризация PLLA и сополимеризация PLGA проходит благодаря раскрытию цикла. Их химическая структура за счет обретения линейности позволяет осуществлять переработку полимеров методом литья под давлением. Этот метод – наиболее широко используемый процесс для переработки полимеров, особенно для изделий, которые сложны по форме и требуют высокой точности в размерах и гранях. Схема процесса литья показана на рисунке.

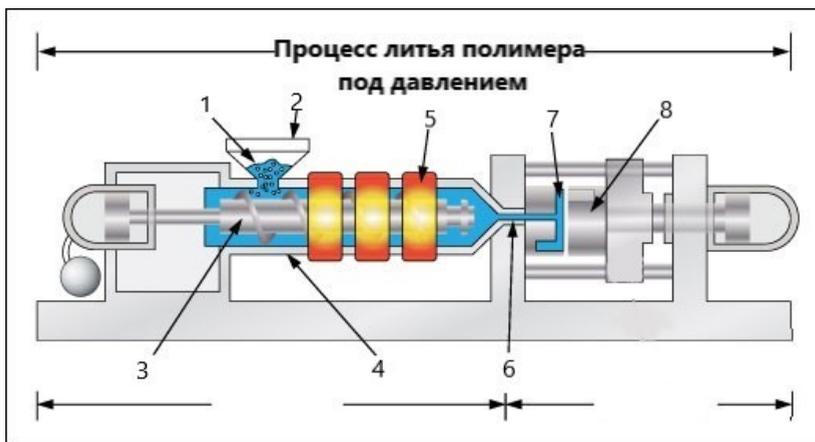


Схема процесса литья полимера: 1 - гранулированный полимер, 2 - приемник, 3 - поршневой винт, 4 - цилиндр, 5 - нагревательный элемент, 6 - сопло, 7 - полость формы, 8 - форма

В приемник (2) засыпается гранулированный полимер (1). Через дозирующее устройство полимер поступает в цилиндр (4), с нагревательными элементами (5). Началом цикла литья принимается замыкание подвижной половины формы (8) с неподвижной формой детали (7). Сразу после того, как пресс-формы будут соединены, сопло открывается, и поршневой винт (3) движется вперед под давлением (до 200 МПа) впрыскивает расплав в охлаждаемую форму.

После впрыскивания расплав быстро затвердевает, поскольку температура формы намного ниже температуры расплава. Это в свою очередь приводит к уменьшению объема полимера в форме. С целью заполнения полностью всей формы, а также во избежание вытекания расплава из формы, поршневым винтом в течение непродолжительного времени поддерживается давление.

Затем поршневой винт возвращают в исходное состояние, а из приемника (2) в цилиндр поступает новая порция материала.

В форме расплав охлаждается до полного затвердевания, продолжительность которого зависит от вязкости расплава и толщины стенки отливки. После затвердевания подвижная половина формы отводится назад и форма размыкается [9].

Влияние параметров литья на процесс. Механические свойства полимера зависят от параметров литья под давлением, таких как: температура и давление процесса, скорость впрыска, охлаждение изделия, характеристики пресс-формы.

Температура процесса. Температура процесса является фундаментальной переменной в процессе литья под давлением. Она должна быть непрерывно контролироваться и удерживаться на определенном уровне [10]. Температурный режим подбирается в зависимости от планируемого к переработке полимера, точнее его температуры плавления. Так, температура плавления у PLLA находится в пределах 180-200 °С в зависимости от чистоты мономера и степени полимеризации, а у PLGA, исходя из соотношения молочной и гликолевой кислот, температура варьируется в интервале 210–215°С [11], дальнейшее повышение приводит к деструкции полимера. Важно отметить, что температура плавления у PGA составляет 300 °С, следовательно высокое содержание гликолевой кислоты в сополимере обуславливает повышение температуры плавления сополимера.

Давление процесса. При литье под давлением авторы [12] использовали давление впрыска 40 МПа в течение 5 с и давление выдержки 20 МПа бар в течение 15 с.

Скорость впрыска. Впрыск должен происходить быстро, чтобы предотвратить замерзание расплава во это время. Профиль скорости впрыска должен обеспечивать быстрое заполнение менее критических областей, таких как поршневой винт, при замедлении у сопла.

Охлаждение изделия. Неравномерное охлаждение может привести к дифференциальной усадке, что приведет к деформированному продукту. Поэтому необходимо контролировать процесс охлаждения и держать их постоянными. Время охлаждения 5 с.

Пресс-форма. Согласно исследованиям авторов [13], PLLA имеет склонность к конденсации на холодных поверхностях, что может повлиять на поверхность и вес отлитых в форму изделий. Этот момент следует учитывать, так как это свойство полимера задает минимальную температуру пресс-формы, которую можно использовать во время литья PLLA 30-35 °С. Помимо температуры формы, на снижение конденсации положительно влияет увеличенная скоростью впрыска во время заполнения и использование пресс-форм с отполированными поверхностями.

Заключение. Резюмируя вышесказанные данные, можно сделать вывод, что на сегодняшний день биоразлагаемые полимеры обладают рядом преимуществ над существующими аналогами. Широкие возможности их применения, в частности применение их в медицине, подтверждает их биосовместимость с живым организмом, а экологичность сырья обуславливают возрастающий спрос на полимеры данной группы.

Так как объекты нашего исследования являются термопластичными полимерами, они поддаются тем же методам переработки, что и синтетические полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Suuronen R., Haers P.E., Lindqvist C., Sailer H.F. Update on bioresorbable plates in maxillofacial surgery // *Facial Plastic Surgery*. 1999. Vol. 15, N 1. P. 61-72.
- [2] Eppley B.L. Use of resorbable plates and screws in pediatric facial fractures // *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2005. Vol. 63, N 3. P. 385-391.
- [3] Peltoniemi H., Ashammakhi N., Kontio R. The use of bioabsorbable osteofixation devices in craniomaxillofacial surgery // *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontics*. 2002. Vol. 94, N 1. P. 5-14.
- [4] Holmes R.E., Cohen S.R., Cornwall G.B., Thomas K.A., Kleinhenz K.K. and Beckett M. Z. MacroPore resorbable devices in craniofacial surgery // *Clinics in Plastic Surgery*. 2004. Vol. 31, N 3. P. 393-406.
- [5] Leiggener C.S., Curtis R., Rahn B.A. Effects of chemical composition and design of poly (L/DLLactide) implants on the healing of cranial defects // *Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery*. 1998. Vol. 26. P. 151.
- [6] Schiller C., Rasche C., Wehmöller M. Geometrically structured implants for cranial reconstruction made of biodegradable polyesters and calcium phosphate/calcium carbonate // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, N 7-8. P. 1239-1247.
- [7] Hyon S.-H., Jamshidi K., Ikada Y. Effects of Residual Monomer on the Degradation of DL-Lactide Polymer // *Polymer International*. 1998. Vol. 46, N 3. P. 196-202.
- [8] Ghosh S., Viana J.C., Reis R.L., Mano J.F. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of injection-molded poly(L-lactic acid) // *Polymer Engineering and Science*. 2007. Vol. 46, N 7. P. 1141-1147.
- [9] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000373>.html
- [10] Agrawal A.R., Pandelidis I.O., Pecht M. Injection-Molding Process Control-A Review // Department of Mechanical Engineering University of Maryland College Park, 1987,
- [11] Малафеева К.В., Москалюк О.А., Юдин В.Е., Седуше Н.Г., Чвалун С.Н., Елоховский В.Ю., Попова Е.Н., Иванькова Е.М. Получение и свойства волокон из сополимера молочной и гликолевой кислот // *Высокомолекулярные соединения*. 2017. Серия А. Т. 59, № 1. С. 47-52.
- [12] Willberg-Keyriläinen Pia, Hannes Orelma and Ropponen Jarmo Injection Molding of Thermoplastic Cellulose Esters and Their Compatibility with Poly(Lactic Acid) and Polyethylene // *Materials (Basel)*. 2018 Dec, Nov 23. N 11(12): 2358.
- [13] Dorgan J.R., Lehermeier H., Mang, M. Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s // *In J Polym environ*. 2000. N 8. P. 1-9.

REFERENCES

- [1] Suuronen R., Haers P.E., Lindqvist C., Sailer H.F. Update on bioresorbable plates in maxillofacial surgery // *Facial Plastic Surgery*. 1999. Vol. 15, N 1. P. 61-72.
- [2] Eppley B.L. Use of resorbable plates and screws in pediatric facial fractures // *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 2005. Vol. 63, N 3. P. 385-391.
- [3] Peltoniemi H., Ashammakhi N., Kontio R. The use of bioabsorbable osteofixation devices in craniomaxillofacial surgery // *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontics*. 2002. Vol. 94, N 1. P. 5-14.
- [4] Holmes R.E., Cohen S.R., Cornwall G.B., Thomas K.A., Kleinhenz K.K. and Beckett M. Z. MacroPore resorbable devices in craniofacial surgery // *Clinics in Plastic Surgery*. 2004. Vol. 31, N 3. P. 393-406.
- [5] Leiggener C.S., Curtis R., Rahn B.A. Effects of chemical composition and design of poly (L/DLLactide) implants on the healing of cranial defects // *Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery*. 1998. Vol. 26. P. 151.
- [6] Schiller C., Rasche C., Wehmöller M. Geometrically structured implants for cranial reconstruction made of biodegradable polyesters and calcium phosphate/calcium carbonate // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, N 7-8. P. 1239-1247.

[7] Hyon S.-H., Jamshidi K., Ikada Y. Effects of Residual Monomer on the Degradation of DL-Lactide Polymer // Polymer International. 1998. Vol. 46, N 3. P. 196-202.

[8] Ghosh S., Viana J.C., Reis R.L., Mano J.F. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of injection-molded poly(L-lactic acid) // Polymer Engineering and Science. 2007. Vol. 46, N 7. P. 1141-1147.

[9] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000373>.html

[10] Agrawal A.R., Pandelidis I.O., Pecht M. Injection-Molding Process Control-A Review // Department of Mechanical Engineering University of Maryland College Park, 1987,

[11] Malafeeva K.V., Moskaljuk O.A., Judin V.E., Sedushe N.G., Chvalun S.N., Elohovskij V.Ju., Popova E.N., Ivan'kova E.M. Poluchenie i svojstva volokon iz sopolimera molochnoj i glikolevoj kislot // Bysokomolekuljarnye soedinenija. 2017. Cerija A. Vol. 59, N 1. P. 47-52.

[12] Willberg-Keyriläinen Pia, Hannes Orelma and Ropponen Jarmo Injection Molding of Thermoplastic Cellulose Esters and Their Compatibility with Poly(Lactic Acid) and Polyethylene // Materials (Basel). 2018 Dec, Nov 23. N 11(12): 2358.

[13] Dorgan J.R., Lehermeier H., Mang, M. Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s // In J Polym environ. 2000. N 8. P. 1-9.

Резюме

Д. Б. Тастанбеков, М. М. Турсынбекова

ОСТЕОСИНТЕЗГЕ АРНАЛҒАН МЕДИЦИНАЛЫҚ ИМПЛАНТТАРДЫ БИОЫДЫРАЙТЫН ПОЛИМЕРЛЕРДІ ҚЫСЫММЕН ҚҰЮ ӘДІСІМЕН ДАЙЫНДАУ

Бұл мақаланың мақсаты-медициналық импланттарды құюға арналған биологиялық ыдырайтын полимерлерді қысыммен құюдың оңтайлы шарттарын зерттеу және таңдау болып табылады. Бұл мақалада идеяның өзектілігі және оның маңыздылығы қарастырылған. Сондай-ақ, қысыммен құю арқылы биологиялық ыдырайтын полимердің берілген формасындағы бұйымды алу схемасы қарастырылды. Процесс параметрлеріне шолу жасалды: температура және процесс қысымы, бұрқу жылдамдығы, бұйымды салқындату, пресс-форманың сипаттамасы.

Түйін сөздер: полимерлерді құю, медициналық импланттар, биоыдырау, PLLA, PLGA, остеосинтез.

Summary

D. B. Tastanbekov, M. M. Tursynbekova

MANUFACTURE OF MEDICAL IMPLANTS FOR OSTEOSYNTHESIS BY INJECTION MOLDING OF BIODEGRADABLE POLYMERS

The purpose of this article is to study and select the optimal conditions for injection molding of biodegradable polymers for casting medical implants . This article highlights the relevance of the idea and substantiates its importance. The scheme of obtaining a product of a given shape of a biodegradable polymer by injection molding is also considered. An overview was made on the process parameters such as: temperature and pressure of the process, injection rate, cooling of the product, the characteristics of the mold.

Keywords: polymer casting, medical implants, biodegradability, PLLA, PLGA, osteosynthesis.

А. Б. НИЯЗБЕКОВА

Жәңгірхан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті,
Орал, Қазақстан Республикасы

КӨБІКТІ БЕТОН ТЕХНОЛОГИЯСЫНА ҚАЖЕТТІ ШИКІЗАТТАРДЫ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Соңғы жылдары елімізде мамандардың ортақ назар аударатын негізгі жағдайкөп компонентті көбікті бетон технологиясын жасап шығару.

Қабырғалы композиционды материал өндірісінде тиімді жолын жолға қою мақсатында жергілікті шикізаттар (күм, цемент, әктің) қатысында, түрлі модификатор (диатомит, күл, кальций хлориді) қосу арқылы өнімнің қасиеттерін жақсарту жөнестандарттық нормаға сәйкестендіру үшін зерттеулер жүргізілді.

Тығыздығы орташа жоғары көбікті бетон алу мақсатында жергілікті шикізаттардың химиялық құрамы мен элементтік құрамдары анықталды және физика-химиялық зерттеулер жүргізілді.

Эксплуатациялық қасиеттері жақсарған көбікті бетон алу үшін төрт модификаторлардың әсерінжәне қатынастарының заңдылықтары қарастырылды. Модифицирленген көбікті бетонныңтермограмма және рентгенограмма нәтижелері бойынша дайын өнімнің құрылысы, құрамы, тиімді қасиеттері және жүру механизмдері анықталды.

Зерттеу негізінде физика-химиялық және физика-механикалық әдістермен зерттеу жұмысы жүргізілді. Физика-химиялық әдістер негізінде зерттелетін сынамаларға рентгенфазалық және электрондық-микроскопиялық талдау жүргізілді. Рентгенфазалық талдау бойынша зерттелген күм, цемент, әк негізінен элементтік құрамы бойынша көбікті бетон өндірісіне жарамдылығы анықталып, жаңа өнімдегі дисперсті кеуекті бөлшегінің суммарлы шекті беттігінің жоғарлауына алып келеді және модифицирленген көбікті бұйымның жақсарған сипаттамаларын беретіндігі ұсынылады.

Түйін сөздер: көбікті бетон, элементтік құрамы, химиялық құрамы, термограмма, рентгеннограмма, құрылыс материалдары.

Кіріспе. Құрылыстың дамып өркендеуі, көп мөлшерде құрылыс материалдарын пайдалануды қажет етеді. Сондықтан құрылыстың сапасын арттыру, өнімге тиімді талдау жасап көбікті бетон материалдарын дұрыс пайдалана білу.

Бүгінгі таңда көбікті бетонды құрылыста бірнеше қабатты үйлерде көтергіш қабырға ретінде пайдалануға болады. Көбікті бетонның басқа құрылыс материалдарынан негізгі айырмашылығы оның жылуөткізгіштік қасиетінде болып отыр. 30 см көбікті бетон жылуөткізгіштігі бойынша 75-90 см керамзит бетонға немесе 150-180 см кірпішке тең. Көбікті бетон алдын ала дайындалған шламды көпірту арқылы алынған ұяшықты жылуөткізгіш материал [1].

Құрылыста материалдардың қажет сапалық көрсеткіштері, мемлекеттік стандарттар мен техникалық нұсқауларда қарастырылған, толық көлемдегі

талаптарына сай болуы керек. Көбікті бетон өндірісін дамытуда қоршаған ортаны қорғау тапсырмалары ескерілуі керек, су және минерал ресурстарын орынды пайдалану, қосымша және өндіріс қалдықтарын кеңінен пайдалану [2].

Қазіргі кезде Қазақстанда көбікті бетон өндірісі кең өріс тауып келеді, оның ішінде 0,8–1 МПа қысым беріліп автоклавта буландыру арқылы өндіретін бұйымдар да жатады. Автоклавта дайындалатын көбікті бетондар мынандай қоспалардан тұрады: а) құм қосылған цемент, әдетте құмның бөлігін ұнтақтайды; б) ұнтақталған кварц құмы қосылған ұнтақталған сөндірілмеген әк; мұндай ұялы бетондарды көбікті силикат немесе газды силикат деп атайды; в) әр түрлі қатынастағы цемент, әк және құмнан тұрады[3].

Автоклавта қатаймайтын көбікті бетондар үшін, маркасы 400 кем емес цементтер пайдаланады. Мұндай жағдайда қысқа уақыттың ішінде жылумен өңдеуге дейін қажетті төзімді ұялы масса алынады. Тәжірибе жүзінде тексерілмеген баяу уақыт ұстамдылығымен ерекшеленетін пуццолан портландцементін және кожды портландцементін пайдалану ұсынылмайды. Олар қалыпты толтырғаннан кейін ұялы бетонның шөгудің артуына себепші болуы мүмкін [4].

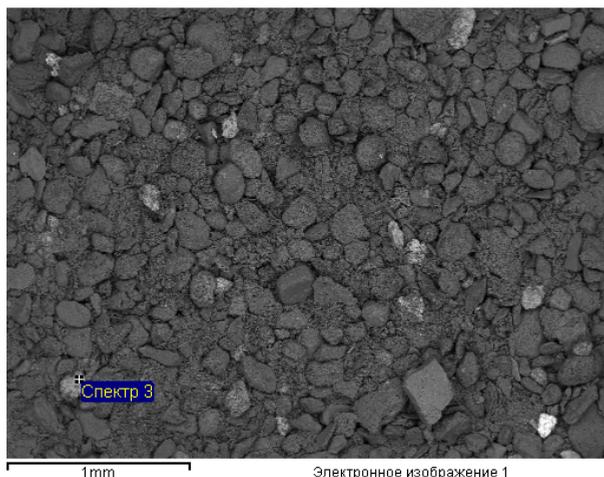
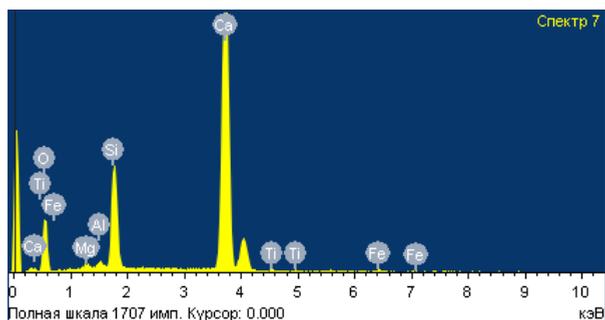
Автоклавты көбікті бетон үшін, массасы бойынша қатынасы 1:1 болатын қайнаған әк қосылған портландцементті пайдаланған орынды болады. Автоклавты көбікті бетон дайындау үшін активтілігі 70% кем емес, MgO 5% көп емес, сөну температурасы 85°C шамасында жоғары экзотермиялық әк пайдаланады. Меншіктік беттік бөлшегімен сипатталатын ұнтақталған қайнаған әктің ұнтақтылығы 3500-400 см²/г төмен болмауы керек. Жұмыста әртүрлі орташа пенобетон бұйымдарының беріктігінің жоғарылауы көрсетілген [5-8].

Зерттеу нәтижелерін қорытындылай келе құрылыс материалдарын тұтынушы мемлекеттердің қатарына жататын біздің ел қажетті құрылыс материалдарының көп бөлігін сырттан алады. Біздің елде құрылысқа қажетті шикізат қорының игерілмеген мол мөлшері шоғырланған. Мұның бәрі құрылыс саласын барынша дамытуға мол мүмкіндік бермек. Сол себепті бұл зерттеудің маңызды бөлігі көбікті бетон өндірісіне жергілікті шикізат қорын пайдалану міндетке алынған[9-10].

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

«Белая горка» кен орны құмның микроқұрылымын анықтау үшін электронды микроскоп (РЭМ JSM - 6490 LV) қолданылды, бұл микроскоп үлгілерді электрөткізгіш қабатпен тозандандырмай-ақ зерттеу мүмкіндігін береді. Құмның құрылымы тығыз және жақсы кристалданған (1-сурет).

Төмендегі 1-кестеде құмның элементтік құрамының пайыздық үлестері көрсетілген. Мұнда кремнийдің атомдық және массалық үлесінің жоғарлығына қарап құмның кварц құмы екенін дәлелдей аламыз. Бірінші үлгі бойынша элементтік анализ нәтижесінде көміртегі, кремний сонымен қатар титан мен кальций оксидтерінің жоғары дәрежесін көрсетеді.



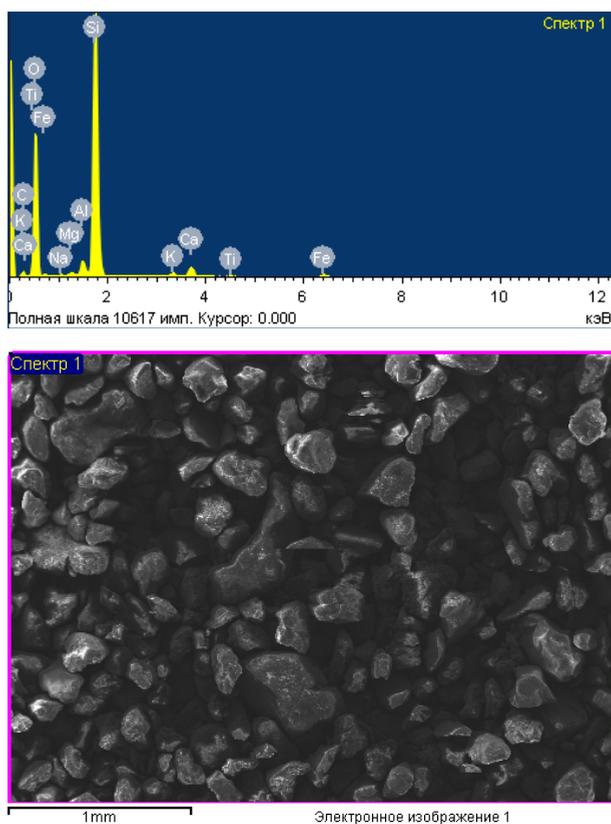
1-сурет – Құмның құрылымы мен құрамы

1-кесте – Белая горка кен орны құмның элементтік құрамы

Элементтік үлесі, %	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Массалық	5.21	55.78	0.25	0.34	1.63	32.44	0.63	2.18	0.11	1.43
Атомдық	8.25	66.30	0.20	0.26	1.15	21.96	0.31	1.04	0.05	0.49
Жалпы мөлшері	100									

Көбікті бетон өндірісіне қажетті құм 76-95% қос қышқылды кремний құрамына сәйкес келу керек. «Белая горка» кен орны кварцты құмның химиялық құрамы яғни негізгі оксидтері: SiO_2 (93,2); Al_2O_3 (1,6); TiO_2 (0,4); Fe_2O_3 (0,4); CaO (0,57); MgO (0,2); P_2O_5 (0,016); SO_3 (0,004); MnO (0,009); Na_2O (0,67); K_2O (1,04) қанағаттандыруға тиіс. Ол 90% шамасында ғана қос қышқылды кремнийден, күкіртті және SO_3 есебіндегі күкірт қышқылды 2% қоспа шамасында сілтіден тұруы тиіс.

Өнім құрамына қосылатын қоспа қатты отын күлінің химиялық құрамы 2-кестеде бес мәнінің орташа мәні есептеліп көрсетілген. Төменде берілген



2-сурет – Қоспа күлінің құрылымы мен құрамы

2-кесте – Зерттелетін үлгінің әртүрлі нүктелерінде отын күлінің оксидті құрамы

	1	2	3	4	5	6	Орташа мәні
Na ₂ O	–	–	0,19	0,51	–	0,67	0,46
MgO	0,33	–	0,71	0,66	0,43	0,91	0,61
Al ₂ O ₃	4,21	2,72	33,49	26,5	9,7	2,29	13,15
SiO ₂	11,85	4,49	47,46	53,92	9,88	3,55	21,86
SO ₃	0,48	—	2,88	0,35	0,4	2	1,22
K ₂ O	–	0,16	–	1,11	0,3	0,18	0,44
CaO	0,69	0,31	0,78	2,35	33,79	43,9	13,64
TiO ₂	–	–	2,35	0,47	–	0,23	1,02
Fe ₂ O ₃	0,86	12,54	1,41	0,66	0,79	0,46	2,79
BaO	44,81	–	–	–	–	–	44,81

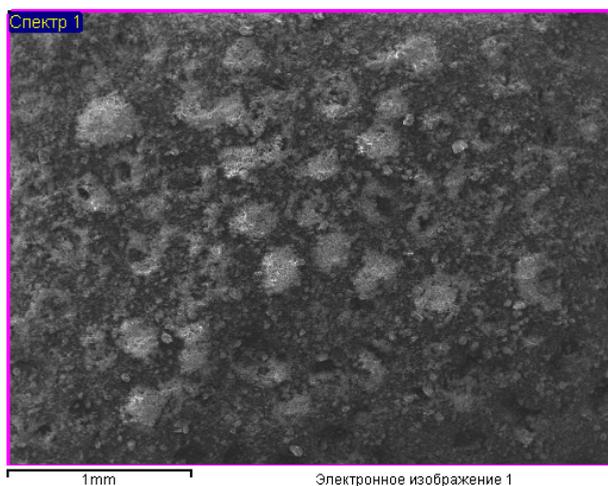
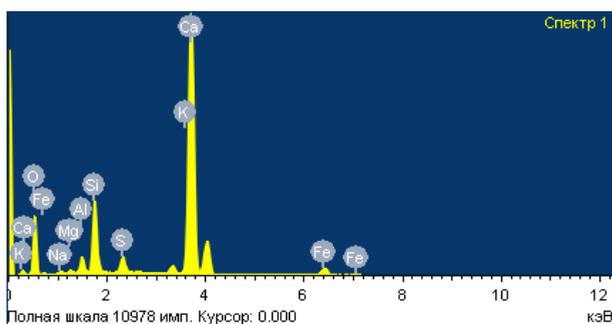
мәліметтерден көбікті бетон құрамына қоспа ретінде қосылған күлдің оксидті құрамының массалық үлесі мен орташа мәнінде барий оксиді массалық

үлесі көбірек екенін байқаймыз. Және химиялық анализ нәтижесінде $\text{SiO}_2(11,85)$; $\text{Al}_2\text{O}_3(4,21)$; $\text{Fe}_2\text{O}_3(2,79)$; $\text{CaO}(13,64)$ сәкестігі алынатын өнімнің құрылысымен құрамына әсер етеді.

Электронды микроскоп нәтижесінде күлдің атомдық және массалық үлестері 3-кестеде көрсетілген. Мұнда массалық және атомдық элементтік үлестері бойынша оттегі мен кальций элементтері жоғары екендігі анықталып тұр. Сонымен қатар алюминий, титан мен темір, күкірттің элементтік анализ көрсеткіштері бірінші құрам модификаторымен салыстырғанда төмендігін көрсетті. Бұл цементпен қосылып жаңа өнімнің тұтастырыш түзілу қасиетін жоғарлатады.

3-кесте – Күлдің электрондық-микроскопиялық анализ нәтижелері

Элементтік үлесі, %	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
Массалық	41.89	0.52	0.71	10.43	45.54	0.26	0.67
Атомдық	62.48	0.51	0.63	8.86	27.11	0.13	0.28
Жалпы мөлшері	100						



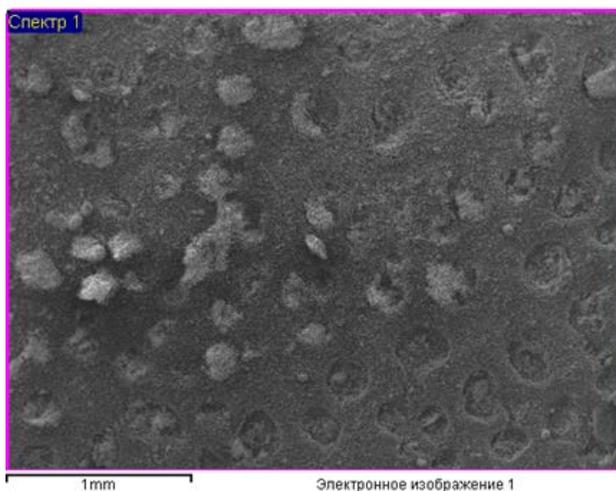
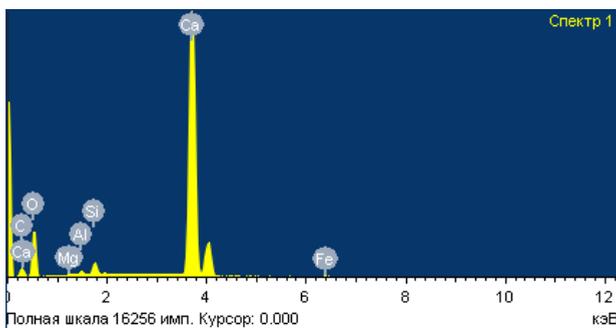
3-сурет – Шикізат цементтің құрылымы мен құрамы

Шикізат ретінде көбікті бетон құрамына алынған цементтің элементтік пайыздық құрамы 3-суретте көрсетілген. Мұнда кальций және калий элементтерінің жоғары пайыздық үлес көрсетіп тұрғанын көреміз. Келесі оттегі, темір, кремний элементтерінің бірдәрежедегі пайыздық үлестері көрсетілген, ал қалған элементтердің аз салмақтық үлесі бар екендігі көрсетілген.

Төмендегі 4-кестеде электронды микроскопиялық анализ нәтижесінде цементтік элементтік құрамы көрсетілген. Бұл мәліметтерден көретініміз күкірттің пайыздық үлесі үшінші модификатор бойынша соңғы өнім көбікті бетонның беріктілігін жоғарлатады.

4-кесте – Шикізат цементтің элементтік құрамы

Элементтік үлесі, %	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
Массалық	41.92	0.49	0.43	1.60	7.09	1.74	0.91	42.48	3.35
Атомдық	62.87	0.51	0.43	1.42	6.06	1.30	0.56	25.43	1.44
Жалпы мөлшері	100								



4-сурет – Шикізат әктің құрылымы мен құрамы

4-суретте шикізат ретінде көбікті бетон құрамына алынған әктің элементтік пайыздық құрамы көрсетілген. Мұнда кальций элементтерінің жоғары пайыздық үлес көрсетіп тұрғанын көреміз. Келесі оттегі, темір, кремний элементтерінің бір дәрежедегі пайыздық үлестері көрсетілген, ал қалған элементтердің аз салмақтық үлесі бар екендігі көрсетілген.

Төмендегі 5-кестеде шикізат ретінде көбікті бетон құрамына алынған әктің электронды микроскопиялық анализ нәтижесінде алынған элементтік құрамының пайыздық үлестері көрсетілген. Мұнда кальций атомдық және массалық үлесінің жоғарлығына қарап әктің активтілігін біле аламыз. «Белая горка» кен орны құрылысты әгінің екінші сорты бойынша химиялық құрамы. Оксидтер: SiO_2 (0,56); Al_2O_3 TiO_2 (0,08); Fe_2O_3 (0,18); CaO (90,29); MgO (0,20); P_2O_5 (0,11); SO_3 (0,08); MnO (0,026); Na_2O (0,19); K_2O (0,12).

5-кесте – Әктің элементтік құрамы

Элементтік үлесі, %	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
Массалық	3.17	44.27	0.24	0.35	1.30	50.33	0.34
Атомдық	6.05	63.44	0.23	0.30	1.06	28.79	0.14
Жалпы мөлшері	100						

Жоғардағы анализ жасаған үш модификатор бойынша мынандай қорытынды жасауымызға болады, үлгіде титан және кальций элементтерінің жоғары көрсеткіші мен көміртегінің болуы көбікті бетонның беріктік қасиетінің жоғарлауына алып келеді.

НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛДАУЛАР

Рентгенофазды талдау ДРОН-3М, Си-катодпен және Ni-сүзгішпен рентгендік дифрактометрде орындалған. Рентгенфазалық талдау бойынша жасанды қаптағыш тастың қоспасыз сынамаcы келесі фазалардан тұрады:

- үш кальцийлі силикат (алит – C_3S) – $d/n = 1,5; 2,50; 2,67; 2,83 \text{ \AA}$;
- сөндірілген әк ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) - $d/n = 1,91; 2,62; 4,90 \text{ \AA}$;
- Клинкердің құрамы (%): $\text{C}_3\text{S} - 40-68$, - $d/n = 1,83; 2,40; 2,80; 3,07 \text{ \AA}$.

Жасанды қаптағыш тастың жұру механизмі бойынша кварц H_3SiO_4^- және $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ иондарын тудыра ерітіндіге айналады, олардың Ca^{2+} ионымен өзара әрекеттесуі кварц бетінде ізбеспен бай кальций гидросиликаттардың пайда болуына әкеледі. Нәтижесінде кристалдану ортасында ізбесті кальций гидро силикаттарының кристалдары түзіліп, олардың мөлшері өседі. CSH (I) фазасының түзілуіне кальций оксидінің құрауы мен құмның жұқа ұнтақталуы әсер етеді. Клинкердің құрамды қосылысы C_3S (III) фазасының пайда болуы негізінен беріктігіне жауап береді.

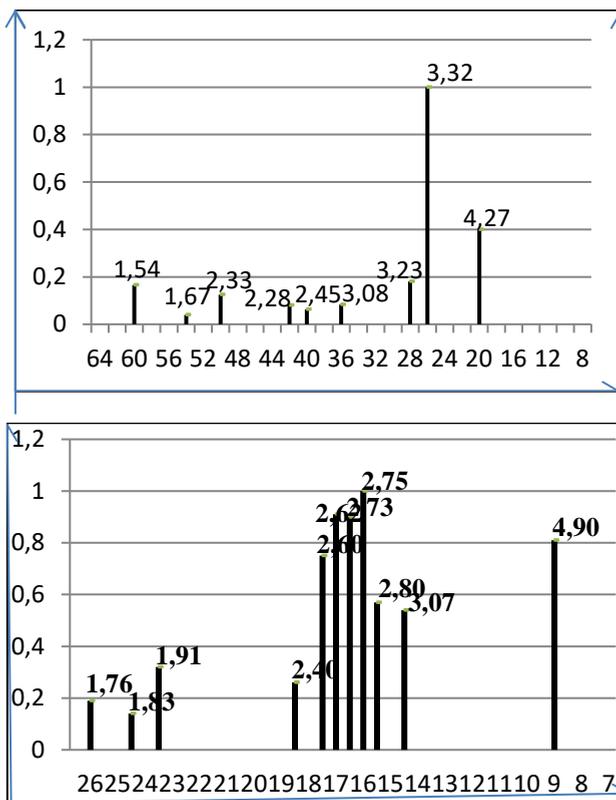


Диаграмма 1 – Жергілікті шикізаттан жасалған көбікті бетонның штрих-диаграммасы:
1 – шикізат құмның штрих-диаграммасы; 2 – дайын өнімнің штрих-диаграммасы

Құм β -кварцтан басқа өзге элементтер бар екенін көруге болады. Олар далалық шпаттар, соның ішінде ортоклаз – $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (3,18), альбит – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (1,66), кальцит – $CaCO_3$ (2,27) және тальк – $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (2,12), рутил – TiO_2 (1,53) болып табылады.

Рентгенограммалық спектр аралық үлгіде жаңа өнім рефлекстері пайда болды яғни $cd/n=2,75; 2,80; 3,07$ А жаңа өнім құрылысын түзілуін көрсетеді. Ал $cd/n=2,40; 1,91; 2,60; 2,63$ А пиктері минералды қоспа комплексті жүйенің жаңа өнім көбікті бетонға қатысты екендігін дәлелдей түседі.

Төмендегі 6-кестеден көретініміз термограмма бойынша үлгілер 750...880 және 930...960°C аймағында үлкен эндоэффект көрсетті, яғни бұл олардың диссоциациялануына сәйкестігін көрсетті. Аліттің аналитикалық сызығы $d/n176A$ тек бақылау үлгісінде көрініп, ал қалған үлгілерде көрінбейді, бұл дегеніміз терең гидратация процесінің жүруін көрсетеді.

Бұл термограмма нәтижесінен көретініміз диаграммадағы анализ нәтижелерін күл қалдығы қоспасымен алынған үлгідегі 130...170 размері аралық бөлшек интервалының жоғары көрсетуі коллоидты ерітінді ретінде алынған өнімнің жоғары шектік ауданын жоғарлатынын көрсетеді. Күл қалдығының

6-кесте – Орташа тығыздығы D 500 бойынша көбікті бетон үлгісінің термоанализі

Үлгі атаулары	Эндоэффекты, °С					Эффектілік массаның суммарлы жоғалуы m, мг	Үлгі массасының жалпы жоғалуы Σm, мг
	130..170	350..360	520..580	750..860	910..930		
Бақылау	88	–	24	14	–	126	182
Күл қоспасы	106	–	26	6	2	126	179
Диатомит	94	18	24	4	–	146	186
CaCl ₂	90	10	19	40	30	197	227

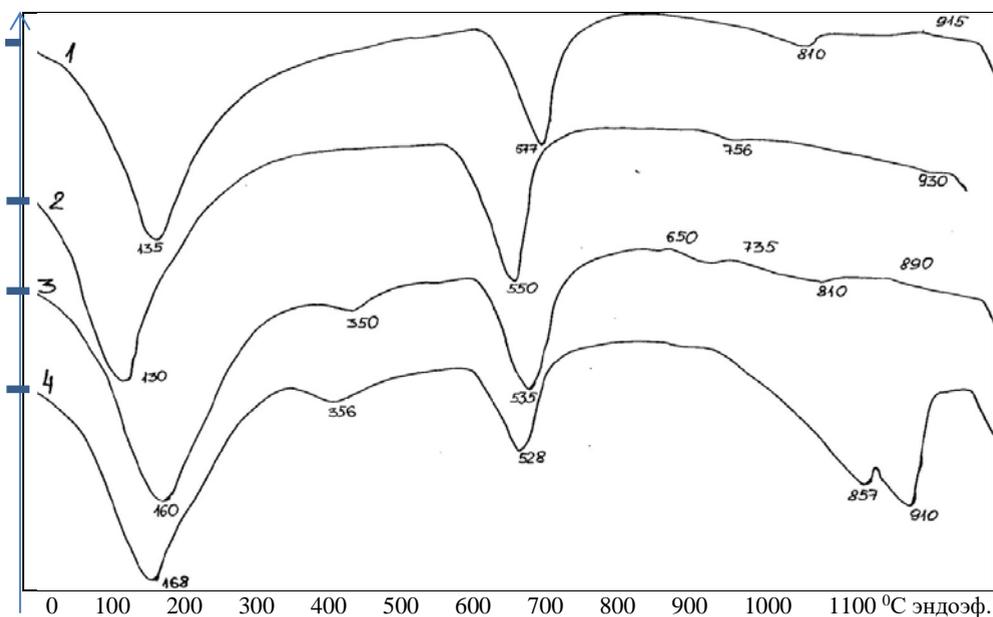
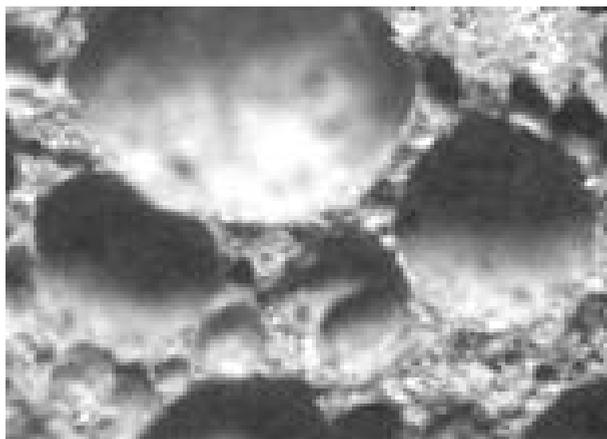
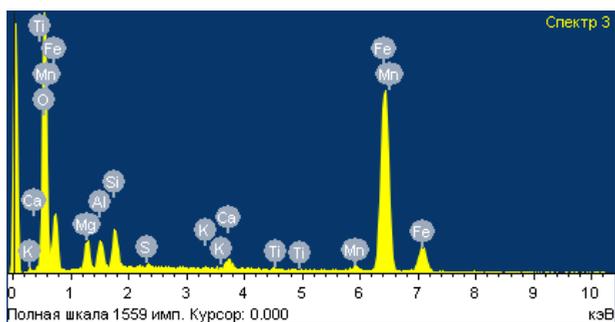


Диаграмма 2 – Жергілікті шикізаттан жасалған көбікті бетонның ДТА аппаратындағы термограммасы: 1 - бақылау үлгісі; 2 - күл қоспасымен; 3 - диатомит қоспасымен; 4 - кальций хлоридімен

негізділігін қорытындыласақ оның өзара ішкі құрылыс бөлшектерінің байланысуы көбіктендіргіштің тұтқырлығының жоғарлауына алып келеді. Бұл дегеніміз жалпы көбікті бетон алу жүйесінің тұтқырлығының яғни көбік қабатынан сұйықтық ағып кетпеу қабілеттілігін жоғарлатады. Сонымен қатар серпімді қабілетті, құрылысты-механикалық қабатты жұқа пленкасының түзілуін көрсетеді. Сондықтан күл қалдығы негізіндегі көбікті бетон үлгісі жүйенің тұрақтылық қасиетін жоғарлатады.

7-кесте – Дайын өнім көбікті бетонның элементтік құрамы

Элементтік үлесі, %	S	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Mn	Ti	K
Массалық	0.19	33.09	3.88	2.74	3.34	1.02	54.56	0.92	0.13	0.13
Атомдық	0.17	59.49	2.92	2.92	3.41	0.73	28.08	0.48	0.08	0.10
Жалпы мөлшері	100									



5-сурет – Дайын өнім көбікті бетонның құрылымы мен құрамы

Бұл 5-суреттен көретініміз жоғарыдағы шикізаттар зерттеулер нәтижесінде алынған көбікті бетонның құрылымы мен құрамы және элементтік құрамының шикізаттар құрамына сәйкес өзгеріп дайын басқа өнімнің құрылымын сипаттауын көрсетіп тұр. Және алынған көбікті өнімнің активті қатайюы термодинамика диаграммасында көрсеткендей электролитті жылдамдатқыштар қатысында жүріп эксплуатациялық сипаттамаларын жақсартады.

Қорытынды. Қорытындылай келе зерттеулер көрсеткендей дайын өнім көбікті бетонның құрылымы мен құрамы, рентгенограммасы мен термограммасы жаңа өнімнің түзілгенін оның құрылысына қарап анықталғанын ұсына алады.

Екінші диаграмма бойынша қорытынды жасайтын болсақ, активтенген үлгіде жаңа афилиттің гидросиликат фазасы түзілетіндігі байқалады және судың химиялық байланысы артады. Осыған байланысты көбікті бетон үлгілерінің беріктігі артады және тұрақты көбіктендіргіш қатысында цементтің қатаю механизміне алып келеді. Сонымен қатар қоспалар қосу барасында электролиттер төмендейді. Қ/З (Т/В) қатынасы пластификалық эффекті қатысында алынатын өнімнің сипаттамасы бойынша беріктігінің артуына өз үлесін қосады.

Зерттеу нәтижелері бойынша жаңа өнімдегі дисперсті кеуектібөлшегінің суммарлы шекті беттігінің жоғарлауына алып келеді және модифицирленген көбікті бұйымның жақсарған сипаттамаларын беретіндігі ұсынылады.

ӘДЕБИЕТ

[1] Повышение качества неавтоклавного пенобетона добавками наноразмера / Л.Б.Сватовская, А.М.Сычева, Н.Н.Елисеев // Научный интернет-журнал: Нанотехнологии в строительстве. – 2011. – № 1. – С. 50. – www.nanobuild.ru.

[2] Нанодобавки кремней и желез(III)-содержащего золя для тяжелого бетона на рядовых цементах / Л.Б. Сватовская, В.Я. Соловьева, И.В.Степанова, Д.С.Старчуков // Научный интернет журнал: Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – № 5. – С. 54. – www.nanobuild.ru.

[3] Некоторые информационные признаки для классификации частиц нано размера / Л.Б. Сватовская // Естественные и технические науки. – 2012. – № 5. – С. 247-249.

[4] Использование метода капиллярного подсоса нано растворов для развития геоэкозащитных строительных технологий транспорта / Л.Б. Сватовская, А.М. Сычева, М. Хаммади, Т.И. Бойкова // Известия ПГУПС. – 2013. – № 1. – 280 с.

[5] Термодинамические свойства веществ: Справочник / В.А.Рябин, М.А.Остроумов. – М.: Химия, 1977. – 371 с.

[6] Хитров А.В., Гиндин М.Н. Технологическая линия для производства мелких стеновых блоков из автоклавного пенобетона на массовом сырье // Строительные материалы. – 2003. – № 6.

[7] Оцоков К.А. Повышение эффективности пенобетона путем использования местных материалов: Дис. ... канд. техн. наук. – М., 2002. – С. 141.

[8] Сычева А.М., Попова Е.А., Хитров А.В., Дробышев Д.И. Физико-химические параметры превращения пенобетонной смеси // Цемент и его применение. – 2006. – № 4.

[9] Технология и производство ячеистых бетонов на основе отходов кварца / А.Ф.Косач, И.Н.Кузнецова, С.В.Данилов, Н.А. Гутарева // Вестник СиБАДИ. – 2013. – № 3. – С. 82-87.

[10] Технология строительных изделий из ячеистых бетонов: Учеб. Пособие / П.П.Дерябин, В.Ф.Завадский, А.Ф.Косач, В.А.Попов. – Омск: Изд-во СиБАДИ, 2004. – 108 с.

REFERENCES

[1] Povyshenie kachestva neavtoklavnoy penobetona dobavkami nanorazmera / L.B.Svatovskaya, A.M.Sycheva, N.N.Eliseev // Nauchnyj internet-zhurnal: Nanotehnologii v stroitel'stve. 2011. No. 1. P. 50. www.nanobuild.ru.

[2] Nanodobavkii kremnej i zhelezo(III)-soderzhashhego zolja dlja tjazhelogo betona na rjadovyh cementah / L.B. Svatovskaja, V.Ja. Solov'eva, I.V.Stepanova, D.S.Starchukov // Nauchnyj internet zhurnal: Nanotehnologii v stroitel'stve. 2010. No. 5. P. 54. www.nanobuild.ru.

[3] Nekotorye informacionnye priznaki dlja klassifikacii chastic nano razmera / L.B. Svatovskaja // Estestvennye i tehniczeskie nauki. 2012. No. 5. P. 247-249.

[4] Ispol'zovanie metoda kapilljarnogo podsosa nano rastvorov dlja razvitiya geojekozashhitnyh stroitel'nyh tehnologij transporta / L.B. Svatovskaja, A.M. Sycheva, M. Hammadi, T.I. Bojkova // Izvestija PGUPS. 2013. No. 1. 280 p.

[5] Termodinamicheskie svojstva veshhestv: Spravochnik / V.A.Rjabin, M.A.Ostroumov. M.: Himija, 1977. 371 p.

[6] Hitrov A.V., Gindin M.N. Tehnologicheskaja linija dlja proizvodstva melkih stenovyh blokov iz avtoklavnogo penobetona na massovom syr'e // Stroitel'nye materialy. 2003. No. 6.

[7] Ocokov K.A. Povysenie jeffektivnosti penobetona putem ispol'zovanija mestnyh materialov: Dis. ... kand. tehn. nauk. M., 2002. P. 141.

[8] Sycheva A.M., Popova E.A., Hitrov A.V., Drobyshev D.I. Fiziko-himicheskie parametry prevrashhenija penobetonnoj smesi // Cement i ego primenenie. 2006. No. 4.

[9] Tehnologija i proizvodstvo jacheistyh betonov na osnove othodov kvarca / A.F.Kosach, I.N.Kuznecova, S.V.Danilov, N.A. Gutareva // Vestnik SibADI. 2013. No. 3. P. 82-87.

[10] Tehnologija stroitel'nyh izdelij iz jacheistyh betonov: Ucheb. Posobie / P.P.Derjabin, V.F.Zavadskij, A.F.Kosach, V.A.Popov. Omsk: Izd-voSibADI, 2004. 108 p.

Резюме

А. Б. Ниязбекова

ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЯ, НЕОБХОДИМОГО ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОБЕТОНА

В последние годы в Казахстане исследователи уделяют особое внимание разработке технологии получения многокомпонентного пенобетона.

С целью налаживания эффективного производства стеновых композиционных материалов в регионах проводятся исследования с применением местного сырья. Для улучшения эксплуатационных свойств и приведения к соответствующим предъявляемым требованиям в продукцию добавлены модификаторы: диатомит, золу, хлорид кальция в различных соотношениях. С целью получения пенобетона средней плотности проведены физико-химические и химические исследования химического и элементного составов местного сырья.

На основании экспериментальных данных, результатов рентгенофазового, растрового электронного микроскопа и дериватографических анализов модифицированной продукции определены строение, структура, состав и механизм образования пенобетона.

Анализ элементного состава исходных компонентов сырья (песок, цемент, известь) показал возможность использования их в производстве пенобетона. Использование местного сырья приводят к увеличению суммарной предельной поверхности дисперсной пористой части нового продукта и улучшают характеристики пенного модифицированного изделия.

Ключевые слова: пенобетон, элементный состав, химический состав, термограмма рентгенограмма, строительные материалы.

Summary

A. B. Niazbekova

RESEARCH OF RAW MATERIALS REQUIRED FOR FOAM CONCRETE TECHNOLOGY

In recent years, researchers in Kazakhstan have paid special attention to the development of technology for producing multi-component foam concrete.

In order to establish effective production of wall composite materials in the regions, research is being conducted using local raw materials. To improve performance properties and bring them to the appropriate requirements, modifiers have been added to the product: diatomite, ash, and calcium chloride in various ratios. In order to obtain medium-density foam concrete, physical, chemical and chemical studies of the chemical and elemental compositions of local raw materials were carried out.

Based on experimental data, results of x-ray phase and raster electron microscopes, and derivatographic analyses of modified products, the structure, composition, and mechanism of foam concrete formation were determined.

Analysis of the elemental composition of the raw materials' initial components (sand, cement, lime) has shown that they can be used in the production of foam concrete. The use of local raw materials leads to an increase in the total surface limit of the dispersed porous part of the new product and improves the characteristics of the foam modified product.

Keywords: foam concrete, elemental composition, chemical composition, thermogram x-ray, building materials.

С. С. САТАЕВА, А. Н. МУКАМБЕТКАЛИЕВА

Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті
Батыс Қазақстан инновационды-технологиялық университеті Орал, Қазақстан Республикасы

ТУРА АЙДАУ БЕНЗИН ФРАКЦИЯСЫ НЕГІЗІНДЕ ЭКСПЛУАТАЦИЯЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІ ЖАҚСАРТЫЛҒАН ОТЫНДЫҚ КОМПОЗИЦИЯЛАР АЛУ

Аннотация. Ақтөбе мұнай өңдеу зауытының тікелей фракциясының бензині зерттелді. Бензиннің октан саны мен детонацияға төзімділігін арттыру үшін жоғары октандықоспалар мен присадкалар қолданылды. Жоғарыоктанды қоспалар ретінде алкилат, изомеризат, риформат, метилтретбутилэфирі, изопропанолтандалды. Детонациялық тұрақтылықты арттыру үшін монометиланилин қолданылды. Бензиннің жаңа отындық композициялары жасалды.

Түйін сөздер: тура айдау фракциясының бензиндері, октан саны, детонациялық тұрақтылық, алкилат, изомеризат, риформат, метилтретбутилэфирі, изопропанол.

Кіріспе. Қазақстан Республикасының Евро-4, Евро-5 стандарттарына өтуіне байланысты елімізде жаңа стандарт талаптарына жауап беретін жоғары сапалы автомобиль бензиндерін өндіруді қолға алу жүзеге асырылуда. Мұнай отындарының, атап айтқанда автомобиль бензиндерінің сапасын арттыру, яғни Евро-3, Евро-4 стандарттары талаптарына сәйкестендіру екі жолмен жүзеге асырылуы мүмкін: автомобиль бензиндерін өндірудің екіншілік терең өңдеу, яғни каталикалық крекинг, изомерлеу, алкилдеу үлесін арттыру және әртүрлі арналуғағы присадкалар мен үстемелерді қолдану. Қазақстан Республикасы үшін екінші тәсіл неғұрлым тиімді болып отыр. Евро-4, Евро-5 стандарты талаптарына жауап беретін автомобиль бензиндерін өндіру октан санын жоғарылататын, тозуға, түтінденуге, тотығуға қарсы, жуғыш әрекеттегі, диспергациялаушы, коррозия ингибиторлары және т.б. сияқты әртүрлі функционалды бағыттағы присадкалар мен үстемелерді қолданбай мүмкін емес. Присадкалар мен үстемелерді пайдалану жақсартылған эксплуатациялық және экологиялық сипаттамаларға ие отындарды алуға мүмкіндік береді [1]. Сондықтан дәл қазіргі уақытта Қазақстан Республикасы үшін бензиндердің эксплуатациялық қасиеттерін жоғарылатуға мүмкіндік беретін жоғары октанды қоспалар мен присадкаларды қолдану өзекті мәселе болып табылады.

Осыған байланысты жұмыстың мақсаты - әртүрлі қоспалар қосу арқылы бензиндердің физика-химиялық қасиеттерін жақсарту.

Зерттеу нысандары ретінде:

- тауарлы бензин компоненттері – Атырау мұнай өңдеу зауытының және Ақтөбе мұнай өңдеу ЖШС тікелей айдау бензиндері;
- монометиланилин (N-метиланилин);
- жоғары октанды қоспалар – риформат, изомеризат, алкилат;

- метилтретбутилэфирі(МТБЭ);
- изопропилспирті;
- полиэтиленполиамин таңдалып алынды.

Зерттеу барысында Ақтөбе мұнай өңдеу зауытынан алынған тура айдау бензинінің физика-химиялық қасиеттері анықталды. Тура айдау бензинді компоненттерді таңдалуы спирттердің көмірсутектердің әртүрлі кластарымен қосыла алуымен байланысты. Алынған көрсеткіштер 1-ші кестеде берілген.

1-кесте – Ақтөбе мұнай өңдеу зауытынан алынған тура айдау бензинінің физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіштері	Ақтөбе МӨ ЖШС тура айдау бензині
Октан саны	66,2
Шайыр мөлшері, мг, 100 см ³ бензинге, көп емес	2,8
Күкірт мөлшері, % масс	0,045
Топтық көмірсутектік құрамы, % масс:	
парафиндер	45,1
нафтендер	17,65
ароматты	1,4
Мыс пластинкасына сынау	класс 1
Сыртқы түрі	таза
Тығыздығы 15°С, кг/м ³	790
Фракциялық құрамы:	
Бастапқы қайнау температурасы, °С	35
Соңғы қайнау температурасы, °С,	185
Колбадағы қалдық, %	1,6

Парафинді қатар көмірсутектері нашар еріткіштер болып саналатындығы белгілі, бірақ олар спирттерге қосылғыштыққа ие. Өз кезегінде ароматты көмірсутектер басқа көмірсутектермен салыстырғанда спирттерді жақсы ерітеді, бірақ спирттерді қосу кезіндегі октан санының өсуі минималды. Тікелей айдау бензині 70-80 % мас. Парафинді көмірсутектерден, ал каталикалық риформинг бензині 60-70 % мас. ароматты қатардан тұратындығы белгілі. Осыған байланысты бензиндердің таңдалып алынған компоненті спирттердің еруі үшін қажетті шекті қоспа болып саналады. Сонымен қатар бұл аталған бензиндерді таңдалуы елімізде өндірілетін бензиндер жалпы үлесіндегі басым бөлігін құрайтындығына байланысты.

Алынған нәтижелер бойынша өндіріс қондырғыларының барлық бензиндері тауарлы отындарға қойылатын талаптарға сәйкес келеді, бірақ тура айдау бензиндерінің октан саны төмен. Сондықтан базалық компонент ретінде тура айдау бензиндері алынып, ал риформат және изомеризат жоғары октанды қоспа ретінде таңдалды, себебі олардың октан саны жоғары.

Монометиланилиннің (ММА (N-метиланилин)) – көмірсутектерде және этил спиртінде жақсы еритін белгілі антидетонациялық присадка [2].

Монометиланилиннің метилтретбутилэфирі (МТБЭ) – мотор отындарына, яғни автомобиль бензиндеріне октан санын жоғарылатушы компонент ретінде қолданылады. ММА (N-метиланилин) мен МТБЭ-нің физика-химиялық қасиеттері 2-3-ші кестелерде көрсетілген.

2-кесте – Монометиланилиннің физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіштердің аталуы	Мәні
Сыртқыкөрінісі	Майлы мөлдір сары түсті сұйықтық
Тығыздығы, 200С температурада, кг/м ³	975
Қоспадағы N-метиланилиннің массалық үлесі, %	98,0
Дифениланилиннің массалық үлесі, %	1,3
Анилиннің массалық үлесі, %	0,5
Судың массалық үлесі, %	0,2

3-кесте – Монометиланилиннің метилтретбутилэфирінің физика-химиялық қасиеттері

Көрсеткіштер аталуы	Мәні
Сыртқы көрінісі	Мөлдір сұйықтық
Октан саны	115
Тығыздығы, кг/м ³	860-870
Метил-трет-бутил эфирінің массалық үлесі, %	98,66
Спирттің массалық үлесі (метанол, үшіншілік бутанол), % жоғары емес	4,03
C ₄ -C ₈ көмірсутектерінің массалық үлесі, % жоғары емес	0,25
Судың массалық үлесі, % кем емес	0,02
Механикалық қоспалар	–

Изопропилспирті (ИПС), октан санын жоғарылату қасиетімен қатар спиртті-бензинді қоспаларға қатысты тұрақтандырушы әрекетке ие.

4-кесте – Изопропанолдың физика-химиялық сипаттамасы

Көрсеткіштер аталуы	Изопропанол мәні
Спирттің массалық үлесі, %	99,7
Тығыздығы, кг/см ³	801
Октан саны (3Ө)	117

Полиэтиленполиамин – әмбебап присадка, оны бензинге де дизельдік отынға да қолдануға болады. Сонымен қатар бензиннің антикоррозиялық қасиетін жақсартатын жуғыш присадка ретінде пайдалануға болады [3].

5-кесте – Полиэтиленполиамин физика- химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер аталуы	Мәндері
Сыртқы көрінісі	Ашық сары түстен қою-қоңыр түске дейін кездесетін майлы сұйықтық
Судың массалық үлесі, % кем емес	4,0
Тығыздығы, кг/м ³	860-870
Минералды қоспалар, %	0,2
200 С жоғары қайнайтын қалдықтың массалық үлесі	65-75

Отындық композицияны дайындау қоспалар мен тікелей айдалған бензиндерді қарапайым араластыру арқылы жүргізілді. Мұндағы ММА –антидетонатор ретінде белгілі және оның антидетонациялық сипаттамалары этанолға, МТБЭ-на қарағанда жоғары. Ал ИПС, МТБЭ-отындық композицияның қоспа тұрақтандырғышы, жуғыш әрекетті беруші агенттері ретінде тандалып алынды. Бұл аталған заттар бір бірінде өзара шексіз араласаалады.

Жоғары октанды қоспалар ретінде таңдап алынған компоненттердің октан санының көрсеткіштері 6-шы кестеде көрсетілген.

6-кесте – Автобензиннің жоғары октанды компоненттерінің октан саны

№	Жоғары октанды компоненттер	Октан саны
1	Алкилат	98,6
2	Изомеризат	93,5
3	Риформат	96,5
4	Метил-трет-бутил эфирі (МТБЭ)	125
5	Изопропил спирті	118

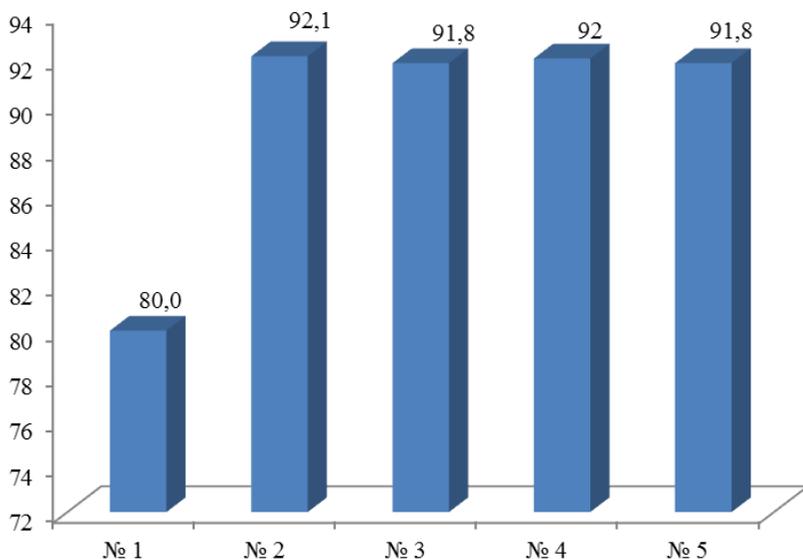
Тура айдау бензиндеріне аталған қоспаларды қосып әр түрлі композиция жасалды (№ 1-5 сынама Ақтөбе мұнай өңдеу ЖШС), олардың отындық құрамы сәйкесінше 7-ші кестеде көрсетілген.

7-кесте – Ақтөбе МӨ ЖШС тура айдау бензин фракциясы жоғары октанды бензин алудың рецептурасы

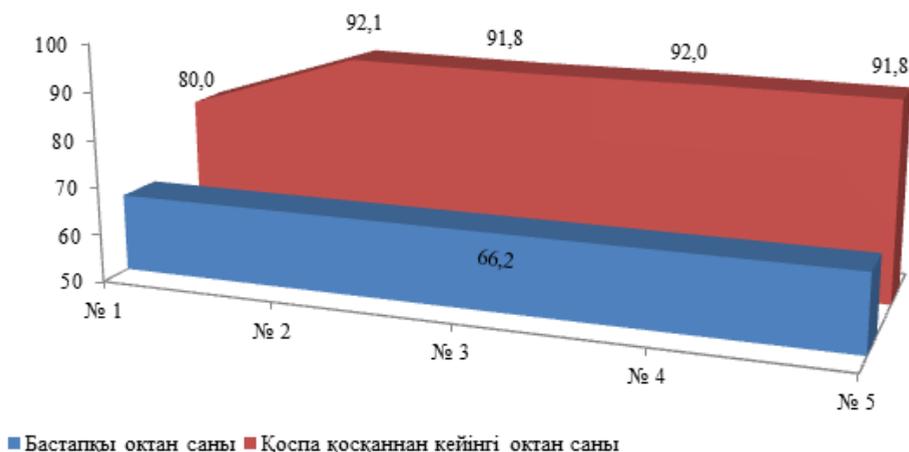
№	Компоненттер	Отындық композиция				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	Тура айдау бензині (Ақтөбе МӨ ЖШС)	55	55	55	55	55
3	Алкилат	20	20	–	10	10
4	Изомеризат	–	10	10	–	–
5	Риформат	25	10	30	20	20
6	МТБЭ	–	15	5	10	
7	Изопропанол	–	–	–	5	15
8	ММА (0,8 % масс)	+	+	+	+	+

Алынған отындық композицияның эксплуатациялық көрсеткіштері анықталды. Октан саны, шайыр мөлшері, қаныққан булар қысымы, жалпы күкірт мөлшері.

Бензиндердің октан санын анықтау МЕМСТ 52947-2008 бойынша зерттеу әдісімен УИТ-85 қондырғысында анықталды. Зерттеу нәтижелері 1-2-ші суреттерде көрсетілген.



1-сурет – Ақтөбе мұнай өңдеу ЖШС тура айдау бензиніне жоғары октанды қоспалар негізінде алынған отындық композицияның октан санының көрсеткіштері



■ Бастапқы октан саны ■ Қоспа қосқаннан кейінгі октан саны

2-сурет – Қоспа қосқанға дейінгі және кейінгі октан санының өзгеруі

Суреттерде көрсетілгендей құрылған композициялардың эксплуатациялық көрсеткіштері бастапқы тура айдау бензинімен салыстырғанда жақсартылғандығын байқауға болады. Атырау және Ақтөбе мұнай өңдеу зауыттарының тура айдау бензин фракциясының октан саны 66,2 болса, қоспалар мен присадка қосқаннан кейін 25 бірлікке дейін ұлғайғаны байқалды.

Зерттеу нәтижелері барлық қарастырылған отындық композициялардың физика-химиялық қасиеттері бойынша тауарлы отындарға сай келетінін көрсетті.

Сонымен сынама ретінде Ақтөбе МӨ ЖШС тура айдау бензиндері базалық ретінде таңдап алынды және олардың физика-химиялық қасиеттері анықталды. Аталған бензиндер барлық көрсеткіштері бойынша тауарлы бензиндерге сәйкес келеді, бірақ октан саны төмен.

Алкилат, изомеризат, риформат, ИПС, МТБЭ әр түрлі мөлшерде енгізіп жасалған композицияларды зерттеу нәтижесінде октан саны 92-ге тең эксплуатациялық көрсеткіштері жақсартылған бензиндер алынды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2007. – 288 с.
[2] Карпов С.А. Повышение экологических и антидетонационных характеристик автомобильных бензинов введением многофункциональных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 1. – С. 23-26.
[3] Базаров Б.И., Юсупов Д., Эрахмедов Д.А., Джумабаев А.Б. Альтернативные композиционные горючие смеси и добавляемые компоненты // Композиционные материалы. – 2003. – № 2. – С. 31-33.

REFERENCES

- [1] Danilov A.M. The use of additives in fuels. M.: Mir, 2007. 288 p.
[2] Karpov S.A. Improving the environmental and anti-knock characteristics of gasoline by the introduction of multifunctional additives // Oil refining and petrochemicals. 2006. No. 1. P. 23-26.
[3] Bazarov B.I., Yusupov D., Erakhmedov D.A., Dzhumabaev A.B. Alternative composite combustible mixtures and added components // Composite materials. 2003. No. 2. P. 31-33.

Резюме

С. С. Сатаева, А. Н. Мукамбеткалиева

ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИННОЙ ФРАКЦИИ

В работе исследованы бензины прямогонной фракции Актюбинского нефтеперерабатывающего завода. Для повышения октанового числа и детонационной стойкости использованы высокооктановые добавки и присадки. В качестве высокооктановых добавок выбраны алкилат, изомеризат, риформат, метил-трет-бутиловый эфир, изопропанол. Для повышения детонационной стойкости использован монометиланилин. Составлены новые топливные композиции автобензина.

Ключевые слова: бензин прямогонной фракции, октановое число, детонационная стойкость, алкилат, изомеризат, риформат, метилтретбутилэфир, изопропанол.

Summary

S. S. Satayeva, A. N. Mukambetkalieva

OBTAINMENT OF THE FUEL COMPOSITIONS WITH IMPROVED ORRATIONAL PERFORMANCE CHARACTERISTICS BASED ON RECTIFIED PETROL FRACTION

The gasoline of the straight-run fraction of the Aktobe oil refinery was investigated. High octane additives were used to increase the octane number and detonation resistance. Alkylate, isomerizate, reformat, methyl tert-butyl ether, isopropanol were selected as high octane additives. Monomethylaniline was used to increase the detonation resistance. New fuel compositions of gasoline were invented.

Key words: straight run gasoline, octane number, detonation resistance alkylate, isomerizate, reformat, methyltertbutyl ether, isopropanol.

Э. ТУРГУНОВ¹, М. Ф. ФАЙЗУЛЛАЕВА²

¹Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека, Ташкент;

²Кызылординский Университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Республика Казахстан

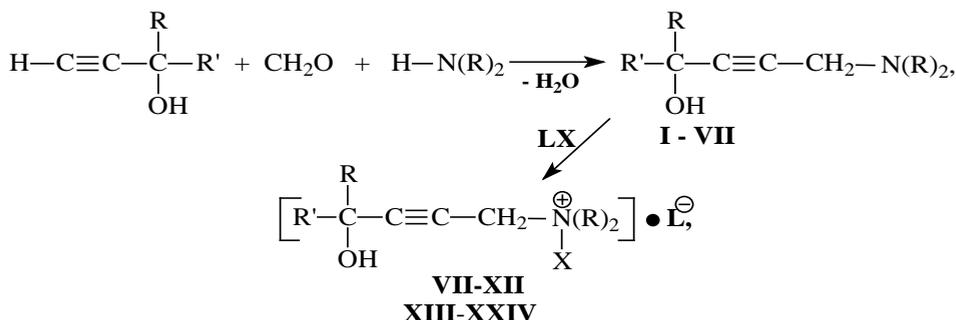
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ И ГАЛОИДАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Аннотация. Изучена биологическая активность замещенных аминокепсинулов, аминокепсинулов и некоторых их производных. Выявлено, что ацетиленовые аминокепсинуры и большинство их аммониевых солей обладают биологической активностью и в зависимости от химического строения и доз оказывают различное биологическое воздействие в отношении использованных культур. Авторами для выявления биологической активности исследуемых препаратов использован известный метод-биотестирования на колеоптилях пшеницы.

Ключевые слова: ацетилен, гидрохлориды, ацетиленовые аминокепсинуры, аммониевые соли, пестициды, ингибиторы

В настоящее время различные производные ацетилена и соединения на их основе нашли применение в сельском хозяйстве в качестве пестицидов [1]. Достоинством этих веществ, в частности ацетиленовых аминокепсинуров, является их малая токсичность для теплокровных [2]. В данной работе изучено стимулирующее и ингибирующее действие на растения замещенных аминокепсинулов (I-III) и аминокепсинулов (IV-VI), полученных реакцией Манниха [3-7] из ацетиленовых спиртов и вторичных аминов; синтезированных на их основе различных хлорониевых (VII-XII), бромониевых (XIII-XVIII) солей, а также гидрохлоридов (XIX-XXIV) (см. схему 1).

Для выявления биологической активности исследуемых препаратов использован известный метод - биотестирования на колеоптилях пшеницы [8, 9]. Препараты использованы в виде их водных растворов с концентрацией 1000, 100, 1 мкг/3 мл. Испытания проводили трехкратно. Семена проращивали 36 ч при 25-26° С, а затем измеряли рост колеоптилей. Результаты первичного выявления биологической активности препаратов показаны в таблице 1, из которых видно, что вещества I, III, V и XIII проявили ингибирующую активность, XII и XXII-стимулирующую, VII-XI, XIV-XVIII, XX и XXIII оказались малоактивными. Также показано, что вещества II, IV, VI, XIX, XXI и XXIV в высокой концентрации (1000 мкг/3 мл) действуют как ингибиторы роста, а в низких концентрациях (100, 1 мкг/3 мл) стимулируют рост колеоптилей пшеницы.



I = -R=R'=-CH₃; -N(R)₂= -dimethylamino group.

II = -R=R'=-CH₃; -N(R)₂= -diethylamino group.

III = -R = -CH₃, R' = -C₂H₅; -N(R)₂= piperidino group.

IV = -R = -CH₃, R' = -C₂H₅; -N(R)₂= dimethylamino group.

V = -R = -CH₃, R' = -C₂H₅; -N(R)₂= -diethylamino group.

VI = -R = -CH₃, R' = -C₂H₅; -N(R)₂= -piperidino group.

VII-XII = L=X = -Cl - dichlor ammonia salts;

XIII-XVIII = L=X = -Br - dibrom ammonia salts;

XIX-XXIV = X = -H, L = -Cl - hydrochlorids.

Таблица 1 – Биологическая активность ацетиленовых аминоспиртов и их четвертичных аммониевых солей

№ соединения	Соединения	Характер биологической активности	Активная доза, мкг/3мл	Литература
1	2	3	4	5
I	1-диметиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Ростингибирующая	1000	6
II	1-диэтиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000 100	7,8
III	1-пиперидино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	10
IV	1-диметиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	100 1000	9
V	1-диэтиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	7,8
VI	1-пиперидино-4-метил-4-гексин-4-ол	-:-	100 1000	10
VII	Дихлорониевая соль 1-диметиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Малоактивная	1000	11
VIII	Дихлорониевая соль 1-диэтиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	11
IX	Дихлорониевая соль 1-диметиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	-
X	Дихлорониевая соль 1-диэтиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	-

Продолжение таблицы 1				
1	2	3	4	5
XI	Дихлорониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	11
XII	Дихлорониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-4-гексин-4-ол	Ростстимулирующая	1	11
XIII	Дибромониевая соль 1-димети-ламино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	-
XIV	Дибромониевая соль 1-димети-ламино-4-метил-2-гексин-4-ол	Малоактивная	1000	-
XV	Дибромониевая соль 1-диэтил--амино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	-
XVI	Дибромониевая соль 1-димети-ламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1000	-
XVII	Дибромониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-2-пентин-4-ол	-:-	1000	11
XVIII	Дибромониевая соль 1-пипери-дино-4-метил-4-гексин-4-ол	-:-	1000	11
XIX	Гидрохлорид 1-диметиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Ростстимулирующая	1 1000	11
XX	Гидрохлорид 1-диметиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	Малоактивная	1000	-
XXI	Гидрохлорид 1-диэтиламино-4-метил-2-пентин-4-ол	Ростстимулирующая	1 1000	-
XXII	Гидрохлорид 1-диэтиламино-4-метил-2-гексин-4-ол	-:-	1	
XXIII	Гидрохлорид 1-пиперидино-4-метил-2-пентин-4-ол	Малоактивная	1000	11
XXIV	Гидрохлорид 1-пиперидино-4-метил-4-гексин-4-ол	Ростстимулирующая	1 1000	11

Также исследовано влияние 12 выявленных наиболее активных веществ на всхожесть семян и рост различных видов культурных растений: пшеницы сорта Альбидум-43 (*Triticum durum*), сорго Оранжевый-160 (*Sorghum durra*) и нут-173 (*Cicer dRICTI num*). Опыты проводили обработкой семян пшеницы, нута и сорго в предпосевной и довсходовый (предпосевной) периоды. Как известно [10], в предпосевном периоде существует два способа обработки семян:

- 1) замачивание их в водных растворах используемых соединений
- 2) введение последних в состав дражирующих оболочек.

Использована методика замачивания семян. Предварительно было установлено, что применение производных ацетилена для обработки семян первый метод для исследованных соединений оказался неэффективным и поэтому был применен 2-ой метод обработки семян выше названных растений.

Семена высевали по 16 шт. в четырехугольные сосуды с почвой. После посева почву опрыскивали по 50 мл 1%-ным водным раствором препарата с

пульверизатором в каждом сосуде. Контрольный вариант - опрыскивание водой. Всхожесть семян и рост проростков измеряли через 6, 12 и 30 дней после посева. Полученные результаты приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Действие производных ацетилена на всхожесть семян и рост пшеницы, нута и сорго*

Соединение	Культура	Количество проросших семян, шт.	Длина проростков, см	Длина проростков по сравнению с контролем, %
Контроль	Пшеница	11	61,5	100
	Нут	8	24,2	100
	Сорго	12	76,4	100
I	Пшеница	5	46,3	75,2
	Нут	1	10,0	41,1
	Сорго	9	44,4	58,1
II	Пшеница	15	75,4	122,6
	Нут	3	5,0	20,5
	Сорго	7	34,4	45,0
III	Пшеница	12	63,6	103,4
	Нут	7	26,9	111,1
	Сорго	11	69,4	90,8
IV	Пшеница	14	61,0	99,1
	Нут	3	5,0	20,5
	Сорго	14	35,2	46,1
V	Пшеница	11	28,3	46,1
	Нут	4	9,2	38,0
	Сорго	8	67,1	87,8
VI	Пшеница	11	55,1	90,1
	Нут	2	15,0	61,1
	Сорго	13	81,5	106,7
XII	Пшеница	15	65,8	107,1
	Нут	1	22,2	91,8
	Сорго	12	65,6	85,5
XIII	Пшеница	14	67,7	110,1
	Нут	5	19,9	82,3
	Сорго	9	59,6	78,0
XIX	Пшеница	13	110,0	178,9
	Нут	2	20,0	82,3
	Сорго	8	56,4	75,8
XXI	Пшеница	11	66,3	107,9
	Нут	0	0,0	0,0
	Сорго	5	10,7	14,0
XXII	Пшеница	11	69,3	112,7
	Нут	6	24,0	99,0
	Сорго	9	80,5	105,4
XXIV	Пшеница	10	73,3	119,2
	Нут	5	15,0	61,7
	Сорго	11	72,1	94,4
*Препараты в виде 1%-ного водного раствора.				

Таблица 3 – Биологическая активность исследованных препаратов

Соединение	Пшеница				Нут				Сорго			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
I				-		-		-				-
II	+		+					-				-
III			+				+					-
IV	+					-		-	+			-
V				-		-		-		-		
VI						-		-	+		+	
XII	+					-						
XIII			+					-				-
XIX	+		+			-						
XXI						-						-
XXII			+									
XXIV			+					-				

Примечание:
 1 – повышение всхожести семян; 2 – снижение всхожести семян; 3 – стимулирование роста; 4 – задерживание роста.
 «+» отмечено стимулирующее и «-» задерживающее действие препарата.

Гербицидная активность синтезированных веществ изучена в предпосевной период, так как в период вегетации растений они проявляли слабую активность. Для испытания гербицидной активности выбранных препаратов в предвсходовой период брали семена хлопчатника сорта Ташкент 1 и кукурузы сорта ВИР 338, а также сорных растений таких, как щирица и куриное просо по 16 шт. Семена высевали в почву, которую затем обрабатывали изучаемыми соединениями в дозе 5 кг/га. Спустя 30 дней проводили учет гербицидной активности (% к контролю) и подсчет числа растений, оставшихся неповрежденными в сравнении с контролем. Из приведенных данных (таблица 4).

Таблица 4 – Гербицидная активность исследованных препаратов

№ соединения	Препараты	Гибель растений, % к контролю	
		щирица	куриное просо
1	2	3	4
Контроль		0	0
I	5-(диметиламино)-2-метилпентин-3-ол-2	4,2	9,0
II	(S)-6-(диметиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	20,2	13,3
III	5-(диэтиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	8,3	10,2

<i>Продолжение таблицы 4</i>			
1	2	3	4
IV	(S)-6-(диэтиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	5,9	2,9
V	4-(пиперидин-1-ил)бут-2-ин-1-ол	51,6	26,0
VI	2-метил-5-(пиперидин-1-ил) пент-3-ин-2-ол	58,3	6,0
VII	(S)-3-метил-6-(пиперидин-1-ил) гекс-4-ин-3-ол	34,2	28,3
VIII	Дихлорониевая соль 5-(диметил-амино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	36,8	22,2
IX	Дихлорониевая соль (С)-6-(диме-тиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	17,3	19,5
X	Дихлорониевая соль 5-(диэтилами-но)-2-метилпент-3-ин-2-ол	78,5	30,1
XI	Дихлорониевая соль (С)-6-(диэтил-амино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	27,8	18,6
XII	Дихлорониевая соль 4-(пиперидин-1-ил) бут-2-ин-1-ол	33,9	20,1
XIII	Дихлорониевая соль 2-метил-5-(пиперидин-1-ил)пент-3-ин-2-ол	22,6	18,0
XIV	Дихлорониевая соль (S)-3-метил-6-(пиперидин-1-ил)гекс-4-ин-3-ол	95,0	7,1
XV	Дибромониевая соль 5-(диметил-амино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	27,8	5,6
XVI	Дибромониевая соль(S)-6-(димети-ламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	20,5	15,3
XVII	Дибромониевая соль (S)-6-(диэтил-амино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	11,8	13,1
XVIII	Дибромониевая соль 5-(диэтилами но)-2-метилпент-3-ин-2-ол	14,7	12,8
XIX	Дибромониевая соль 4-(пиперидин-1-ил) бут-2-ин-1-ол	16,3	17,9
XX	Дибромониевая соль 2-метил-5-(пиперидин-1-ил)пент-3-ин-2-ол	9,3	11,6
XXI	Гидрохлорид 5-(диметиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	54,7	39,1
XXII	Гидрохлорид (S)-6-(диметилами-но)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	23,3	18,8
XXIII	Гидрохлорид 5-(диэтиламино)-2-метилпент-3-ин-2-ол	26,3	21,6
XXIV	Гидрохлорид (S)-6-(диэтиламино)-3-метилгекс-4-ин-3-ол	34,5	18,8
XXV	Гидрохлорид 4-(пиперидин-1-ил) бут-2-ин-1-ол	22,5	29,0
XXVI	Гидрохлорид 2-метил-5-(пиперид-ин-1-ил)пент-3-ин-2-ол	30,4	9,8
XXVII	Гидрохлорид (S)-3-метил-6-(пипе-ридин-1-ил)гекс-4-ин-3-ол	14,9	4,0

Видно, что соединения V, VI, X, XIV, XXI проявили значительную гербицидную активность против щирицы (от 51,6 до 95%), вещества VII, VIII, XI, XII, XV, XXIII, XXIV- среднюю (от 26,3 до 36,8%), остальные - слабую (менее 25%). Относительно куриного проса исследованные препараты проявляли слабое гербицидное действие. Вещества VII, V, VI, XXI, X, XIV

соответственно увеличивали сырую зеленую надземную массу кукурузы на 113,8; 116,3; 122,6; 125,6; 127,1 и 140,3%, а соединения XV, XXI, V, VI, X, XIV - увеличивали сырую надземную массу хлопчатника соответственно на 114,2; 119,9; 120,8; 128,6; 130,6 и 134,4%.

Исходя из вышеуказанного, следует отметить:

1. Предпосевная обработка растворами указанных выше препаратов в зависимости от их химического строения и дозы оказывает различное воздействие на рост бобовых (нут) и злаковых (пшеница, сорго) растений.

2. При предпосевной обработке семян изученные препараты в зависимости от их химического строения и дозы проявляли различную гербицидную активность относительно однолетних двудольных (щирца) и однолетних злаковых (куриное просо) сорняков.

3. Наличие в молекуле группировки $-C\equiv C-C(OH)$ в сочетании с третичной или четвертичной аминогруппой обуславливает появление активности у изученных производных ацетилена.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Заявка: 2001120265/04, 23.07.2001. A01N31/04, C07C33/042. Регулятор роста растений / Шелкунов С. А., Малышев О.А. Номер и год публикации бюллетеня: 21-2004.
- [2] Патент Россия, № 2155759. 2000 г. Аминоспирты ацетиленового ряда, обладающие выраженными М-холинолитическими свойствами и слабо угнетающие центральную нервную систему / Либман Н.М., Зацепин Э.П., Пашкевич Б.П.
- [3] Азербайев И. Н. и др. // Вестн. АН КазССР. – 1964. – № 4. – С. 60.
- [4] Швехгеймер Г.А. Новый путь синтеза диэтиламинотетильных производных замещенных пропаргильных спиртов // Изв. АН СССР. ОХН. – 1957. – № 10. – С. 1265-1266.
- [5] Либман Н.М., Кузнецов С.Г. Аминоспирты ацетиленового ряда. I. Получение 1,1-дизамещенных 4-диалкиламинобутин-2-олов-1 // ЖОХ. – 1960. – Вып. 30, № 4. – С. 1197-1202.
- [6] Азербайев И.Н., Маканов У., Касымханова Р.Ф., Антонов В.Н., Омарова Т.А. Сложноэфирные производные ацетиленовых аминокарбинолов // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1969. – № 5. – С. 82-85.
- [7] Курбанов Ф.К., Кучкаров А.Б., Курбанов С.Ш. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1974. – Т. 17, вып. 10. – С. 1584.
- [8] Бояркин М.Я. // Докл. АН СССР. – 1948. – № 9(59). – С. 1651.
- [9] Кефели В.И. и др. // В кн.: Методы определения фитогормонов, ингибиторов роста, дефолиантов и гербицидов. – М.: Наука, 1973. – С. 7.
- [10] Тургунов Э. Исследование процессов синтеза и свойств ацетиленовых гетероциклических аминопроизводных и продуктов на их основе: Дис. ... к.х.н. – Ташкент, 1990. – 210 с.
- [11] Тургунов Э., Юлдашев А., Садиков М.К. Четвертичные аммониевые соли ацетиленовых аминов // Доклады АН РУз. – 2010. – № 2. – С. 64-67.
- [12] Turgunov E., Suleymanova G.G., Sobirova D.K., Hudoyberdieva Z., Kolyadin V.G., Faizullaeva M. Herbicide activity of acetylenic aminoalcohols and their ammonium bases // European Sciences review. Scientific journal. – 2016. – № 3-4 (March-April). – P. 317-320.

REFERENCES

- [1] Application: 2001120265/04, 07.23.2001. A01N31 / 04, C07C33 / 042. Plant growth regulator / Schelkunov S. A., Malyshev O.A. Bulletin number and year of publication: 21-2004.
- [2] Patent Russia, No. 2155759. 2000. Acetylene-type amino alcohols with pronounced M-anticholinergic properties and weakly inhibit the central nervous system / Libman N.M., Zatsepin E.P., Pashkevich B.P.

- [3] Azerbaev I.N. et al. // Vestn. Academy of Sciences of the Kazakh SSR. 1964. No. 4. P. 60.
- [4] Schwechheimer G.A. A new way of synthesis of diethylaminomethyl derivatives of substituted propargyl alcohols // Izv. USSR Academy of Sciences. OKN. 1957. No. 10. P. 1265-1266.
- [5] Liebman N.M., Kuznetsov S.G. Amino alcohols-acetylene feed. I. Preparation of 1,1-disubstituted 4-dialkylaminobutyn-2-yn-1 // Zhokh. 1960. Vol. 30, No. 4. P. 1197-1202.
- [6] Azerbaev I.N., Makanov U., Kasymkhanova R.F., Antonov V.N., Omarova T.A. Ester derivatives of acetylene aminocarbinols // Izv. AN KazSSR Ser. Chem. 1969. No. 5. P. 82-85.
- [7] Kurbanov F.K., Kuchkarov A.B., Kurbanov S.Sh. // Izv. universities. Chemistry and Chem. technology. 1974. Vol. 17, No. 10. P. 1584.
- [8] Boyarkin M.Ya. // Dokl. USSR Academy of Sciences. 1948. No. 9(59). P. 1651.
- [9] Kefeli V.I. et al. In the book: Methods for the determination of phytohormones, growth inhibitors, defoliant and herbicides. M.: Nauka, 1973. P. 7.
- [10] Turgunov E. Research of synthesis processes and properties of acetylene heterocyclic amino derivatives and products based on them: Dis. ... k.kh.s. Tashkent, 1990. 210 p.
- [11] Turgunov E., Yuldashev A., Sadikov M.K. Quaternary ammonium salts of acetylene amines // Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan. 2010. No. 2. P. 64-67.
- [12] Turgunov E., Suleymanova G.G., Sobirova D.K., Hudoyberdieva Z., Kolyadin V.G., Faizullaeva M. Herbicide activity of acetylenic aminoalcohols and their ammonium bases // European Sciences review. Scientific journal. 2016. № 3-4 (March-April). P. 317-320.

Резюме

Э. Тургунов, М. Ф. Фаизуллаева

КЕЙБІР АЦЕТИЛЕН АМИНОСПИРТТЕРІ ЖӘНЕ ГАЛОИДТЫ АММОНИЙ ТҮЗДАРЫ МЕН ОЛАРДЫҢ НЕГІЗДЕРІНІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Аминопентинолдардың, аминоксанонолдардың және олардың кейбір туындыларының биологиялық белсенділігі зерттелді. Ацетиленді амин спирттері мен олардың көптеген аммонийлі тұздарының биологиялық белсенділігі жоғары екендігі және химиялық құрылымы мен мөлшеріне байланысты қолданылатын өсімдіктерге байланысты әр түрлі биологиялық әсерлерге ие екендігі анықталды.

Зерттелетін препараттардың биологиялық белсенділігін анықтау үшін авторлар бидай колеоптилінде биотестілеудің белгілі әдісін пайдаланды

Түйін сөздер: ацетилен, гидрохлоридтер, ацетилен амин спирттері, аммоний тұздары, пестицидтер, ингибиторлар.

Summary

E.Turgunov, M.F Faizullayeva

BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME ACETYLENE AMINO-ALCOHOLS AND HALOIDAMMONIUM SALTS ON THEIR BASIS

The biological activity of substituted aminopentinols, aminohexinols and some of their derivatives was studied. It was found that acetylene amino alcohols and most of their ammonium salts have biological activity and, depending on the chemical structure and doses, have different biological effects with respect to the cultures used.

The authors used a well-known method-biotesting on wheat coleoptiles-to detect the biological activity of the studied drugs

Key words: acetylene, hydrochlorides, acetylene amino alcohols, ammonium salts, pesticides, inhibitors.

А. Б. НИЯЗБЕКОВА

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация. Рассмотрены антикоррозионные свойства неорганических фосфатных композиций по отношению к стали Ст-3 в зависимости от концентрации, природы фосфатной составляющей в стационарных условиях в присутствии поверхностно-активного вещества. Исследования проводились по методикам ГОСТа. Методы исследования: гравиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, фотоколориметрия. На основании экспериментальных данных определены количественные показатели коррозионного процесса: скорость коррозионного процесса, степень защиты, глубинный показатель, коэффициент торможения. Анализ экспериментальных данных позволяет установить зависимости изменения количественных показателей процесса от концентрации, влияния природы фосфат иона, наличие поверхностно-активного вещества на устойчивость образующейся защитной пленки на поверхности металла. Установлено, что среди индивидуальных фосфатных систем наиболее высокий антикоррозионный эффект проявляет ортофосфат натрия. Прочность образующейся защитной пленки зависит от соотношения компонентов в исследуемых системах. Ингибирующая способность фосфатных композиций повышается в присутствии поверхностно-активного вещества. С увеличением водородного показателя среды и общей минерализации защитное действие возрастает. Наряду с экспериментальными данными проведены расчеты термодинамических параметров коррозионного процесса.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, фосфаты, степень защиты, глубинный показатель.

Введение. В современном мире проблеме коррозии придают серьезное значение. Ее актуальность особенно проявляется на предприятиях, где используются металлические конструкции, оборудование, техника, инструментарий и транспорт со значительным износом срока службы. Для обеспечения бесперебойной работы оборудования необходимо обеспечить его защиту от коррозии и в связи с этим использовать качественные, прочные химические материалы [1].

Применение ингибиторов – один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [2, 3]. В настоящее время известно около 5 тыс ингибиторов коррозии сталей. Однако на практике используются только несколько групп соединений в различных водопроводных и охладительных системах [4]. Причина в том, что ингибиторы должны быть безопасными для человека и окружающей среды, стабильны при различных температурах и экономически выгодны. Наиболее

распространенными являются неорганические полимерные фосфаты, в частности, полифосфаты натрия.

Неорганические фосфаты и полифосфаты, согласно литературным данным, пассивируют поверхность металла и проявляют высокий ингибирующий эффект, за счёт образования прочных хелатообразных соединений с ионами железа,

Сравнительный анализ мировой и отечественной химической отрасли показывает, что в условиях Казахстана фосфорная промышленность, имея большие запасы фосфоритных руд, обладает необходимым потенциалом создания эффективных реагентов, расширения промышленного производства и внедрения их в народное хозяйство. Производство отечественных ингибиторов коррозии позволит снизить зависимость от ввоза импортных дорогостоящих поставок и необходимости дополнительного аналитического наблюдения за качеством.

В связи с этим, в настоящее время разработка эффективных ингибиторов коррозии из казахстанского сырья является наиболее актуальной проблемой.

Методика исследования. Методика коррозионных испытаний проводилась согласно ГОСТа 9.905 – 2007. Для исследований взяты водные растворы чистых ортофосфатов натрия различной степени замещенности, дифосфатов и циклических фосфатов натрия, имитат пластовой воды ПСИ NACE, а также композиции вышеперечисленных систем в присутствии поверхностно-активного вещества лаурилсульфата натрия.

Эффективность оценки действия ингибирования фосфатных модельных композиций проводилась при концентрации ПАВ, ПСИ NACE и ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025 и 0,05 моль/дм³. Оценка эффективности ингибирующего действия композиций производилась на стали марки Ст3 состава [5] размером 30×20×3 мм. Показания снимались через 24, 48, 72, 96, 120, 240 ч. В работе использовался лаурилсульфат. Количественные показатели коррозионных процессов рассчитывались по определенным формулам, оценка измерения неопределенности вычислена по коэффициенту Стьюдента 0,95 % [6].

В работе проводились потенциометрические определения pH коррозионных сред, общей минерализации, фотоколориметрическое определение содержания железа (III) с роданидом калия [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании ингибирующих свойств водных растворов индивидуального дигидрофосфата натрия, дигидрофосфата натрия + ПАВ, ПСИ NACE и ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025 и 0,05 моль/дм³ выявлено: в чистой среде фосфата скорость коррозионного процесса невысокая, в исходной чистой среде коэффициент торможения дигидрофосфата натрия 1,66, максимальное значение при концентрации 0,05 моль/дм³ дости-

гает 17,63. Максимальная ингибирующая способность дигидроортофосфата натрия (рисунок 1) соответствует концентрации $0,025 \text{ моль/дм}^3$ – 21,88 (коррозийная среда – чистая вода). Значение коэффициента торможения в средах ПСИ и ПАВ при повышении концентрации значительно выше, чем в начальном.

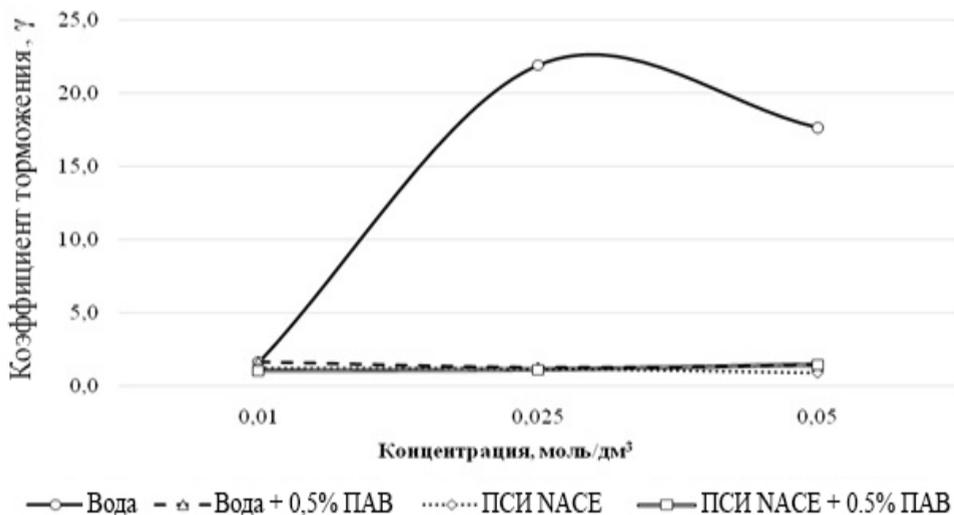


Рисунок 1 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с дигидроортофосфатом натрия NaH_2PO_4 в различных средах в зависимости от концентрации

Механизм взаимного влияния ПАВ и ингибиторов на коррозионный процесс до сих пор вызывает интерес. Существует несколько гипотез, объясняющих синергитическое или антогонистическое влияния ПАВ и ингибиторов на процесс коррозии в зависимости от природы и соотношения компонентов [4].

Исследование ортофосфатных систем показало, что присутствие поверхностно-активного вещества снижает их ингибиторное действие. По-видимому, это связано с тем, что поверхностно-активное вещество повышает растворимость образующихся на поверхности металла коррозионных отложений. В связи с этим прочность сцепления защитной образовавшейся оболочки с металлической поверхностью ухудшается и приводит к снижению ингибиторного эффекта в исследуемых структурах.

Изучение ингибирующей способности Na_2HPO_4 - ПАВ, Na_2HPO_4 - ПСИ NACE и Na_2HPO_4 - ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025, 0,05 моль/дм³ (рисунок 2) показало, что защитное действие ингибитора дигидроортофосфата натрия в чистой среде повышается при увеличении концентрации.

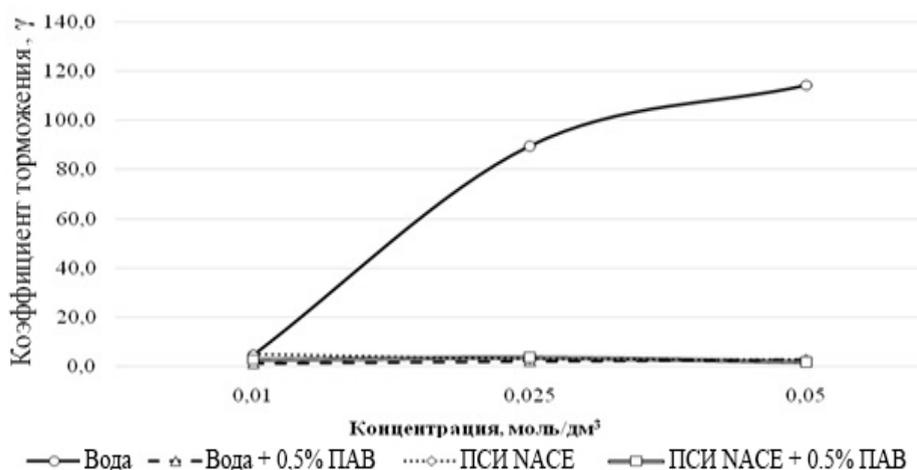


Рисунок 2 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с гидроортофосфатом натрия Na₂HPO₄ в различных средах в зависимости от концентрации

Если в исходной чистой среде коэффициент торможения гидроортофосфата натрия 4,67, максимальное значение достигает 114,32 при концентрации 0,05 моль/ дм³. В остальных средах концентрация не влияет на ингибиторные свойства полученных композиций.

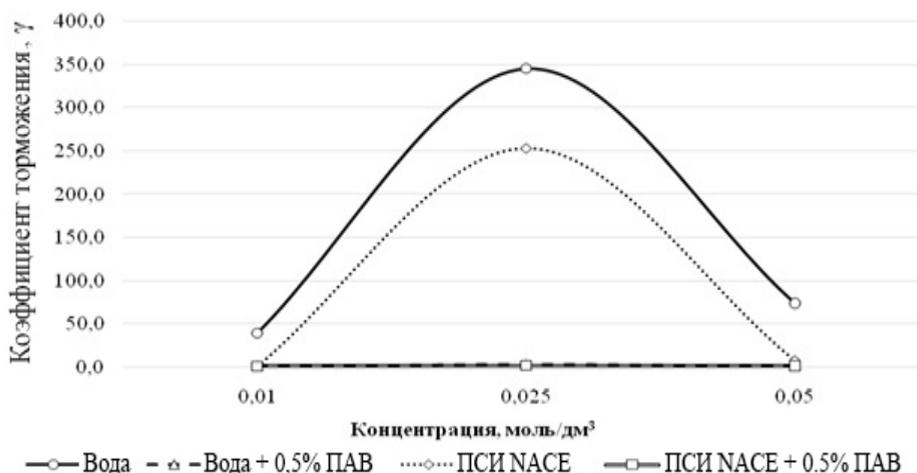


Рисунок 3 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с ортофосфатом натрия Na₃PO₄ в различных средах в зависимости от концентрации

В рассматриваемых композициях Na₃PO₄ - ПАВ, Na₃PO₄ - ПСИ NACE и Na₃PO₄ - ПАВ + ПСИ NACE с концентрацией 0,01, 0,025, 0,05 моль/дм³ (рисунок 3) установлено, что в системе наилучшим ингибиторным эффектом

обладает чистой ортофосфатная система при всех концентрациях и имеет максимальное значение коэффициента торможения $0,025 \text{ моль/дм}^3$ ($\gamma = 345,22$). Данный результат является лучшим показателем всего эксперимента.

Основываясь на данные результатов исследования, выявлено, что усиление ингибиторного эффекта проявляется по увеличению степени замещения атомов водорода в ортофосфатах.

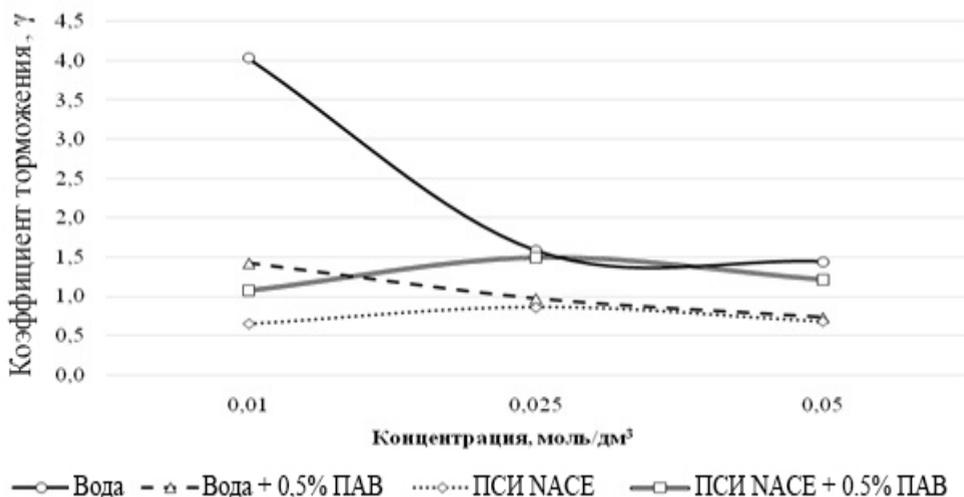


Рисунок 4 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с дигидрофосфатом натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в различных средах в зависимости от концентрации

При исследовании ингибиторного эффекта конденсированных дифосфатных линейных систем $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (рисунок 4), установлено, что максимальное значение коэффициента торможения проявляется при концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$ в водной системе фосфата. Повышение концентрации в чистом дигидрофосфате и в присутствии 0,5 % ПАВ вызывает снижение защитного эффекта. В среде имитата ПСИ NACE коэффициент торможения намного ниже и видимо в этих условиях $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ является стимулятором коррозии. Наибольшее воздействие дигидрофосфата натрия в среде ПСИ NACE и 0,5% БАЗ характерно для концентрации $0,025 \text{ моль/дм}^3$.

В среде имитата пластиковой воды с дифосфатом натрия, а также композиции дифосфата натрия в присутствии поверхностно-активного вещества (рисунок 5) характерно проявление ингибиторного эффекта при всех концентрациях. В этих двух средах наивысшее защитное свойство соответствует концентрации $0,025 \text{ моль/дм}^3$. Повышение концентрации чистого дифосфата натрия и в средах с добавлением 0,5% ПАВ приводит к снижению защитных свойств ингибитора.

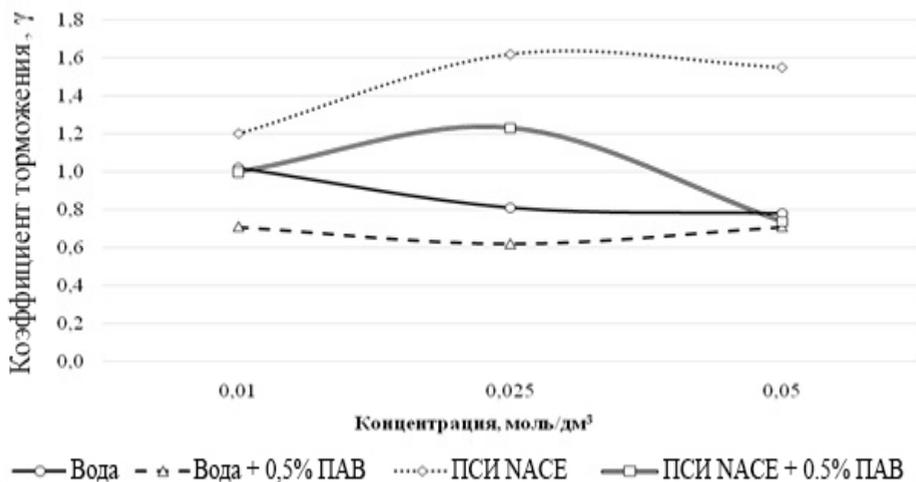


Рисунок 5 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с дифосфатом натрия $Na_4P_2O_7$ в различных средах в зависимости от концентрации

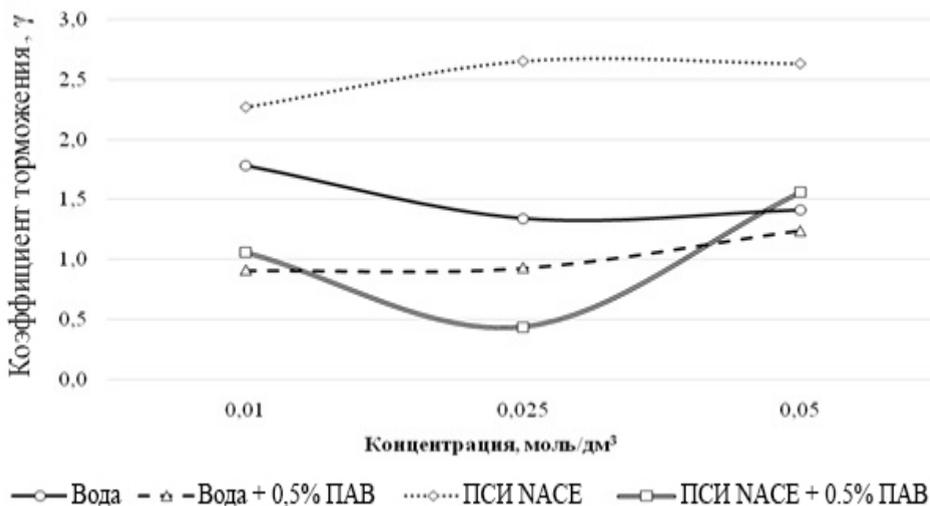


Рисунок 6 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с циклотрифосфатом натрия $Na_3P_3O_9$ в различных средах в зависимости от концентрации

Данные исследования циклофосфатных систем, как в чистом, так с добавлением 0,5% ПАВ, ПСИ NACE, ПСИ NACE + 0,5%, представлены на рисунке 6.

По результатам исследований из рассматриваемых конденсированных циклических фосфатов циклотрифосфат натрия $Na_3P_3O_9$ имеет максимальный коэффициент торможения в системе ПСИ NACE по сравнению с другими

системами, но значение коэффициента торможения не достигает 3. Следует отметить, что для фосфатных ингибиторов в чистой среде существует общая тенденция к незначительному повышению защитного эффекта с повышением концентрации в системах.

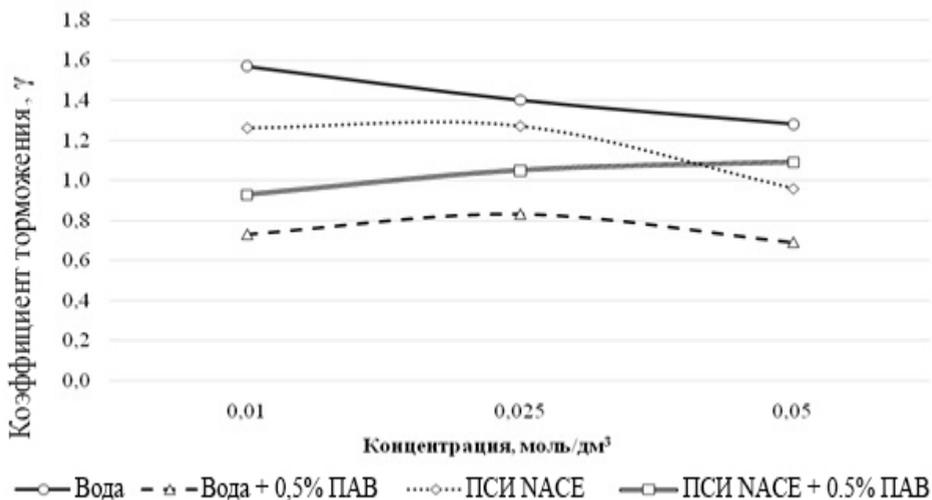


Рисунок 7 – Ингибирование коррозии стали Ст3 композициями с циклогексафосфатом натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в различных средах в зависимости от концентрации

Результаты же исследования защитного эффекта системы циклогексафосфата натрия в различных средах позволяют сделать следующие выводы (рисунок 7): повышение концентрации $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в среде не влияет на улучшение защитных свойств ингибитора, за исключением системы ПСИ НАСЕ, с добавлением ПАВ. Повышение концентрации $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ в системе ПСИ НАСЕ с добавлением ПАВ постепенно увеличивает ингибиторный эффект.

Минимальный коэффициент торможения отмечен в системе вода + 0,5% поверхностно-активного вещества, в то время как максимальные показатели наблюдали в растворе чистого циклогексафосфата натрия $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.

Наряду с количественными экспериментальными показателями коррозионного процесса в исследуемых системах рассчитана свободная энергия Гиббса и константа скорости коррозии. Расчетные данные хорошо согласуются как с литературными данными, так и с практическими результатами: чем ниже значение энергии Гиббса системы, тем выше скорость протекающего коррозионного процесса.

Также проведена оценка устойчивости пленки, образующейся по балльной шкале коррозионной стойкости к Ст-3. На основе полученных опытных данных установлено, что имеется 5 систем - 3 дигидроортофосфата натрия и 2 ортофосфата натрия, которые оказывают более существенное защитное действие (таблица). Степень защиты находится в пределах 32,44 – 95,43%.

Сравнительные данные основных показателей коррозионного процесса
наиболее эффективных систем

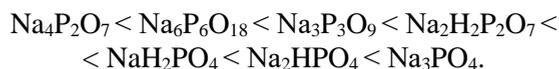
Композиция	Концентрация, моль/дм ³	pH	Степень защиты, Z%	Общая минерализация, NaCl г/дм ³	Коррозионная стойкость, балл (по ГОСТ 5272-90)	K	$\Delta G_{298.15}^0$, кДж/моль
NaH ₂ PO ₄ + H ₂ O	0.025	4.39	95.43	0.74	2	2.15·10 ¹¹	-64.17
	0.05	4.44	94.33	1.436	2	1.78·10 ¹¹	-64.22
NaH ₂ PO ₄ + 0,05 ПАВ (ПСИ) NACE	0.05	5.60	30.74	6.32	2	1.51·10 ²⁹	-166.54
Na ₃ PO ₄ + 0,05 % ПАВ (ПСИ) NACE	0.01	8.83	41.03	6.69	2	4.83·10 ¹⁰	-60.98
	0.05	9.33	32.44	12.7	2	8.23·10 ¹⁰	-62.30

Заключение. В ходе эксперимента изучена коррозионная эффективность 44 систем. В чистом виде наиболее высокую эффективность защитных свойств показал ортофосфат натрия.

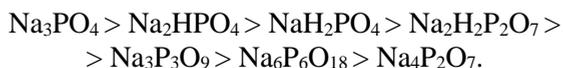
Установлена взаимосвязь эффективности защитного действия в рассматриваемых системах и от соотношения компонентов и природы фосфата. Отмечено значительное снижение защитного эффекта в системах, где соотношение компонентов составляет 1: 1.

Поверхностно-активные вещества, добавляемые в исследуемые системы для повышения ингибиторных свойств, образуют дополнительную оболочку на поверхности металла за счет адсорбции и защищает металл от коррозионно-активных компонентов. Ионы ПАВ образуют адсорбционный слой на металлической поверхности за счет анионного лаурилсульфата натрия. Адсорбция отрицательно заряженных анионов RSO_3^- на положительно заряженной поверхности металла приводит к образованию двойного защитного слоя на металлической пластинке и снижению влияния агрессивной водной среды.

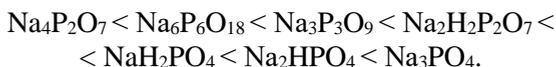
В ходе эксперимента установлено, что ингибирующие способности в водной среде чистых фосфатов и антикоррозионная активность возрастает следующим образом:



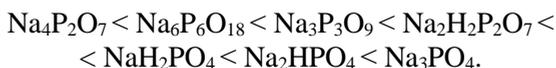
В водной среде фосфатов + 0,5% ПАВ антикоррозионная активность возрастает следующим образом:



В среде имитата пластовой воды ПСИ NACE противокоррозионная активность растет следующим образом:



В среде имитата пластовой воды ПСИ NACE + 0,5 % ПАВ антикоррозионная активность растет следующим образом:



Отмечено, что защитный эффект во всех рассматриваемых системах зависит от pH и общей минерализации раствора. С увеличением водородного показателя и общей минерализации наблюдается повышение защитного воздействия ингибиторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science (Springer, New York, NY, 2010).
- [2] J. Vosta and J. Eliasek, Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry, Corros. Sci., 11, 223(1971).
- [3] Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
- [4] Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ.; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
- [5] Брегман Д.И. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1966. – 312 с.
- [6] Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 116 с.
- [7] Владимирская Т.Н., Чепелевецкий М.Л. Исследования комплексообразования в системах $\text{Fe}^{3+} - \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{P}_2\text{O}_4^{7-} - \text{H}_2\text{O}$ // В кн.: Химия и технология конденсированных фосфатов. – 1989. – С. 158-162.
- [8] Niyazbekova A.B., Akatyev N.V., Sulekeshova G.K., Shakirov T.A. Chromatographic study of systems cyclotri-, cyclotetra- and cyclohexaphosphate with two and trivalent cations of p- and d-elements. Technology «Materials of the VI International Research and Practice Conference». Munich, Germany 2013.
- [9] Куанышева Г.С., Макашева Г.Р., Камалова Г., Ниязбекова А.Б. Комплексообразование солей некоторых d-элементов с дифосфат-анионом // Вестник КазГУ. Серия «Химия». – Караганда, 1999. – № 1(13). – С. 71-73.
- [10] Corbridge D.E.C. The structural chemistry of phosphates // Bull. soc. fr. miner. et. cristallog. – 1971. – Vol. 94, No. 1. – P. 271-299.
- [11] Жданов У.Ф. Химия и технология полиформования. – М.: Химия, 1979. – 240 с.
- [12] Лазеров А.В., Кубасова Л.В., Чудинова Н.Н. Поступления и исследования и фосфаты щелочных металлов. – 1982. – Вып. 18, № 9. – С. 127-131.
- [13] André Durif. The development of cyclophosphate crystal chemistry // Solid State Sciences. – 2005. – Vol. 7, Iss. 6. – P. 760-766.
- [14] Pearson R. Hard and soft acids and grounds // Successes of chemistry. – 1974. – Vol. 15, No. 7. – P. 1259–1271.

[15] Тананаев И.Б., Лавров А.Б., Чудинова Н.Н. Исследование фосфатов. – 1988. – Вып. 33, № 5. – С. 2041-2048.

[16] Narayana N., María Rao, Gómez-García R., Kornberg A. Inorganic Polyphosphate: Essential for Growth and Survival // Annual Review of Biochemistry. – 2009. – Vol. 78. – P. 605-647.

[17] Карапетов М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 428 с.

[18] Genichiro Kura. Hydrolysis reaction of inorganic cyclophosphates at various acid strengths // Polyhedron. – 1987. – Vol. 6, Iss. 3. – P. 531-533.

[19] Куанышева Г.С., Даулеткалиева С.С. Экспериментальное и квантовохимическое изучение комплексов железа (III) с дифосфатом в растворе // Матер. XXV междунар. Чугаевской конф. По координационной химии. – 2011. – С. 337-338.

[20] Niazbekova A., Akatyev N., Mukasheva M., Rakhova A. Quantum-chemical calculations of electronic structure of polyphosphate complexes of manganese, cobalt, copper and zinc // Materials of the international research and practice conference «European Science and Technology». – Wiesbaden: Germany, 2012. – P. 82-85.

Резюме

А. Б. Ниязбекова

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ФОСФАТТЫ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ БЕТТІК-БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН ҚОРҒАНЫШТЫҚ ҚАБІЛЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Мақалада стационарлық жағдайда беттік-белсенді заттың қатысуымен Ст-3 болатына қатысты бейорганикалық фосфат композицияларының коррозияға қарсы қасиеттері, концентрациясына байланысты, фосфат компонентінің табиғаты қарастырылады. Зерттеулер МЕСТ әдістер бойынша жүргізілді. Зерттеу әдістері: гравиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, фотоколориметрия. Эксперименталды деректер негізінде коррозиялық процестің сандық көрсеткіштері анықталды: коррозиялық процестің жылдамдығы, қорғаныш дәрежесі, тереңдік көрсеткіш, тежеу коэффициенті. Эксперименталды деректерді талдау процестің сандық көрсеткіштерінің концентрациясынан, фосфат ион табиғатының әсерінен өзгеруінің тәуелділігін, металл бетінде пайда болатын қорғаныс пленкасының тұрақтылығына беттік-белсенді заттың болуын анықтауға мүмкіндік береді. Жеке фосфатты жүйелердің арасында ең жоғары коррозияға қарсы әсері натрий ортофосфатын көрсетеді. Түзілетін қорғаныс пленкасының беріктігі зерттелетін жүйелердегі компоненттердің арақатынасына байланысты болады. Фосфатты композициялардың тежеу қабілеті беттік-белсенді заттың қатысуымен артады. Ортаның сутегі көрсеткішінің және жалпы минералданудың ұлғаюымен қорғау әсері артады. Эксперименталды деректермен қатар коррозиялық процестің термодинамикалық параметрлерін есептеу жүргізілді.

Түйін сөздер: коррозия, ингибитор, фосфаттар, қорғау дәрежесі, тереңдік көрсеткіші.

Summary

A. B. Niyazbekova

**STUDY OF THE INHIBITORY ABILITY OF INORGANIC PHOSPHATE
COMPOSITIONS IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS**

The article deals with the anti-corrosion properties of inorganic phosphate compositions in relation to St-3 steel, depending on the concentration, the nature of the phosphate component in stationary conditions in the presence of surfactant. The studies were conducted according to State Standards. Methods: gravimetry, potentiometry, conductometry, photocolourimetry. On the basis of experimental data, quantitative indicators of the corrosion process were determined: the rate of the corrosion process, the degree of protection, the depth index, the braking coefficient. The analysis of experimental data allows us to determine the dependence of changes in the quantitative parameters of the process on the concentration, the influence of the nature of the phosphate ion, the presence of surfactant on the stability of the protective film formed on the metal surface. It was found that among individual phosphate systems, the most high anticorrosive effect manifests orthophosphate sodium. The strength of the protective film depends on the ratio of the components in the systems under study. The inhibitory ability of phosphate compositions increases in the presence of surfactant. With the increase in the hydrogen index of the medium and the general mineralization, the protective effect increases. Along with experimental data, calculations of thermodynamic parameters of the corrosion process were carried out.

Keywords: corrosion, inhibitor, phosphates, degree of protection, depth index.

Я. С. ЖИГАЛЕНКО, А. А. АМЕТОВ, С. Т. КОХМЕТОВА, А. К. ГАЛЕЕВА

ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа»
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ЛИТИЕВЫХ КОРРОЗИОННЫХ ПЛЁНКАХ, ОБРАЗОВАННЫХ В РАСТВОРАХ LiClO_4 В СМЕСИ ПК/ДМЭ

Аннотация. Использование металлического лития в качестве анода для литий-ионных аккумуляторов привлекает особый интерес благодаря его высокой емкости, на порядок превышающей емкость коммерческих углеродных материалов. Однако проблема дендритообразования лития во время циклирования является главной проблемой препятствующей этому. Полное понимание механизма данного процесса позволило бы создать способы решения данной проблемы. Нами исследованы процессы переноса заряда в литиевых коррозионных пленках путем анализа поляризационных кривых на литии в электролите 1M LiClO_4 в смеси PC/DME при разных временах экспозиции электрода в электролите.

Исследования проводились методом микрополяризации, представляющим собой вольтамперометрические измерения короткого действия в трехэлектродной электрохимической ячейке в термостатируемых условиях. Установлено, что при микрополяризации вольтамперная характеристика практически линейна и характеризует собой закон Ома. При значительных интервалах поляризации и при разных скоростях развертки потенциала поляризационные кривые в электролите 1M LiClO_4 в ПК/ДМЭ хорошо аппроксимируются уравнением Батлера-Фольмера. При этом полученные значения коэффициента Тафеля 58mV полностью подтверждают перенос заряда через границу раздела, как лимитирующую стадию.

Ключевые слова: литий, металлический анод, коррозия, перенос заряда, дендрит металла, поляризационная кривая.

Введение. Благодаря самому отрицательному электродному потенциалу лития ($-3,045\text{V}$) и высокой теоретической емкости металлического анода Li (3860 mAч^{-1}), которая в десять раз превышает значение графита (372 mAч^{-1}), металлический литий является идеальным кандидатом для анодного материала аккумуляторов [1].

Однако применение металлического лития осложнено серьезными проблемами, одной из которых является образование дендритов лития при циклировании. В основном это связано с деградацией коррозионных пленок между электродом и электролитом [2]. Последние исследования литий-металлического анода направлены на повышение эффективности электрохимического циклирования лития, улучшения морфологии осаждения лития и уменьшения паразитных реакций между литием и жидким электролитом [3]. Ранние исследования, направленные на изучение литиевых систем аккумулятора с использованием апротонных органических растворителей в качестве электролита, предполагали химическую инертность лития в электролите, однако

впоследствии была установлена неизбежность образования коррозионных пленок на литии [4-5].

На сегодняшний день литиевые аккумуляторы сконструированы с использованием различных типов растворителей, таких как эфиры, полимеры, твердые оксиды и ионные жидкости. Оптимальным решением является использование органических карбонатных растворителей, из которых можно выделить: этиленкарбонат (ЭК) [6-7], пропиленкарбонат (ПК) [7-10], диметилкарбонат (ДМК) [11-15]. Для улучшения характеристик электролита используют дополнительные добавки. Основными солями, давно используемыми в качестве, растворенного вещества являются: LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 и другие комплексные соли [15-17]. Использование электролита LiClO_4 /ПК/тетраметилен сульфон в коммерческом продукте, может обеспечить также высокие показатели коэффициента диффузии и проводимости [18-19].

Однако до сих пор нет единого мнения по поводу процесса формирования пленки в результате коррозии на литиевом аноде и закономерностей переноса заряда в них. Авторами была отмечена необходимость проведения более последовательных и фундаментальных исследований по межфазной электрохимии на литиевых металлических анодах.

Целью данной работы является изучение закономерностей переноса заряда в коррозионных пленках путем анализа моделей образования и роста пленок при коррозии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения поляризационных кривых использовались следующие вещества и реактивы: LiClO_4 , (перекристаллизованный и высушенный под вакуумом, Sigma-Aldrich); литий металлический (марка ЛЭ-1, ГОСТ 8774-75, Россия); ПК ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, $\geq 99.7\%$, Sigma-Aldrich); ДМЭ ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich). На основе данных реактивов был приготовлен электролит 1М раствор LiClO_4 в смеси ПК/ДМЭ в объемном соотношении 80:20 в перчаточном боксе с инертной атмосферой без доступа воздуха и водяных паров.

Для проведения электрохимических исследований использовали потенциостат/гальваностат AUTOLAB 302n с вращающимся дисковым электродом (Нидерланды) и VERSA Stat 3F (США).

Исследования проводились методом микрополяризаций [20], который представляет собой вольтамперометрические измерения короткого действия в трехэлектродной электрохимической ячейке в термостатируемых условиях. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластинка, в качестве электрода сравнения – металлический литиевый электрод, рабочим электродом служил литий, запрессованный в стеклянную трубочку с никелевым токоотводом. Развертка потенциала проводилась в интервале 0 - +10 мВ или 300 мВ относительно потенциала открытой цепи с разными скоростями развертки. На основании результатов измерения рассчитывалось

сопротивление коррозионной пленки на поверхности литиевого электрода в течение длительного времени.

Все работы с металлическим литием проводились в ламинарном перчаточном боксе с сухой инертной атмосферой и оборудованный термостатируемой камерой в которую помещалась ячейка с электролитом и электродами при измерениях. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Термостатирование осуществлялось с помощью термостата (Cole-Parmer, США). Все измерения проводились после термостатирования системы не менее 2 ч.

Рабочие электроды представляли собой торец цилиндрика металлического лития, запрессованного в тефлоновую или стеклянную трубочку и насаженного на острую никелевую иглу в качестве токоотвода. Запрессовка лития осуществлялась в специализированном перчаточном боксе с инертной атмосферой. Стеклянные трубочки были отполированы с рабочего торца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые на литии, корродирующем определенное время в электролите, чаще всего представляют собой прямые линии, которые отображают закон Ома при прохождении тока через систему литий-пленка-электролит. При этом основную часть формального электрохимического перенапряжения на литии составляет падение напряжения на сопротивлении пленки. То есть перенапряжение определяется не переносом через границу раздела, а переносом в объеме пленки. При этом почти всегда возможно увидеть некоторые отклонения от прямолинейности, причем величина этого отклонения наиболее выражена для начальных участков, когда толщина пленки меньше. На рисунке 1 представлены примеры поляризационных кривых, снятых через определенное время в течение 24 ч в электролите на основе смеси ПК/ДМЭ.

Полученные кривые показывают, что один из наиболее часто встречающихся отклонений от закона Ома, в нашем случае, является отклонение на начальных стадиях в виде восходящей кривой с последующим переходом в линейный участок. Такие отклонения определяются свойствами формирующейся пленки и протекающими в них процессами переноса заряда.

Поскольку сопротивление пленки пропорционально ее толщине, эту характеристику широко используют вместо толщины при исследовании закономерностей роста пленок (рисунок 2).

Зачастую в эксперименте обнаруживается пропорциональность толщины пленки корню квадратному из времени коррозии. Теоретическое описание было дано для корневой зависимости, как процесса, лимитируемого переносом реагента через слой продукта [20].

На рисунке 3 представлена зависимость сопротивления пленки от корня квадратного из времени коррозии, которая имеет линейный участок в начале, что можно трактовать, как наличие диффузного контроля процесса коррозии.

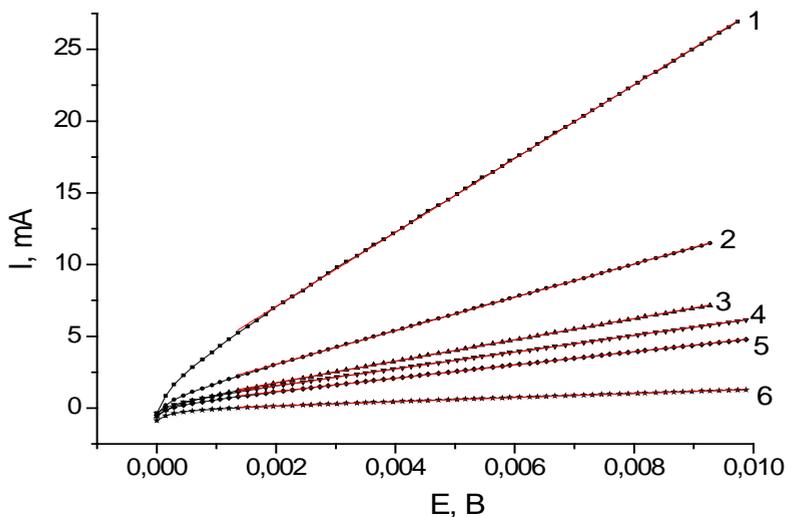


Рисунок 1 – Поляризационные кривые на литиевом электроде при разном времени его экспозиции в электролите 1M LiClO₄ в ПК/ДМЭ (время выдержки электрода в электролите, мин: 1 – 1; 2 – 150; 3 – 311; 4 – 444; 5 – 600; 6 – 1440)

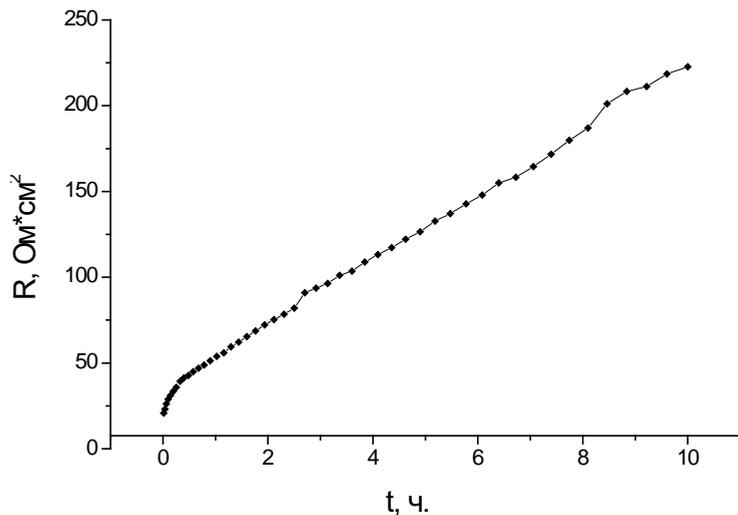


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления коррозионной пленки на литии от времени экспозиции в электролите 1M LiClO₄ в ПК/ДМЭ

Использование малых интервалов развертки потенциала, продиктованное стремлением к уменьшению воздействия на электрод с другой стороны приводит к возможности линеаризации поляризационной кривой в соответствии с линейным приближением экспоненты при малых значениях аргумента. В связи с этим интервал поляризации был расширен до 300 мВ при использовании разных скоростей развертки.

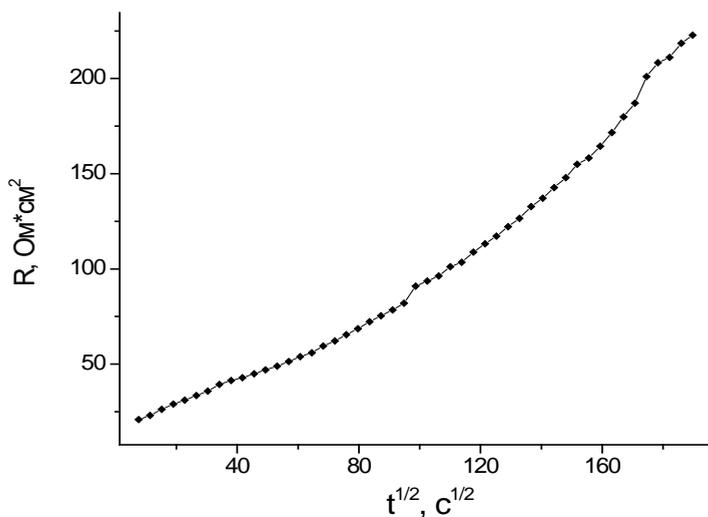


Рисунок 3 – Зависимость сопротивления коррозионной пленки на литии от корня квадратного из времени экспозиции в электролите 1М LiClO₄ в ПК/ДМЭ

На рисунке 4 видно, что при скоростях развертки от 20 мВ/с и выше мы имеем почти идеальную прямую линию, характеризующую закон Ома. Уменьшение скорости развертки ведет к искривлению поляризационной кривой с образованием некоторого прогиба, и кривая приобретает вид возрастающей экспоненты или параболы. Такое поведение явно свидетельствует о

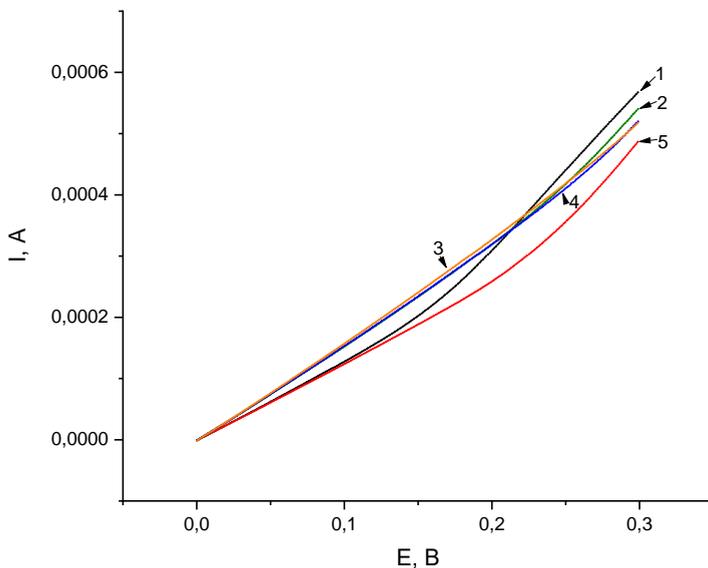


Рисунок 4 – Поляризационные кривые на литии, полученные при разных скоростях развертки в электролите 1М LiClO₄ в ПК/ДМЭ (скорость развертки потенциалов, мВ/с: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 15; 5 – 25)

том, что кроме омического переноса у нас проявляется еще и другой вид переноса, связанный, например, с процессом на границе раздела, когда проявляется существенный вклад поляризации границы, который и искажает линейную зависимость. Такое возможно тогда, когда уменьшается вклад перенапряжения переноса заряда в объеме пленки, и увеличивается на границе раздела.

В этом случае электрохимическая кинетика замедленного переноса на границе в количественном выражении может быть представлена разностью экспонент (уравнение Батлера-Фольмера):

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1)$$

Аппроксимация экспериментальных кривых проводилась в программе Origin. Для аппроксимации кривых переведем уравнение в следующий упрощенный вид:

$$i = A \cdot \exp(t \cdot b) - A \cdot \exp(-t \cdot (1-b)) \quad (2)$$

На рисунке 5 представлена поляризационная кривая с предположительным наличием контроля переноса заряда. Красной пунктирной линией обозначена кривая уравнения 2, описывающая экспериментальную кривую. Визуально сравнивая две кривые, можно сказать, что уравнение достаточно точно описывает кривую, коэффициент корреляции которой составляет 0,99962. При этом значения коэффициента RT/nF в показателе экспоненты вполне отвечают своему физическому смыслу, поскольку их величина прак-

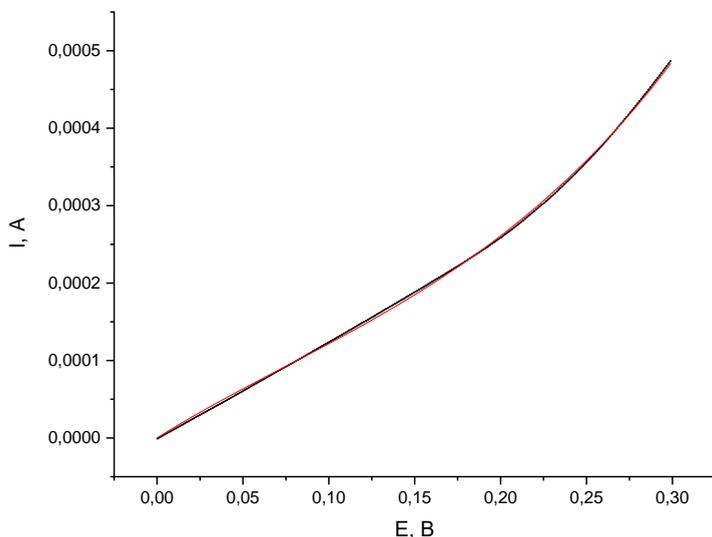


Рисунок 5 – Аппроксимация уравнением 2 поляризационной кривой на литиевом электроде в электролите 1М LiClO₄ в ПК/ДМЭ при скорости развертки 5 мВ/с

Параметры аппроксимирующей кривой для уравнения Батлера-Фольмера

Уравнение		$A \cdot \exp(x \cdot t \cdot b) - A \cdot \exp(-x \cdot t \cdot (1-b))$
Значения коэффициентов	A	$8,2032 \cdot 10^{-5}$
	t	17,095
	b	0,348
Коэффициент корреляции		0,99962

тически соответствует теоретическому значению 58 мВ, что укладывается в теорию замедленного переноса заряда (таблица).

С другой стороны, линейные характеристики при высоких скоростях развертки характеризуют омический перенос заряда в пленке.

Такое проявление замедленности переноса заряда через границу при длительной поляризации может быть обусловлено существенным увеличением проводимости объема при поляризации.

Выводы. Анализ закономерностей переноса заряда через коррозионные пленки на литии показал, что поляризация этого процесса описывается зависимостями переноса заряда в фазе пленки. Простейшая линейная зависимость характеризует закон Ома, а получаемая при больших поляризациях экспоненциальная зависимость характеризует границу раздела с замедленной стадией переноса заряда, а перенос в объеме пленки зависит от длительности поляризации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Xue, H. Huang., X. Huang., L. Chen. Storage study of lithium battery with PEO/PC/LiClO₄ electrolyte // Solid State Ionics. – 1994. – Vol. 74. – P. 133-136.
- [2] R. Wang., W. Cui., F. Chu., F. Wu. Lithium metal anodes: present and future // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – Vol. 48. – P. 145-159.
- [3] Кедринский И.А. и др. Химические источники тока с литиевым электродом. – Красноярск: Красноярский ун-т, 1983. – С. 247.
- [4] Кедринский И.А., Герасимова Л.К., Шилкин В.И., Шмыдько И.И. Коррозия анода в литиевых источниках тока // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 365-372.
- [5] M. Winter., R. J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? // Chemical Review. – 2004. – Vol. 104. – P. 4245-4269.
- [6] R. Selim., P. Bro. Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte // Journal of Electrochemical Society. – 1974. – Vol. 121. – P. 1457.
- [7] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, M. Ouyang. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle // eTransportation. – 2019. – Vol. 1. – P. 100005.
- [8] K. Nishikawa., T. Sakka., Y. H. Ogata. Measurement of concentration profile during charging of Li battery anode materials in LiClO₄-PC electrolyte // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 53. – P. 218-223.
- [9] T. R. Kartha., B. S. Mallik. Revisiting LiClO₄ as an electrolyte for Li-ion battery: Effect of aggregation behavior on ion-pairing dynamics and conductance // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 302. – P. 112536.

- [10] K. N. Wood., M. Noked., N. P. Dasgupta. Lithium metal anodes: Toward an improved understanding of coupled morphological, electrochemical, and mechanical behavior // ACS Energy Letters. – 2017. – Vol. 2. – P. 664-672.
- [11] M. Dahbi., F. Ghamouss., F. Tran-Van., D. Lemordant., M. Anouti. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 9743-9750.
- [12] T. Doi., R. Masuhara., M. Hashinokuchi., Y. Shimizu., M. Inaba. Concentrated LiPF₆/PC electrolyte solutions for 5-V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ positive electrode in lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 209. – P. 219-224.
- A. V. Churikov., I. M. Gamayunova., A. V. Shirokov. Ionic processes in solid-electrolyte passivating films on lithium // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2000. – Vol. 4. – P. 216-224.
- [13] W. B. Gu., C. Y. Wang., J. W. Weidner., R. G. Jungst., G. Nagasubramanian. Computational Fluid Dynamics Modeling of a Lithium/Thionyl Chloride Battery with Electrolyte Flow // Journal of Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147. – P. 427.
- [14] H.C.K. Han., D. Lamdolt. Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media // Chemical Information. – 1975. – Vol. 6. – P. 32.
- [15] F. Zhang, Y. Wang, W. Guo, P. Mao. Yolk-shelled sn@c@mno hierarchical hybrid nanospheres for high performance lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 829. – P. 362-374.
- [16] L. Li, W. Li, J. Li, Q. Yu. Synthesis of highly monodispersed sno₂/carbon nanocomposites for li-ion battery anode // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2020. – Vol. 20. – P. 4398-4403.
- [17] J. Hong, G. Park, D. Jung, Y. Kang. Lithium ion storage mechanism exploration of copper selenite as anode materials for lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 827. – P. 458-469.
- [18] S. Suh, H. Choi, K. Eom, H. Kim. Enhancing the electrochemical properties of a si anode by introducing cobalt metal as a conductive buffer for lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 827. – P. 548-554
- [19] J. Zhang, Y. Zhang, S. Huang. BC₂N/Graphene Heterostructure as a Promising Anode Material for Rechargeable Li-Ion Batteries by Density Functional Calculations // Journal Of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – P. 30809-30818.
- [20] X. Gui, G. Hao, W. Jiang. A comprehensive review of Cr-,Cr- Ti-based anode materials for Li-ion batteries // Ionics. – 2019. – Vol. 23. – P. 456-468.

Резюме

Я. С. Жигаленок, А. А. Аметов, С. Т. Кохметова, А. К. Галеева

LiClO₄ ПК/ДМЭ ШЕШІМДЕРІНДЕ ҰСЫНЫЛҒАН ЛИТИЙ КОРРОЗИЯЛЫ ФИЛМДЕРІНДЕГІ АҚЫ АУЫСТЫРУДЫ ЗЕРТТЕУ

Литий-ионды аккумуляторлар үшін анод ретінде металл құюды пайдалану коммерциялық көміртегі материалдарының сыйымдылығынан жоғары сыйымдылыққа байланысты ерекше қызығушылық тудырады. Алайда, бұған кедергі келтіретін басты проблема циклдеу кезінде литийдің дендрит түзілу проблемасы болып табылады. Бұл үдерістің механизмін толық түсіну осы проблеманы шешу жолдарын құруға мүмкіндік берер еді. Бұл жұмыста біз литиядағы поляризациялық қисықтарды талдау арқылы литиядағы 1M LiClO₄ электролитіндегі PC / DME қоспасындағы электродты электролитте ұстаудың әр түрлі уақыттарында LiClO₄ электролитіндегі поляризациялық қисықтарды талдау арқылы литийлі коррозиялық үлдірлердегі зарядты тасымалдау процестерін зерттедік. Зерттеулер термостатикалық бақыла-

натын жағдайларда үш электрохимиялық ұяшықта қысқа әрекетті вольтамперометриялық өлшеуді білдіретін микрополяризация әдісімен жүргізілді. Вольт-амперлік сипаттама микрополяризация кезінде сызықты және Ом заңын сипаттайды. Поляризацияның Елеулі интервалдары және потенциалдың сканерлеу жылдамдығында 1М LiClO₄ электролитінде ПК/ДМЭ поляризациялық қисықтар Батлер-Вольмер теңдеуімен жақсы аппроксимацияланады. Сонымен қатар, 58 мВ Тафель коэффициентінің алынған мәндері шекті саты ретінде бөлім шекарасы арқылы зарядтың тасымалдануын толық растайды.

Түйін сөздер: литий, металл анод, коррозия, зарядты беру, металл дендрит, поляризация қисығы.

Summary

Ya. S. Zhigalyenok, A. A. Ametov, S. T. Kokhmetova, A. K. Galeyeva

RESEARCH OF CHARGE TRANSFER IN LITHIUM CORROSION FILMS FORMED IN LiClO₄ SOLUTIONS IN PC/DME MIXTURE

The use of lithium metal as an anode for lithium-ion batteries is of particular interest due to its high capacity, which is an order of magnitude higher than the capacity of commercial carbon materials. However, the problem of lithium dendritic formation during cycling is the main problem preventing this. A full understanding of the mechanism of this process would create ways to solve this problem. In this work, the charge transfer processes in lithium corrosion films in a 1M LiClO₄ electrolyte in a PC / DME mixture were studied by analyzing the polarization curves on lithium at different times of electrode exposure in the electrolyte.

The studies were carried out by the method of micropolarization, which is a voltametric measurement of short action in a three-electrode electrochemical cell in thermostatically controlled conditions. It was found that with micropolarization the current-voltage characteristic is almost linear and characterizes Ohm's law. At significant polarization intervals and at different potential scan rates, the polarization curves in 1M LiClO₄ electrolyte in PC / DME are well approximated by the Butler-Volmer equation. Moreover, the obtained values of the Tafel coefficient of 58 mV completely confirm the charge transfer through the interface, as a limiting stage.

Key words: lithium, metal anode, corrosion, charge transfer, metal dendrite, polarization curve.

Э. А. КАМБАРОВА¹, Н. А. БЕКТЕНОВ¹, М. А. ГАВРИЛЕНКО²

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая,
Алматы, Республика Казахстан.

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ШУНГИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОМ И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Аннотация. Разработка эффективных и недорогих сорбентов широкого профиля является актуальной проблемой. В связи с этим необходимо применение новых модифицированных ионообменников используемых для очистки сточных вод и контроль за содержанием различных веществ в окружающей среде.

Для повышения сорбционных характеристик производят модифицирование. Модифицирование сорбентов с улучшенными сорбционными и кинетическими характеристиками имеют большие перспективы, такие как высокопроницаемые сетчатые полиэлектролиты, обладающие большой скоростью поглощения ионов крупных размеров, ценных физико-химических свойств, является дешевые природные минералы модифицированные полиэтиленполиамином и эпоксидными смолами с целью получения реакционноспособных сополимеров с эпоксидными группами, способных участвовать в реакциях отверждения в присутствии соединений кислот и основной природы. Разработаны новые сорбенты на основе Коксуйского природного шунгита, модифицированного полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой, для сорбции ионов свинца. Рассчитаны равновесные и кинетические параметры сорбции, определены оптимальные условия очистки воды в статических условиях. Определены сорбционные свойства природного шунгита и ее модифицированной полиэтиленполиамином (ПЭПА) и эпоксидной смолой (ЭД-20) формы по отношению к иону Pb^{2+} от pH среды, от времени контакта и концентрации раствора. Сорбционная емкость в статичных условиях составляет 0,45 мг/г сорбента. Исследования обусловлено необходимостью очистки сточных вод металлургических предприятий от ионов Pb^{2+} . Соединения свинца относятся к вредным веществам, проявляющим мутагенные, канцерогенные свойства. Модифицированный природный шунгит может быть использован в качестве сорбционного материала для очистки промышленных и сточных вод.

Ключевые слова: шунгит, сорбция, ионы свинца, полиэтиленполиамин, эпоксидная смола.

Среди многочисленных химических веществ, загрязняющих объекты окружающей среды, тяжелые металлы представляют приоритетный интерес. Одним из таких элементов является свинец в форме Pb^{2+} , содержание которого нормируется в воде на уровне ПДК 0.1–0.5 мкг/л по рекомендации Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) [1]. Около 70 % свинца, циркулирующего в окружающей среде, имеет техногенное происхождение. Широкомасштабное применение свинец находит в химической промышленности, кроме того, его показатели достигают критических значений в отвалах

горнохимических производств, из которых ионы попадают в поверхностные водоемы, затем накапливаются в воде и почве в виде малорастворимых комплексов [2–5]. Для предотвращения накопления ионов свинца в растениях и, впоследствии, животных на стадии существования Pb^{2+} используют адсорбционные методы очистки воды на различных сорбентах [6]. Поскольку наиболее распространенным технологическим процессом очистки является адсорбция в неподвижных отстойниках, то недорогие разновидности модифицированных углей, силикагелей различной природы, цеолиты и пористые полимерные матрицы на сегодняшний день являются наиболее часто используемыми адсорбентами [7,8].

Существует ряд сообщений об использовании шунгита в качестве природного сорбента [9], начиная с карельских шунгитов, которые до недавнего времени считались единственно известными месторождениями этого минерала [13]. Шунгитовая порода также известна как единственная природная среда, которая содержит фуллерены, сходные с синтетическими [10-12]. Впоследствии шунгитные углеродистые минералы обнаружены в золоторудных породах Восточного Казахстана [14], в Алматинской области «Коксуйское месторождение» с подтверждённым запасом 49 млн. т. В настоящее время интенсивно проводится исследование физико-химических свойств казахстанских шунгитов, например, использование их уникальных свойств в качестве сорбентов в медицинских целях [15]. Актуально применение шунгита для очистки и обеззараживания сточных вод [16]. Проведена сравнительная сорбция красителей, фенола, пиридина и бензойной кислоты из водных растворов, шунгитами, антрацитом и графитированной термической сажей. Показано, что модифицированный шунгитовый сорбент позволяет производить доочистку более 200 объемов водного раствора с исходной концентрацией фенола 0,1 мг/л до уровня ПДК вод рыбохозяйственного назначения. Эффект локальной сорбционной очистки сильнозагрязненных сточных вод от токсичных соединений шунгитами составляет 80-100%. Благодаря особым физико-химическим свойствам углеродистого минерала питьевая вода очищается от ионов тяжелых металлов, красящих веществ, нормализуется значение pH. По другому способу вода очищается пропусканием ее через дробленные природные минералы цеолита, кварца и шунгита [17]. Для повышения извлекающей способности и селективности минеральных сорбентов целесообразно их модифицировать поверхностно-активными веществами [18].

Аналитические методы определения ионов Pb^{2+} включают в себя использование пламенной и электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью (GFAAS), атомной индуктивно-связанной плазмой эмиссионной спектроскопии (ICP-AES) и масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) [19,20]. Эти методы имеют достаточную чувствительность, однако некоторые из них очень дороги, и недоступны для обычной аналитической лаборатории. Низкие концентрации ионов свинца могут быть обнаружены методом флуоресцентной спектроскопии [21] с высокой степенью точности

и повторяемости, в короткое время анализа [22]. Для большинства методов низкий уровень токсичного присутствия металла не соответствует инструментальной чувствительности, что требует использования предварительного концентрирования на сорбентах. Наиболее эффективным по соотношению чувствительности аналитических характеристик и трудоемкости использования является спектрофотометрический метод [23,24]. Увеличить чувствительность данного вида анализа возможно за счет добавления селективного органического реагента, который переводит определяемый ион в хромогенное соединение. Именно таким способом в сочетании со спектрофотометрией определяют остаточные содержания ионов тяжелых металлов в воде после сорбционной очистки на различных материалах [25]. Объектом настоящих исследований являются сорбционные свойства Коксуйского природного шунгита модифицированного ПЭПА и ЭД-20 по отношению к иону Pb^{2+} от рН среды, от времени контакта и концентрации иона металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицирование шунгита.

Коксуйский шунгит получен из месторождения Республики Казахстан, Алматинской области, в *Коксуском* районе. Перед модификацией предварительно минерал измельчали до диаметра зерен 0,4 мм. Для повышения извлекающей способности и селективности природного Коксуйского шунгит, сорбент модифицировали полиэтиленполиамином (ПЭПА, Россия, ТУ 2413-357-00203447-9920) и эпоксидной смолой (ЭД-20, Россия, ГОСТ 10587-84). К 100 г полученного шунгита порошка добавляли ЭД-20 массой 40 г до полного покрытия поверхности, затем небольшими порциями добавляли 10 г ПЭПА и перемешивали в течение 10 мин. Полученную массу выгружали в фарфоровые чашки и отверждали в сушильном шкафу в течение 12 ч при 120 °С. Затем массу вынимали и охлаждали при комнатной температуре в течение 10 ч. Полученную массу замачивали в диметилформамиде на 24 ч, после чего промывали до нейтральной среды. Образцы полученного модифицированного шунгита обрабатывали 5 % раствором HCl для регенерации хлоридной формы, затем, путем отмывки водой доводили до нейтральной рН и обрабатывали 5 % раствором NaOH. Полученный модифицированный шунгит сушили до постоянного веса в муфельной печи при 120 °С. Анионообменную емкость продукта (СОЕ, мг-экв/г) определяли в статических условиях по 0.1 Н раствору HCl [26].

Спектрофотометрическое определение остаточного содержания Pb^{2+} в растворе после сорбции связано с образованием комплексного соединения с сульфарсазеном желто-оранжевого цвета [27]. В работе использованы растворы 10 мг/л $Pb(NO_3)_2$, 0.05 М $Na_2B_4O_7$, 0.1 М HNO_3 , 0.1 М NaOH. Растворы исходных солей готовили по точной навеске, растворы меньших концентраций последовательным разбавлением исходных растворов непосред-

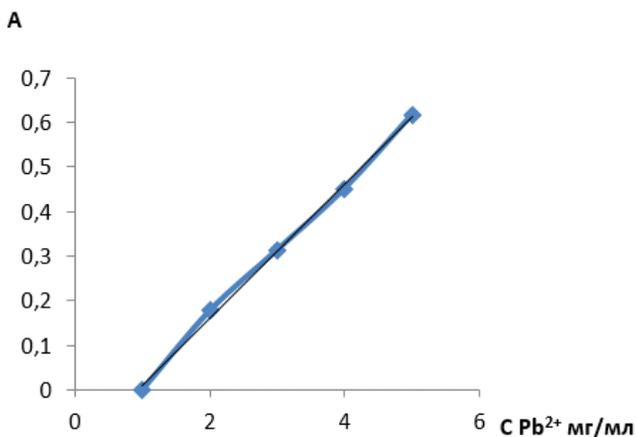


Рисунок 1 – Градуировочная зависимость для определения Pb²⁺ сульфарсазеном в водном растворе

ственно перед использованием. Раствор 0.05% сульфарсазена готовили растворением точной навески в 0.05 моль/л Na₂B₄O₇. Для всех растворов использована бидистиллированная вода.

Статическую сорбционную емкость сорбента (A) рассчитывали по формуле:

$$A(Pb^{2+}) = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{m} * V,$$

где A (Pb²⁺) – емкость сорбента, мг/г; C_{исх} и C_{равн} – исходная и равновесная (остаточная) концентрации ионов металлов в растворе соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов (E, %) рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{C_0} 100\%,$$

где C_{исх} – исходная концентрация иона металла в растворе, мг/л; C_{равн} – равновесная (остаточная) концентрация иона металла в растворе, мг/л.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Оптическую плотность измеряли при длине волны 530 нм в кюветах толщиной слоя 1 см. Для перемешивания использовали мультиротатор MultiBio RS-24 (BioSan, Латвия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена сорбция ионов Pb²⁺ шунгитоми его модифицированными ПЭПА и ЭД-20 формами в интервале pH от 1,68 до 12,45. Количественное определение ионов свинца в водных растворах проводили по предварительно построенному градуированному графику (рисунок 1).

Исследование показало, что природный шунгит (ПШ) обладает одним максимумом СЕ в области сильноокислой среды, в то время как модифицированный шунгит (МШ) имеет два максимума СЕ, причем второй соответствует нейтральной среде (рисунок 2). Положение второго максимума МШ позволяет проводить очистку природных и сточных вод в обычных условиях без контроля рН среды. В щелочной среде наблюдается конкурентное образование гидроксильных комплексов ионов свинца.

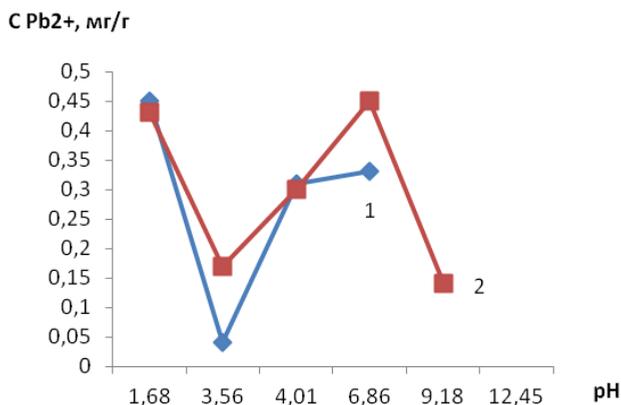


Рисунок 2 – Сравнительная характеристика сорбции Pb²⁺ природного шунгита (1) и его модифицированной формы (2) в зависимости от рН среды

Продолжительность контакта сорбента с раствором Pb²⁺ влияет на степень извлечения (рисунок 3). С увеличением длительности контакта величина сорбции повышается, затем после 30 мин. По результатам модификации природного шунгита с ПЭПА и ЭД-20 доказано повышение сорбционной емкости к ионам Pb²⁺, что проявляется в изменении изотермы сорбции (рисунок 4).

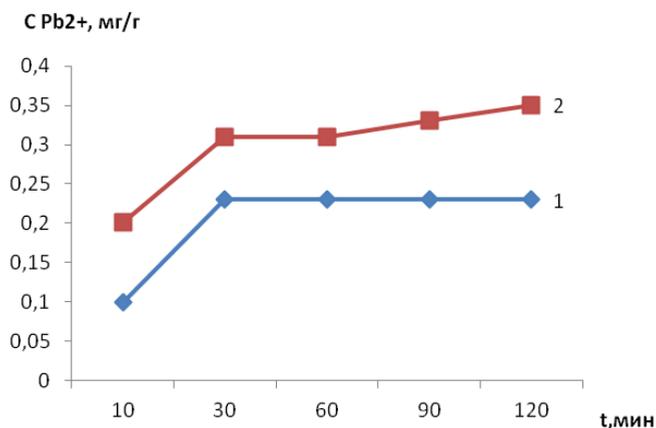


Рисунок 3 – Сравнительная характеристика сорбции Pb²⁺ природного шунгита (1) и его модифицированной формы (2) при нейтральной среде в зависимости от времени контакта

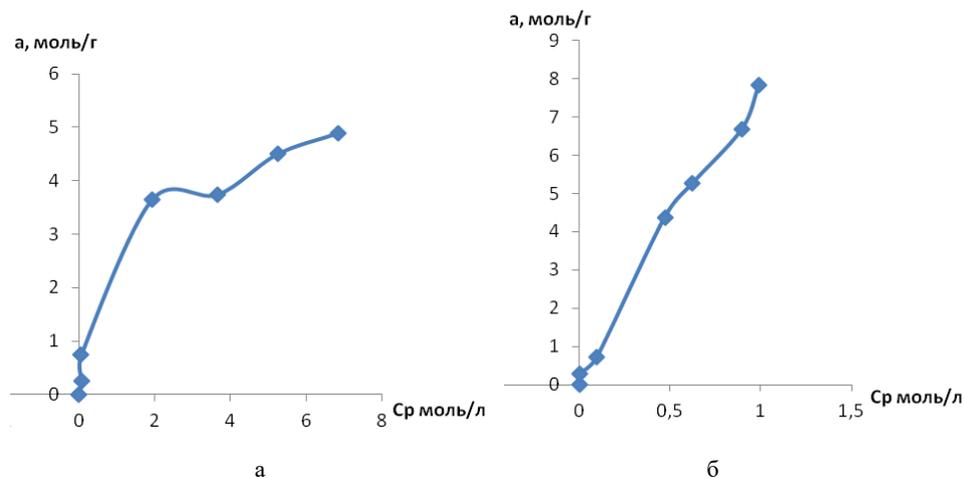


Рисунок 4 – Изотерма природного шунгита (а) и его модифицированной формы (б)

Ёмкость МФ по отношению к Pb^{2+} значительно выше по сравнению с ПШ. Количество сорбированного Pb^{2+} повышается с ростом концентрации исходного раствора. При концентрации Pb^{2+} в исходном растворе менее $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ достигнута практически полная сорбция Pb^{2+} . Изотерма сорбции МФ имеет L-образную форму. Для изотерм класса L характерны выгнутый относительно оси концентраций начальный участок, так как с увеличением доли занятых адсорбционных мест молекулам адсорбтива сложнее найти вакантное место, особенно если они склонны к образованию больших ассоциатов с повышением их концентрации в растворе за счет межмолекулярного взаимодействия. Как видно из графика, сорбция продолжается и после заполнения монослоя происходит насыщение адсорбционного слоя.

Изотерма сорбции ПШ имеет S-образную форму с вогнутым начальным участком. При возрастании концентрации сорбата в растворе увеличивается сорбционная ёмкость сорбента, что связано с изменением ориентации адсорбированных ионов Pb^{2+} относительно поверхности сорбента или с быстрым переходом к полимолекулярной адсорбции. Далее следует точка перегиба и появляется второе плато, что придает таким изотермам характерный S-образный вид. Причина заключается в сильном взаимодействии между адсорбированными ионами свинца Pb^{2+} при одновременном ослаблении взаимодействия ионов сорбата с поверхностью сорбента. В этом случае адсорбированные катионы Pb^{2+} стремятся расположиться на поверхности в виде скоплений, чему способствует монофункциональный характер сорбата.

Экспериментальные данные и параметры изотерм Ленгмюра для сорбции Pb^{2+} с образцами ПШ и МФ представлены в таблице и рисунке 5.

Графические и расчетные данные показывают возрастание сорбционной емкости модифицированного шунгита, что связано с увеличением количества функциональных групп на поверхности сорбента.

Экспериментальные данные сорбции Pb^{2+} с образцами природного шунгита и его модифицированной формы результаты их обработки

Модифицированная форма, C_s , моль/л	Модифицированная форма, C_s , моль/л	Модифицированная форма, a , моль/г	Уравнение Ленгмюра	
			$1/C_s$	$1/a$
0.05	0.00406	0.28427	246.3054	3.517782
0.1	0.09757	0.71474	10.24905	1.39911
0.25	0.4725	0.437601	2.116402	2.285187
0.5	0.62399	5.25609	1.60259	0.190255
0.75	0.8963	6.66817	1.115698	0.149966
1	0.99189	7.82417	1.008176	0.127809
Природный шунгит, C_s , моль/л	Природный шунгит, C_s , моль/л	Природный шунгит, a , моль/г	Уравнение Ленгмюра	
			$1/C_s$	$1/a$
0.05	0.06375	0.25442	15.68627	3.930509
0.1	0.05113	0.73796	19.55799	1.355087
0.25	1.92606	3.64923	0.519195	0.27403
0.5	3.6555	3.74031	0.27356	0.267358
0.75	5.2715	4.49775	0.189699	0.222333
1	6.85302	4.8936	0.145921	0.204349

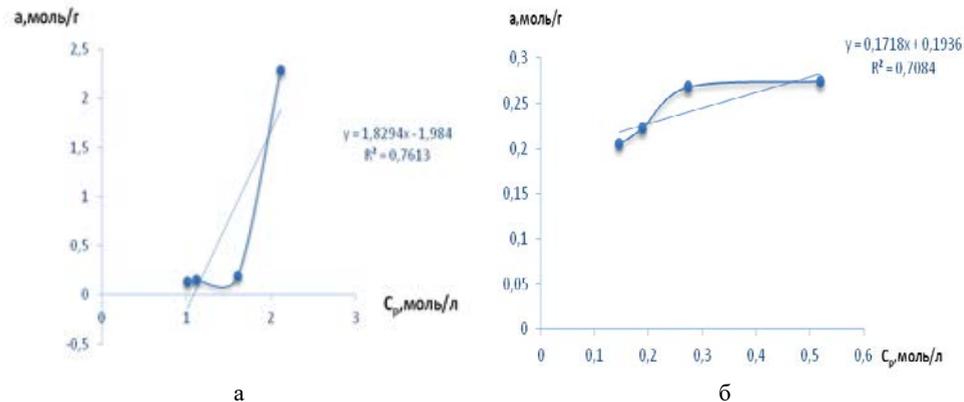


Рисунок 5 – Параметры изотерм Ленгмюра для сорбции Pb^{2+} с образцами модифицированной формы (а) и природного шунгита (б)

Заключение. Получен сорбент на основе *Коксуйского природного шунгита* и его модифицированных полиэтиленполиамином (ПЭПА) и эпоксидной смолой (ЭД-20) форм. Установлена оптимальная нейтральная рН для очистки воды от ионов свинца. В указанном диапазоне рН сорбция ионов свинца на модифицированных образцах выше, чем у природного сорбента при времени сорбции не выше 30 мин. Сокращение времени очистки позволяет эффективно использовать модифицированный шунгит в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/lead/en/.
- [2] United Nations, Environment Programme, Final review of scientific information on lead, Chemicals Branch, Division of Technology, Version of, Industry and Economics, December 2010.
- [3] B. Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy* 59 (2001) 203–216.
- [4] L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu, Biosorption of copper(II) and lead(II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: equilibrium, kinetics and environmental effects, *Adsorption* 2 (2006) 267–277.
- [5] King P., Rakesh N., Beenalahari S., Prasanna Y., Kumar, Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 340–347.
- [6] Eckhard Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston 2012, e-ISBN: 978–3–11–024023-8.
- [7] Y.K. Siong, J. Idris, M. Atabaki, Performance of activated carbon in water filters, *Water Resources* (2013) 1–19.
- [8] A. Alsaiee, B.J. Smith, L. Xiao, Y. Ling, D.E. Helbling, W.R. Dichtel, Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer, *Nature* 529 (7585) (2016) 190.
- [9] Акимбаева А.М., Е.Е. Ергожин, А.Б. Садвокасова, Шунгитовые породы. Перспективы модификации и возможности использования // *Химический журнал Казахстана*. – 2003. – № 1. – С. 4Ф66.
- [10] R. Martino, *Shungite: Protection, Healing, and Detoxification*, first ed., Healing Arts Press, 2014.
- [11] I.A. Kovalevski, V.V. Moshnikov, TEM study of structure of graphene layers in shungite carbon, *Nanosyst: Phys. Chem. Math.* 7 (2016) 210e213.
- [12] N.N. Sheka, E.F. Rozhkova, Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide, *Int. J. Smart Nano Mater.* 5 (2014) 1e16.
- [13] Туктамышев И.Ш., Туктамышев И.И., Калинин Ю.К., Селезнев А.Н., Гнедин Ю.Ф. Свойства шунгитовых пород Карелии и перспективность их технологического использования // *Химия твердого топлива*. – 2001. – № 1. – С. 80-89.
- [14] Ефремова С.В., Королев Ю.М., Наурызбаев М.К., Ефремов С.А. Структура казахстанского шунгита // *Химия твердого топлива*. – 2003. – № 1. – С. 11-20.
- [15] Бартновский В.И., Кривушина Л.Е. Коксуйкишунгиты - первый опыт применения в классической альтернативной медицине и защите человека от вредного воздействия аномальных (геопатогенных) зон природного и техногенного происхождения // *Вестник качества для предпринимателей, бизнесменов, товаропроизводителей: Ежекварт. информ.-справ. бюл.* – Алматы, 1999. – Вып. 2. – С. 10-1.
- [16] Oleg Mosin., IgnatIgnatov. The structure and composition of natural carbonaceous fullerene containing mineral shungite // *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research*. 2013. Issue 3, vol. 6 (Nov.-Dec.). P. 9-21.
- [17] Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Герцева Н.Д., Крылова А.В. Глубокая очистка водных растворов от фенола с использованием шунгитовой породы // *Журн. прикл. химии*. – 2003. – Т. 76, вып. 5. – С. 791-794.
- [18] Н.А. Самойлов, Р.Н. Хлесткин, А.В. Шеметов, А.А. Шаммазов. Сорбционный метод ликвидации нефти и нефтепродуктов: Учебное пособие. – М.: Химия, 2001. – 190 с.
- [19] Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction electrothermal atomic absorption spectrometry / J.L. Manzoori, M. Amjadi, J. Abulhassan // *Anal. Chim.* – 2009. – Acta 644. – P. 48–52.
- [20] Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry / L.A. Portugal, H.S. Ferreira, W.N.L. dos Santos, S.L.C. Ferreira // *Microchem.* – 2007. – J. 87. – P. 77–80.

[21] Hydrogen peroxide in basic media for whole blood sample dissolution for determination of its lead content by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / J. Biasino, J.R. Domínguez, J. Alvarado // *Talanta* 73. – 2007. – P. 962–964.

[22] Comparison Between the Calibration and the Standard Addition Methods in Determining Dissolved Lead in Borobudur's Control Tanks Water by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (F-AAS) / I. Sulistyaningrum, M. P.Gitutami, R. B. Istiningrum, I. M. Siregar // *Procedia Chemistry*. – 2015. – Vol. 17. – P. 70-74.

[23] Determination of lead in environmental waters with dispersive liquid–liquid micro-extraction prior to atomic fluorescence spectrometry / Zhou, Q., Zhao, N., & Xie, G. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 89 (1–2). – P. 48–53.

[24] Turn-On fluorescence sensor based detection of heavy metal ion using carbon dots @ graphitic-carbon nitride nanocomposite probe / Radhakrishnan, P. Panneerselvam, S. Sivanesan // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, In press, journal pre-proof, Available online. – 2019. – Article 112204 K.

[25] Orthogonal projection approach and continuous wavelet transform-feed forward neural networks for simultaneous spectrophotometric determination of some heavy metals in diet samples / M.A. Tarighat // *Food Chemistry*. – 2016. – Vol. 192. – P. 548-556.

[26] ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. – М.: Стандартинформ, 2002. – 5 с.

[27] Chemical analysis of plating solutions / Rosenstein C., Hirsch S. // *Metal Finishing*. – 2002. – Vol. 100. – P. 509-554.

Резюме

Э. А. Камбаров, Бектенов Н. А., Гавриленко М. А.

ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИН ЖӘНЕ ЭПОКСИДТІ ШАЙЫРМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ШУНГИТТЕР АРҚЫЛЫ АҒЫНДЫ СУЛАРДАН ҚОРҒАСЫН ИОНЫН ЭКСТРАКЦИЯЛАУ

Кең профильді тиімді және қымбат емес сорбенттерді әзірлеу өзекті мәселе болып табылады. Осыған байланысты ағынды суларды тазарту және қоршаған ортадағы әртүрлі заттардың құрамын бақылау үшін қолданылатын жаңа модификацияланған ион алмастырғыштарды қолдану қажет. Сорбциялық сипаттамаларды жоғарылату үшін модификация жүргізіледі. Жақсартылған сорбциялық және кинетикалық сипаттамалары бар сорбенттердің үлкен перспективалары бар, мысалы, эпоксидті топтары бар реактивті сополимерлерді алу үшін ірі иондардың жоғары сіңіру жылдамдығы, құнды физика-химиялық қасиеттері, полиэтилен полиамин және эпоксидті шайырлармен модификацияланған арзан табиғи минералдар, қышқыл қосылыстары мен негізгі табиғи заттардың қатысуымен емдеу реакцияларына қатысуға қабілетті. Қорғасын иондарын сорбциялау үшін полиэтилен полиаминімен және эпоксидті шайырмен модификацияланған Көксу табиғи шунгиті негізінде жаңа сорбенттер жасалды. Жұмыста сорбцияның тепе-теңдік және кинетикалық параметрлері есептелген, статикалық жағдайда суды тазартудың оңтайлы шарттары анықталған. Табиғи шунгиттің және оның модификацияланған полиэтилен полиаминінің (PEPA) және эпоксидті шайырдың (ED-20) Pb^{2+} ионына қатысты ортаның рН-на, жанасу уақытына және ерітіндінің концентрациясына байланысты сорбциялық қасиеттері анықталды. Статикалық жағдайларда сорбент сыйымдылығы - 0,45 мг/г сорбентті құрайды. Зерттеу Pb^{2+} иондарынан металлургиялық кәсіпорындарды ағынды сулар-

мен тазарту қажеттілігіне байланысты. Қорғасын қосылыстары - мутагендік, канцерогендік қасиеттерді көрсететін зиянды заттар. Табиғи модификацияланған шунгит өнеркәсіптік және ағынды суларды тазарту үшін сорбциялық материал ретінде пайдаланылуы мүмкін.

Түйін сөздер: шунгит, сорбция, қорғасын иондары, полиэтилен полиамин, эпоксид.

Summary

E. A. Kambarova, N. A. Bektenov, M. A. Gavrilenko

MODIFIED POLYETHYLENE POLYAMINE AND EPOXY RESIN SCHUNGITE FOR THE EXTRACTION OF LEAD IONS FROM WASTEWATER

The development of effective and inexpensive sorbents of a wide profile is an urgent problem. In this regard, it is necessary to use new modified ion exchangers used for wastewater treatment and control over the content of various substances in the environment. To increase sorption characteristics, modification is performed. Modification of sorbents with improved sorption and kinetic characteristics has great prospects, such as highly permeable cross-linked polyelectrolytes, with a high absorption rate of large ions, valuable physicochemical properties, cheap natural minerals modified with polyethylene polyamine and epoxy resins in order to obtain reactive copolymers with epoxy groups, capable of participating in curing reactions in the presence of acid compounds and basic s. New sorbents based on Koksnu natural shungite modified with polyethylene polyamine and epoxy resin have been developed for sorption of lead ions. The equilibrium and kinetic parameters of sorption are calculated, the optimal conditions for water purification under static conditions are determined. The sorption properties of natural schungite and its modified polyethylene polyamine (PEPA) and epoxy resin (ED-20) forms with respect to the Pb^{2+} ion on the pH of the medium, on the contact time and the concentration of the solution are determined. Sorption capacity under static conditions is 0.45 mg/g of sorbent. The research is due to the need for wastewater treatment of metallurgical enterprises from Pb^{2+} ions. Lead compounds are harmful substances that exhibit mutagenic, carcinogenic properties. Modified natural shungite can be used as a sorption material for the treatment of industrial and waste water.

Keywords: shungite, sorption, lead ions, polyethylene polyamine, epoxy.

Т. Е. ЖАРҚЫНБЕК^{1,2}, Н. У. ҚЫСТАУБАЕВА², А. Е. МАЛМАКОВА¹,
М. Ф. ФАСХУТДИНОВ², К. Д. ПРАЛИЕВ¹, В. К. Ю¹

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

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Республика Казахстан

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПИПЕРИДИНОКСИФОСФОНАТА С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация. В работе описано получение комплексов диметил[1-(2-этоксипропан-2-ил)-4-гидроксипиперидин-4-ил]фосфоната со свойством стимулятора роста растений с ионами переходных металлов (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} и Cu^{+2}). На основании анализа ИК-спектров полученных комплексов обнаружено образование связи N-Me⁺² и сдвиг полосы поглощения P=O по сравнению с аналогичной лиганда. Проведено моделирование с использованием полуэмпирического метода PM3. Показано, что энергетически наиболее выгодно образование комплекса, в котором ион двухвалентного металла образует координационные связи с атомами азота и кислорода с двойной связью на фосфоре при этом пиперидиновый цикл имеет конформацию «ванна».

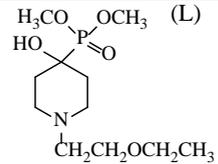
Ключевые слова: пиперидиноксифосфонат, ионы Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} и Cu^{+2} , комплексообразование, ИК-спектры, компьютерное моделирование.

Химические элементы, входящие в состав растений, организмов животных и человека, принимают участие в процессах обмена веществ и обладают выраженным биологическим действием, получили название *биогенных элементов*. Количественное содержание биоэлементов, входящих в состав организмов, зависит от среды обитания, способа питания, видовой принадлежности и т.п. [1]. Основную массу живого вещества (99,4%) составляют так называемые макроэлементы: O, C, H, Ca, N, K, P, Mg, S, Cl, Na. К числу микроэлементов, содержание которых в организме исчисляется тысячными и даже триллионными долями процента, относятся: железо, кобальт, марганец, медь, молибден, цинк, кадмий, фтор, йод, селен, стронций, бериллий, литий и др. Несмотря на их малое количественное содержание в организме, микроэлементам принадлежит значительная биологическая роль [2]. Мощное воздействие микроэлементов на физиологические процессы объясняется тем, что они вступают в теснейшую связь с биологически активными органическими веществами – гормонами, витаминами. Изучена также их связь со многими белками и ферментами. Именно указанными взаимоотношениями и определяются основные пути вовлечения микроэлементов в биологические процессы.

В настоящее время пользуются популярностью исследования в области синтеза металлоорганических комплексов. Эти соединения находят применение в различных сферах химии, начиная от катализаторов и заканчивая биологически активными веществами. Если говорить о последнем, то в

В таблице 1 приведены данные ИК-спектров лиганда (**L**) и его комплексов с солями (хлориды и сульфаты) переходных металлов. Все вещества имеют полосу поглощения гидроксильной группы при 3255.5- 3279.9 см⁻¹. Поглощение в области 919.3-938.4 и 1037.5-1113.7 отнесены к связям простого эфира (C-O-C) и P-O-C. Появление поглощения в спектре комплексов при 426.0-481.7 см⁻¹ свидетельствует о наличии связи азот-металл (N-Me⁺²) [8]. По сдвигу поглощения P=O связи на 1,3-6.7см⁻¹ в металлокомплексах по сравнению с полосой лиганда можно предположить ее участие в образовании комплекса. В платиновом комплексе его образование происходит по азоту пиперидинового цикла.

Таблица 1 – Основные полосы поглощения в ИК- спектрах диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)фосфоната (**L**) и его комплексов с солями переходных металлов

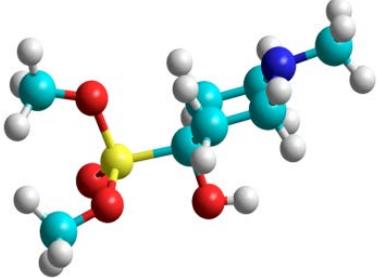
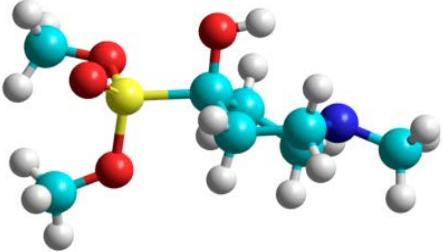
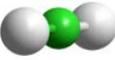
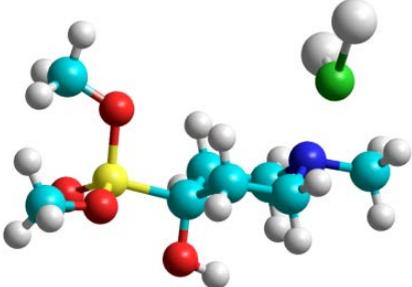
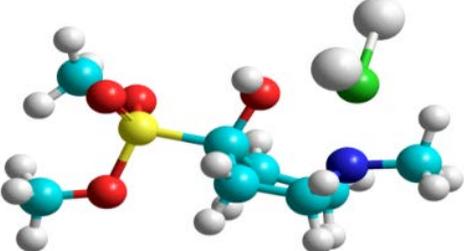
 H_3CO HO $\text{P}(\text{O})$ OCH_3 (L) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	CoCl ₂ (L) ₂	NiCl ₂ (L) ₂	CuCl ₂ (L) ₂	CoSO ₄ (L) ₂	MnSO ₄ (L) ₂	Отнесения
–	426.0	481.7	473.8	476.3	475.5	N-Me ⁺²
938.3 1025.7 1106.8	920.7, 1043.6, 1113.7	919.3, 1048,3 ш.	937.8, 1038.3, 1111.9	932.6, 1039.4, 1113.9	938.4, 1037.5, 1110.7	P-O-C, C-O-C
1219.5	1220.8	1218.4	1226.0	1225.3	1226.2	P=O
3255.9	3267.8	3279.0	3267.9	3268.7	3269.0	O-H

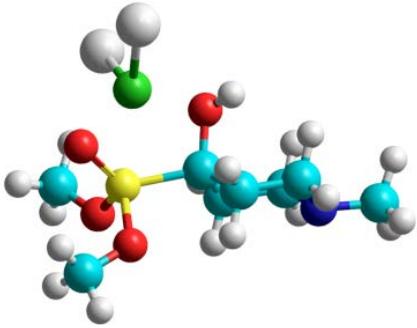
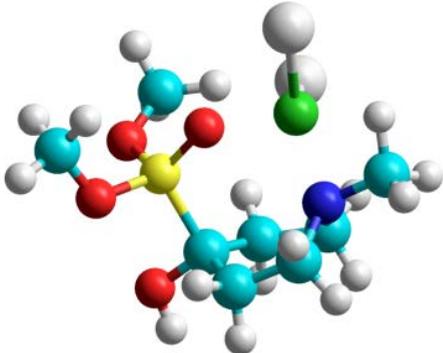
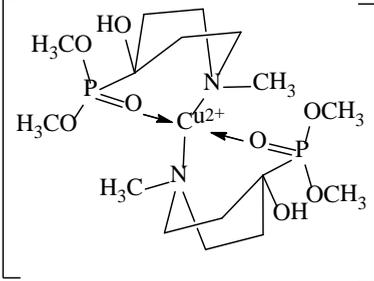
Оказалось, что спектры ЯМР-комплексов из-за сильного магнитного поля ионов металлов оказались не пригодны к расшифровке и, соответственно, по ним невозможно сделать заключение о строении комплекса. Для решения этой задачи привлечены возможности компьютерной химии. Моделирование проводилось полуэмпирическим методом PM3. Для ускорения оптимизации структур лиганда и комплексов его структура упрощена с заменой заместителя при атоме азота на метильную группу, при этом предполагается, что удлинение заместителя за счет стерических факторов незначительно влияет на теплоту образования комплекса. В качестве комплексообразующего модельного соединения взят хлорид двухвалентной меди. Точность оптимизации (градиент) установлен 0.01ккал/моль.

Для оценки теплоты образования системы лиганд-хлорид меди расчёты проводились для двух конформационных состояний гетероциклического кольца («кресло» и «ванна»), при этом расстояние между лигандом и хлористой медью было не менее 7Å для исключения сближения и образования координационных связей при оптимизации.

Так как учитывалась возможность образования координационных связей трех групп или фрагментов лиганда рассчитаны 4 более вероятных структур (таблица 2) комплекса. После операции оптимизации наиболее вероятных

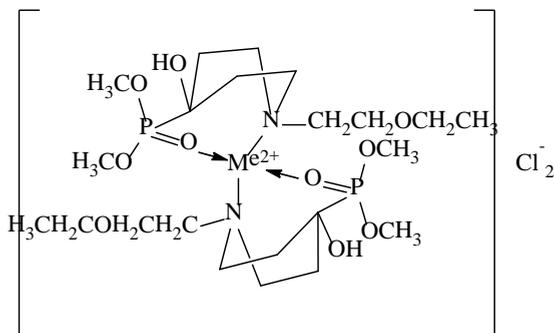
Таблица 2 – Вероятные конформации лиганда и комплексов и теплоты их образования

Исходная система (лиганд «кресло»)	  <p data-bbox="516 553 980 575">Теплота образования HF= -200.893ккал/моль</p>
Исходная система (лиганд «ванна»)	  <p data-bbox="516 844 980 866">Теплота образования HF= -202.286ккал/моль</p>
Комплекс 1 (Cu ⁺² , N, «кресло»)	 <p data-bbox="516 1172 980 1193">Теплота образования HF= -258.157ккал/моль</p>
Комплекс 2 (Cu ⁺² , N, OH, «ванна»)	 <p data-bbox="516 1463 980 1483">Теплота образования HF= -261.256ккал/моль</p>

<p>Комплекс 3 (Cu⁺², P=O, OH, «кресло»)</p>	 <p>Теплота образования HF= -261.677ккал/моль</p>
<p>Комплекс 4 (Cu⁺², N, P=O, «ванна»)</p>	 <p>Теплота образования HF= -267.960ккал/моль</p>
	

структур комплекса оценивалась величина теплоты образования. Расчёты показывают, что энергетически наиболее выгодно образование комплекса 4 (HF = -267.960 ккал/моль), в котором ион двухвалентного металла образует координационные связи с атомами азота и кислорода с двойной связью на фосфоре. Основными точками для образования координационных связей между молекулой лиганда – диметил(4-гидрокси-1-метилпиперидил-4)фосфоната, и ионом двухвалентной меди являются азот и кислород с двойной связью на фосфоре, располагающей наибольшей электронной плотностью. Вторая молекула лиганда «присоединяется» к иону металла аналогичным образом. Природа заместителя у атома азота пиперидинового цикла и металла существенного влияния на величину теплоты образования комплекса не оказывает.

Таким образом, наиболее вероятной структурой комплекса диметил[4-гидрокси-1-(2-этоксиэтил)пиперидил-4]фосфоната с ионом двухвалентного металла является:



Таким образом, получены комплексы диметил[1-(2-этоксиэтил)-4-гидрокси-пиперидин-4-ил]фосфоната с ионами переходных металлов (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} и Cu^{+2}). В ИК- спектрах комплексов сдвиг полосы поглощения $\text{P}=\text{O}$ по сравнению с аналогичной в лиганде и появление поглощения $\text{N}-\text{Me}^{+2}$ свидетельствует об их участии в образовании металлокомплекса. Моделирование полуэмпирическим методом РМЗ показывает, что энергетически наиболее выгодно образование комплекса, в котором ион двухвалентного металла образует координационные связи с атомами азота и кислорода с двойной связью на фосфоре при этом пиперидиновый цикл имеет конформацию «ванна».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ на оксиде алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» между пластинками КВг.

Общая методика получения комплексов. Предварительно приготовленные растворы 1,0 ммоль диметил[1-(2-этоксиэтил)-4-гидрокси-пиперидин-4-ил]фосфоната (**L**) в 10 мл и 2,0 ммоль соответствующей соли в 10 мл этанола смешивают и помещают в ультразвуковую баню на 30 мин.

Ди-{диметил[1-(2-этоксиэтил)-4-гидрокси-пиперидин-4-ил]фосфонат}кобальт дихлорид. Выход 67,8%, т.пл. 118-128°C.

Найдено, % : С 38,51; Н 6,98; N 4,01. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{CoCl}_2$

Вычислено, % : С 38,22; Н 6,98; N 4,04.

ИК-спектр, cm^{-1} : 426.0 ($\text{N}-\text{Co}^{+2}$); 920.7, 1043.6, 1113.7 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1220.8 ($\text{P}=\text{O}$); 3267.8 ($\text{O}-\text{H}$).

Ди-{диметил[1-(2-этоксиэтил)-4-гидрокси-пиперидин-4-ил]фосфонат}кобальт сульфат. Выход 65,3%, т.пл. 128-135°C.

Найдено, % : С 36,71; Н 6,79; N 3,71. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2\text{CoSO}_4$

Вычислено, % : С 36,88; Н 6,74; N 3,90.

ИК-спектр, cm^{-1} : 476.3 (N-Co⁺²); 932.6, 1039.4, 1113.9 (P-O-C, C-O-C); 1225.3 (P=O); 3268.7 (O-H).

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)]фосфонат}никельдихлорид. Выход 75,2%, т.пл. 141-151°C.

Найдено, % : С 38,49; Н 7,05; N 3,97. C₂₂H₄₈N₂O₁₀P₂NiCl₂

Вычислено, % : С 38,23; Н 6,98; N 4,04.

ИК-спектр, cm^{-1} : 481.7 (N-Ni⁺²); 919.3, 1048,3 ш. (P-O-C, C-O-C); 1218.4 (P=O); 3279.0 (O-H).

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)]фосфонат}купрумдихлорид. Выход 75,2%, т.пл. 107-112°C.

Найдено, % : С 37,75; Н 6,85; N 3,91. C₂₂H₄₈N₂O₁₀P₂CuCl₂

Вычислено, % : С 37,97; Н 6,93; N 4,02.

ИК-спектр, cm^{-1} : 473.8 (N-Cu⁺²); 937.8, 1038.3, 1111.9 (P-O-C, C-O-C); 1226.0 (P=O); 3267.9 (O-H).

Ди-{диметил[1-(2-этоксипиперидин-4-ил)]фосфонат}марганец сульфат. Выход 70,1%, т.пл. 106-114°C.

Найдено, % : С 37,25; Н 6,88; N 4,01. C₂₂H₄₈N₂O₁₀P₂MnSO₄

Вычислено, % : С 37,09; Н 6,77; N 3,92.

ИК-спектр, cm^{-1} : 475.5(N-Mn⁺²); 938.4, 1037.5, 1110.7 (P-O-C, C-O-C); 1226.2 (P=O); 3269.0 (O-H).

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК, ПЦФ BR05234667 and ГФ AR05131025.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Булыгин С.Ю., Демишев Л.Ф., Доронин В.А., Заришняк А.С., Пащенко Я.В., Туровский Ю.Е., Фатеев А.И., Яковенко М.М. Микроэлементы в сельском хозяйстве / Под ред. чл.-кор. УААН, д. с.-х. наук, проф. С. Ю. Булыгина. – Днепропетровск: «Січ», 2007. – 100 с.

[2] Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.

[3] Noffke A.L., Habtemariam A., Pizarro A.M., Sadler P.J. Designing organometallic compounds for catalysis and therapy // Chem. Commun. – 2012. – 48(4). – P. 5219-5246. – DOI: 10.1039/c2cc30678f

[4] Yuan Z., Shen X. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of Cu(II), Ru(II), and Pt(II) compounds with an anthracene-containing tripodal ligand // RSC Advances. – 2015. – 5(14). – 10521-10528. DOI: 10.1039/C4RA09168J

[5] Kukhar V.P., Hudson H.R. Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids, Chemistry and Biological Activity // J. Wiley & Sons Ltd: New York, 2000. – 634 p.

[6] Коноплев В.Е. Прямое металлирование органических соединений комплексами переходных металлов: Монография. – М., 2015. – С. 63.

[7] Пред. пат. 5011 РК. МКИ^с07F211/48, А61N 43/40. 1-(2-этоксипиперидин)-4-(диметоксифосфорил)-4-гидроксипиперидин, обладающий стимулирующей рост растений активностью / Ю В.К., Пралиев К.Д.; заявл. 28.12.95; опубл. 15.08.97. Бюл. №3.

[8] Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы: М.: МГУ, 2012. – 55 с.

REFERENCES

- [1] Bulygin S.Ju., Demishev L.F., Doronin V.A., Zarishnjak A.S., Pashhenko Ja.V., Turovskij Ju.E, Fateev A.I., Jakovenko M.M. Mikrojelementy v sel'skom hozjajstve / Pod red. chl.-kor. UAAAN, d. s.-h. nauk, prof. S. Ju. Bulygina. Dnipropetrovsk: «Sich», 2007. 100 p.
- [2] Jel'shenbrojh K. Metalloorganicheseskaja himija. M.: BINOM. Laboratorija znanij, 2011. 746 p.
- [3] Noffke A.L., Habtemariam A., Pizarro A.M., Sadler P.J. Designing organometallic compounds for catalysis and therapy // Chem.Commun. 2012. 48(4). P. 5219-5246. DOI: 10.1039/c2cc30678f
- [4] Yuan Z., Shen X. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of Cu(II), Ru(II), and Pt(II) compounds with an anthracene-containing tripodal ligand // RSC Advances. 2015. 5(14). 10521-10528. DOI: 10.1039/C4RA09168J
- [5] Kukhar V.P., Hudson H.R. Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids, Chemistry and Biological Activity // J. Wiley & Sons Ltd: New York, 2000. 634 p.
- [6] Konoplev V.E. Prjamoe metallirovanie organicheskikh soedinenij kompleksami perehodnyh metallov: Monografija. M., 2015. P. 63.
- [7] Pred. pat. 5011 RK. MKI⁶S07F211/48, A61N 43/40. 1-(2-jetoksijetil)-4-(dimetoksifosforil)-4-gidroksipiperidin, obladajushhij stimulirujushhej rost rastenij aktivnost'ju / Ju V.K., Praliev K.D.; zajavl. 28.12.95; opubl. 15.08.97. Bjul. №3.
- [8] Tarasevich B.N. IK-spektry osnovnyh klasssov organicheskikh soedinenij: Spravochnye materialy: M.: MGU, 2012. 55 p.

Резюме

*Т. Е. Жарқынбек, Н. У. Қыстаубаева, А. Е. Малмакова,
М. Ф. Фасхутдинов, Қ. Ж. Пірәлиев, В. К. Ю*

ЕКІ ВАЛЕНТТІ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫ
БАР ПИПЕРИДИНОКСИФОСФОНАТ КЕШЕНДЕРІНІҢ
СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫСЫ

Жұмыста ауыспалы металл иондары (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} пен Cu^{+2}) бар өсімдіктердің өсуін ынталандырушы қасиетке ие диметил[1-(2-этоксиперидин-4-ил)фосфонат кешендерінің алынуы сипатталған. Алынған кешендердің ИҚ-спектрлерін талдау негізінде N-Me^{+2} байланысының түзілуі және ұқсас лигандпен салыстырғанда P=O сіңіру жолағының ығысуы анықталды. Модельдеу РМЗ жартылай эмпирикалық әдісін қолдану арқылы жүргізілген. Нәтижесінде, екі валентті металл ионы фосфордағы қос байланыс арқылы азот және оттегі атомдарымен координациялық байланыстар түзіп, кешеннің пайда болуы энергетикалық тұрғыдан тиімді, әрі осы жағдайда пиперидин сақинасы «ванна» конформациясына ие болатындығы көрсетілген.

Түйін сөздер: пиперидиноксифосфонат, Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} және Cu^{+2} иондары, кешен түзу, ИҚ спектрлері, компьютерлік модельдеу.

Summary

*T. E. Zharkynbek, N. U. Kystaubayeva, A. E. Malmakova,
M. F. Faskhutdinov, K. D. Praliyev, V. K. Yu*

**SYNTHESIS AND STRUCTURE
OF PIPERIDINOXYPHOSPHONATE COMPLEXES
WITH IONS OF BIVALENT METALS**

The synthesis of the complexes of dimethyl [1-(2-ethoxyethyl)-4-hydroxypiperidin-4-yl]phosphonate possessing the property of a plant growth stimulator, with transition metal ions (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} and Cu^{+2}) has been described. Based on the analysis of the IR spectra of the obtained complexes, the formation of N- Me^{+2} bond and the shift of absorption band of P = O has been revealed in comparison with the analog of the ligand. Modeling has carried out using the semi-empirical PM3 method. It has been shown that the formation of a complex in which a divalent metal ion forms coordination bonds with nitrogen and oxygen atoms of P=O is energetically most advantageous, while the piperidine ring has the “boat” conformation.

Keywords: piperidinoxyphosphonate, Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} and Cu^{+2} ions, complexation, IR spectra, computer modeling.

Ж. Т. ЕШОВА, Ж. К. КАИРБЕКОВ, А. М. МАНАБАЕВА

Казахский национальный университет им. ал-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Аннотация. В работе представлен обзор о состоянии научно-исследовательских работ по изучению вещественного состава органической массы углей. Поиск литературных данных в этом направлении выявил, что структура органической массы углей разнообразна. Научные исследования последних лет показывают, что существуют две модели строения угля: ароматическая и полиеновая. В отличие друг от друга: ароматная модель представляет собой замкнутую кольцевую систему сопряжения, а полиеновая модель систему открытого линейного сопряжения. Метаморфизм растительно-осадочных пород от бурого угля до каменного угля, а затем до антрацитов приводит к изменению химического состава органической массы. Это обеспечивает особенности молекулярной структуры и технологических свойств твердого топлива на различных стадиях превращений. Степень превращения органической массы в растворах, не обладающих водорододонорными свойствами уменьшается в ряду сапропелит – бурый уголь – каменный уголь. Деструкция и поликонденсация изменяют молекулярную массу и количество молекул в единицах объема, а также межмолекулярный объем и плотность органических веществ угля. Таким образом, ожижение углей позволяет получать гамму химических соединений, в том числе сырье, необходимое для производства углеродных материалов, жидких топлив и разнообразных химических продуктов.

Ключевые слова: уголь, органические растворители, экстракция, жидкие продукты, функциональные группы.

В настоящее время все большее внимание уделяется комплексному использованию энергетического и химического потенциала углей. Улучшаются технологии превращения органической массы угля (ОМУ) в жидкие или газообразные топлива и химические продукты. Структура органической массы углей разнообразна. Существует две модели строения углей: ароматическая и полиеновая. В основе этих моделей лежит углерод в sp^2 гибридном состоянии. В отличие друг от друга: ароматная модель представляет собой замкнутую кольчатую систему сопряжения, а полиеновая модель – систему открытого линейного сопряжения. Сущность полиеновой модели состоит в том, что исходными структурными единицами углей являются молекулярные цепи, в сетке которых находятся цис-, транс-полиеновые системы сопряжения (ПСС), как бездефектные, так и с разными дефектами. Скелеты молекулярных углеродистых цепей содержат наряду с цис-, транс-ПСС также CH_2 -группы. Исследования восьми углей (жирный (Ж), газовый жирный (ГЖ), газовый жирный отощенный (ГЖО), газовый (Г), коксовый (К), коксовый отощенный (КО), коксовый слабоспекающийся (КС), тощий (Т)) методом ИК-спектроскопии в области $1800-650\text{ см}^{-1}$ с использованием

полиномиальной декомпозиции спектров, показало сходство и отличие в ИК-спектрах, содержащих узкие полосы поглощения, для двух рядов углей: жирного (Ж, ГЖ, ГЖО, Г) и коксового (К, КО, КС, Т). Показано, также, что в ИК-спектрах углей при переходе от Ж к Г (жирный ряд) и от К к Т (коксовый ряд) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при 1450, 1370 см^{-1} , обусловленных деформационными колебаниями С–Н в СН_2 и СН_3 -группах, и появление поглощения кислородсодержащих групп. Полученные экспериментальные данные не согласуются с общепринятыми пониманием метаморфизма каменных углей от газового угля до тощего [1].

В работе [2] подробно представлены особенности, характерные для углей с различной степенью окисления по физико-химическим, физико-механическим и химико-технологическим свойствам. К наиболее окисляющимся относятся угли с высокой долей водорода, высоким выходом летучих веществ, высокой вязкостью и хорошей растворенностью в органических растворителях, но низкой плотностью вещества витринита во всех стадиях угля.

Были рассмотрены факторы состояния органической системы и петрогенезиса ископаемых углей. По мнению автора [3], когда органическое вещество переходит в уголь, оно подвергается комплексу сложных преобразований. Эти преобразования делят на два периода: превращения биохимических структур тканей растений в структуру мономеров и конденсация мономеров в гетерополиконденсаты с коллоидным состоянием (гуминовые кислоты). Конденсация открывает угольный ряд с дальнейшей гелификацией, дающий ряд углей от бурого угля до антрацитов. Метаморфизм растительно-осадочных пород от бурого угля до каменного угля, а затем до антрацитов приводит к изменению химического состава органической массы. Это обеспечивает особенности молекулярной структуры и технологических свойств твердого топлива на различных стадиях превращений [4].

Структура выработанных углей является объектом многих исследований, которые в течение длительного времени отражают характер угля в определенных условиях и позволяют прогнозировать его погрешность в процессах переработки. Изучен состав продуктов термолиза на установке высокотемпературной проточной экстракции в бензольной среде при неизотермических условиях различных метаморфозных витринитов. В результате термолиза витринитов общий выход жидких продуктов уменьшается с увеличением степени карбонизации органического вещества. При термолизе малоизвестного газового витринита, независимо от общей высокой степени разбавления витринита, наблюдается высокий выход газообразных продуктов. Более хорошо растворимый жирный витринит имеет относительно меньшее количество кислородсодержащих соединений и ароматических систем, не имеющих высокой степени конденсирования. С увеличением степени зрелости витринитов происходит увеличение доли преасфальтенов, увеличиваются асфальтены [5].

Уголь – это сложное природное многокомпонентное образование с широким спектром химического состава и физических свойств. Для прогнозиро-

вания поведения углей в технологических процессах обычно ориентируются на ряд характерных признаков, в той или иной мере отражающих их состав и свойства. Впервые с применением ^{13}C ЯМР-спектроскопии исследованы 18 образцов каменных углей различных стадий метаморфизма, отобранных на угледобывающих предприятиях Кузбаса. Анализ полученных аналитических данных показал, что с ростом стадии метаморфизма углей степень их ароматичности f_a повышается от 0,68 до 0,85. Установлено, что рост показателя ароматичности органической массы углей пропорционален уменьшению количества алифатического углерода в структурных фрагментах в диапазоне 0–51 м.д. [6].

Деструкция и поликонденсация изменяют молекулярную массу и количество молекул в единицах объема, а также межмолекулярный объем и плотность органических веществ угля. При деструкции молекулярная масса, количество молекул в единицах объема, межмолекулярный объем и плотность уменьшаются. В процессе поликонденсации повышается молекулярная масса и плотность, уменьшается количество молекул и межмолекулярный объем в единицах объема. С увеличением степени метаморфизма углей уменьшается количество sp^2 , sp^3 -связей и повышается степень ароматизации, приводящая к увеличению «плотности» молекул. Если конечным результатом углефикации является графит, то это является примером максимальной плотности полной ароматизированной системы [7].

В работе [8] изучен химический состав пиридин растворимых продуктов сапропеля озера Очауль Иркутской области России. Пиридиновые экстракты выделены из сапропеля после последовательного удаления из него гексан-растворимых битумоидов, гуминовых кислот и обогащения остаточного сапропеля. Анализ элементного состава, ИК-спектров, параметров фрагментного состава, полученных методов количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , показал, что пиридин извлекает своеобразную группу гетероатомных органических соединений сапропеля, изменяющих свой состав в ходе сапропелеобразовательного процесса. Эти соединения имеют алициклические углеводородные фрагменты с двойными связями различной степени замещения алифатическими радикалами, гликозидные структуры и карбоновые кислоты.

Коллекция образцов для изучения реакционной способности угля включает в себя бурые и каменные угли на восьми различных месторождениях Монголии и трех месторождений Сибири. Изучена реакционная способность в процессе термохимической деструкции в среде тетралина с получением жидких продуктов. В угольных образцах Багахангай и Ховил обнаружено большое количество свободных карбоновых кислот. Это свидетельствует о том, что они характеризуются высокой степенью окисления. Величина конверсии образцов варьируется в широких пределах и достигает до 63,2%. Однако глубокая деструкция органической массы относительно невысокая. В процессе образовывались асфальтены (16,9%). Авторы указали наиболее низкую активность каменного угля в деструкции [9].

В обзоре работы [10] приведена теория Семенова Н. Н. Было отмечено, что процесс окисления развивается за счет наиболее способных к реакции радикалов. В результате превращения окисленных соединений и свободных радикалов проходят реакции, характеризующие следующие стадии: возникновение цепи, ее рост, разветвление и разрыв. Кислородсодержащие группы, образующиеся на глубоких стадиях окисления, должны быть более способными к реакции, чем первоначальные углеводороды, а также легко подвержены дальнейшему окислению. Окисление приводит к нагреванию и самовозгаранию угля при хранении его в штабеле открытого склада. Установлено, что для каждого угля имеется критическая температура (~ 60 °C), после достижения которой скорость нагревания резко возрастает и появляется возможность самовозгарания угля. Показано, что значение энергии активации процесса окисления каменных углей в интервале температур от 0 до 140 °C находятся в пределах от 13,4 до 53,6 кДж/моль. Максимальным значением характеризуются уголь марки жирный (Ж).

Использование новых концепций, а также практических методов имеет большое значение для более эффективного использования угля. Авторы работы [11-13] уделили особое внимание новым методам пиролиза: окислению жидкой фазы при низких температурах и экстракции растворителем с использованием традиционно используемых растворителей как средства извлечения сырья для ценных химических веществ, чистых топлив и углеродных материалов из угля. Экстремальный характер реакционной способности нелетучих продуктов, отделенных от углей, в зависимости термоллиза от конечной температуры связан с процессами скопления гидроксильной, карбонильной и фенольной групп вследствие разрыва межмолекулярных связей и типичных связей эфиров на мостиках, соединяющих ароматические кольца. Ожижение углей позволяет получать гамму химических соединений, в том числе сырье, необходимое для производства углеродных материалов. Опираясь на данные масс-анализа Кендрика авторы выявили химический состав и выяснили наличие обильных соединений со сходным молекулярным составом во всех экстрактах, независимо от исходного угля.

Низкозольный чистый уголь получали из индийского коксующегося угля путем микроволнового облучения или ультразвуковой обработки с последующей экстракцией с использованием N-метил-2-пирролидона. Эффект использования до 10% этилендиамина в качестве соразтворителя в N-метил-2-пирролидон привел к максимальному выходу чистого угля. Выход чистого угля увеличивается, потому что этилендиамин является сильным полярным растворителем и сильным основанием, который способствует разрыву связи в угле кислотнo-щелочными взаимодействиями. Предварительное микроволновое облучение приводило к увеличению выхода чистого угля и находился в пределах 66-70%. Эффективность экстракции увеличивается за счет увеличения количества ионной жидкости, добавляемой в N-метил-2-пирролидон [14-16].

При совместном сжижении уголь и биомасса смешиваются и совместно подаются в герметичный реактор в присутствии растворителя. В процессе совместного сжижения термическая фрагментация угля приводит к образованию органических свободных радикалов, которые объединяются с водородом, подаваемым из растворителя-донора водорода или самой биомассы. Одним из преимуществ совместного сжижения угля и биомассы является сокращение выбросов парниковых газов. Однако ряд факторов, например тип биомассы, тип угля, предварительная обработка биомассы, тип растворителя, температура, давление и время выдержки оказывают непосредственное влияние на выход и качество продукта [17-18].

В работе [19] исследован вещественный состав продуктов экстракции бурого угля на месторождении, расположенном вблизи города Яссы в Румынии, с помощью пяти растворителей (гексан, толуол, хлороформ, ацетон и этанол). Приведена взаимосвязь между характеристиками продуктов экстракции и параметрами растворителей. Различными физико-химическими (ИК-Фурье-, УФ-спектроскопия, жидкостно-адсорбционная и капиллярная газожидкостная хроматография) методами определен класс соединений, образующих основную массу продуктов экстракции. Доказано, что экстракт содержит органические основания, карбоновые кислоты, фенолы, нейтральные масла и асфальтены. При экстракции углей органическими растворителями свойства веществ, входящих в состав битумов зависят от типа угля, от типа растворителя и состояния проведения процесса экстракции [20].

По данным ИК-спектроскопии, показано, что деление органической массы торфа на фракции методом последовательной экстракции органическими растворителями с постепенно возрастающей полярностью позволило установить основные классы соединений, преобладающие в экстрактах. В работе [21] проводили экстракцию торфа в экстракторе Сокслета методами настаивания и дефлегмации при температуре кипения следующих растворителей: гексан, бензол, хлороформ, этанол и уксусная кислота. Состав экстрактов определяли с помощью ИК-Фурье спектроскопии. В экстрактах торфа были обнаружены функциональные группы такие как: карбоксильные, фенольные гидроксилы, карбонильные, аминогруппы.

Авторы работ [22-23] экстрагировали бурый уголь двуокисью углерода в высоких критических параметрах. Полученные экстракты исследовали методами ИК-Фурье-спектроскопии, жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС). В структурно-групповом составе экстрактов наблюдалось содержание карбоновых кислот, гидроксильных и карбоксильных групп, кетонов и сложных эфиров. Экспериментально показано, что добавление соразтворителей может значительно увеличить степень и скорость экстракции. Авторами [24] был исследован процесс термического растворения угля с использованием бензола в качестве растворителя. С помощью ИК-спектроскопии было обнаружено повышение интенсивности полос поглощения для гидроксильных групп фенолов при

3200-3400 см⁻¹. Было установлено, что при высоких температурах процесса повышается содержание преасфальтенов, асфальтенов и смол.

Термическое растворение бурого угля в среде тетралина с последующей экстракцией хлороформом показало, что углеводородный состав полученного экстракта входят как насыщенные алифатические, так и ароматические соединения. Изучение термической экстракции с применением ряда органических растворителей показало, что выход экстракта в ряде случаев увеличивается с ростом температуры кипения экстрагента вследствие, вероятно, термического расщепления связей в структуре угля. Таким образом, значительную часть ОМУ можно перевести в раствор, подобрав подходящий растворитель, равносильный химическим свойствам к веществу угля, при температуре протекания процесса ниже температуры разложения конечного угольного остатка [25-33].

В научно-исследовательском институте новых химических технологий и материалов (НИИ НХТиМ) при КазНУ им. аль-Фараби создана комплексная технология переработки углей месторождений Казахстана с получением жидких продуктов, ценных газов, твердых органических (гуминовые препараты, битум, кокс) и неорганические (шлак, цветные металлы) остатков [34]. Необходимость поиска и разработки новых методов переработки углей, детального изучения вещественного состава получаемых жидких и газообразных продуктов инициирует развитие исследований в области экстракционной переработки бурых углей. Так в работах [35-41] исследованы процессы экстракционной переработки бурого угля Ой-Карагайского месторождения при сверхкритических условиях и при температуре кипения органических растворителей. Методами ИК-Фурье спектроскопии и газожидкостной хроматографии исследованы вещественный состав угольных экстрактов. Установлено, что при экстракции угля бензолом выделяются как парафиновые, так и ароматические углеводороды. Экстракция толуолом приводит к повышению содержания ароматических углеводородов. Гексан и гептан преимущественно позволяют извлечь парафиновые и кислородсодержащие углеводороды.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бутакова В.И., Попов В.К. Посохов Ю.М. Полиеновая модель строения углей и их метаморфизм // Кокс и химия. – 2017. – № 1. – С. 2-6.
- [2] Эпштейн С.А., Супруненко О.И., Барабанова О.В. Вещественный состав и реакционная способность витринитов каменных углей разной степени восстановленности // Химия твердого топлива. – 2005. – № 1. – С. 22-35.
- [3] Адмакин Л.А. Факторы состояния органической системы и петрогенезис ископаемых углей // Кокс и химия. – 2010. – № 8. – С. 6-14.
- [4] Улановский М.Л. Химические аспекты процесса метаморфизма угля и образования его низкомолекулярных летучих продуктов // Кокс и химия. – 2012. – № 12. – С. 2-6.
- [5] Савельев В.В., Головкин А.К., Патраков Ю.Ф. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. – 2013. – № 3. – С. 31-36.
- [6] Федорова Н.И., Лышчиков С.Ю., Исмагилов З.Р. ЯМР-спектроскопия каменных углей Кузбасса // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 24. – С. 393-397.

- [7] Бычев М.И., Петрова Г.И., Бычев Р.М. Характер изменения молекулярной массы органических веществ каменных углей при метаморфизме // Химия твердого топлива. – 2005. – № 4. – С. 3-13.
- [8] Семёнова З.В., Кушнарёв Д.Ф., Власов А.В., Литвинцева М.А., Рохин А.В. Химический состав пиридиновых экстрактов сапропеля Иркутской области // Химия твердого топлива. – 2010. – № 2. – С. 70-74.
- [9] Колесникова С.М., Каменский Е.С., Кузнецов П.Н., Семенова С.А., Федорова Н.И., Исмагилов З.Р. Активность углей месторождений Монголии в процессе термохимической деструкции // Химия твердого топлива. – 2012. – № 5. – С. 29-33.
- [10] Мирошниченко Д. В., Кафтан Ю. С. Механизм окисления углей // Кокс и химия. – 2017. – № 5. – С. 2-9.
- [11] Chun-Xiu Pan, Xian-Yong Wei, Heng-Fu Shui, Zhi-Cai Wang, Juan Gao, Cheng Wei, Xian-Zhong Cao, Zhi-Ming Zong Investigation on the macromolecular network structure of Xianfeng lignite by a new two-step depolymerization // Fuel. – 2013. – V. – 109. – P. 49-53.
- [12] Qingxin Zheng, Masato Morimoto, Hiroaki Sato, Toshimasa Takanohashi. Molecular composition of extracts obtained by hydrothermal extraction of brown coal // Fuel. – 2015. – V. – 159. – P. 751-758.
- [13] Kouichi Miura. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. – 62. – P. 119-135.
- [14] V.K. Chandaliya, P.P. Biswas, P.S. Dash, D.K. Sharma. Producing low-ash coal by microwave and ultrasonication pretreatment followed by solvent extraction of coal // Fuel. – 2018. – V. – 212. – P. 422-430.
- [15] T. Yoshida, T. Takanohashi, K. Sakanishi, I. Saito, M. Fujita, K. Mashimo. The effect of extraction condition on 'Hyper Coal' production (1)- under room temperature filtration // Fuel. – 2002. – V. – 81. – P. 1463-1469.
- [16] Özgür Sönmeza, Özcan Yıldıza, Mehmet Özden Çakıra, Belgin Gözmena, E. Sultan Giray. Influence of the addition of various ionic liquids on coal extraction with NMP // Fuel. – 2018. – V. 212. – P. 12-18.
- [17] Kaushlendra Singh, John Zondlo. Co-processing coal and torrefied biomass during direct liquefaction // Journal of the Energy Institute. – 2017. – V. 90. – P. 497-504.
- [18] Jian Yi-ming, Li Xian, Zhu Xian-qing, Ashida Ryuichi, Worasuwannarak Nakorn, Hu Zhen-zhong, Luo Guang-qian, Yao Hong, Zhong Mei, Liu Jing-mei, Ma Feng-yun, Miura Kouichi. Interaction between low-rank coal and biomass during degradative solvent extraction // Journal of fuel chemistry and technology. – 2019. – V. 47. – Issue 1. – P.14-22.
- [19] Чиканова Ю. А., Гюльмалиев А. М. Особенности химического состава бурого угля месторождения Яссы // Химия твердого топлива. – 2005. – № 4. – С. 22-27.
- [20] Гагарин С. Г. Кинетика формирования битумов при термической обработке углей // Кокс и химия. – 2000. – № 4. – С. 22-28.
- [21] О.С. Половецкая, Т.А. Арсеньева, М.Д. Половецкий. Исследование органического вещества торфа методом ИК-Фурье спектроскопии // Приволжский научный вестник. – 2015. – В. – № 7. Т. – 47. – С. 12-18.
- [22] Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Каширцев В.А. Экстракция бурого угля диоксидом углерода при сверхкритических параметрах // Химия твердого топлива. – 2012. – № 2. – С. 17-22.
- [23] Zakharenko A. M., Chekryzhov I. Yu., Razgonova S. A., Pikula K. S., Pamirsky I. E., Razgonova M. P., Kodintsev V. V., Gulkov A. N. and Golokhvast K. S. Supercritical fluid extraction of coal // Der Pharmacia Lettre. – 2016. V. – 8. I. – 19. – P. 366-369.
- [24] Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С. Термическое растворение механоактивированного барзасского сапромикситового угля бензолом в сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. – 2011. – № 4. – С. 32-38.
- [25] Пуревсурен Б., Батбилег С., Дабааджав Я., Намхайноров Д., Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И. Состав и свойства угля месторождения Цайдам-Нуур Монголии // Химия твердого топлива. – 2016. – № 1. – С. 3-8.

[26] Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. Влияние свойств растворителей на выход экстракта из углей // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 12-15.

[27] Н.С. Бурдельная, И.Н. Бурцев, Д.А. Бушнев, Д.В. Кузьмин, М.В. Мокеев. Анализ и характеристика обеззоленных углей Печерского угольного бассейна, полученных методом экстракции органическим растворителем // Доклады академии наук. – 2017. – Т. 477, № 6. – С. 688-693.

[28] В. В. Савельев, А.К. Головки, Ю.Ф. Патраков. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. – 2013. – № 3. – С. 31-36.

[29] X. Li, Z. Zhang, L. Zhang, X. Zhu, Z. Hu, W. Qian, R. Ashida, K. Miura, H. Hu, G. Luo, H. Yao. Degradative solvent extraction of low-rank coals by the mixture of low molecular weight extract and solvent as recycled solvent // Fuel Processing Technology. – 2018. – No 173. – P. 48–55.

[30] Q. Zheng, Masato Morimoto, Hiroaki Sato, Toshimasa Takanohashi. Molecular composition of extracts obtained by hydrothermal extraction of brown coal // Fuel. – 2015. – No 159. – P. 751–758.

[31] W. He, Z. Liu, Q. Liu, L. Shi, X. Shi, J. Wu, X. Guo. Behavior of radicals during solvent extraction of three low rank bituminous coals // Fuel Processing Technology. – 2017. – No 156. – P. 221–227.

[32] Н.В. Журавлева, Е.Р. Хабибулина, З.Р. Исмагилов, Р.Р. Потокина, С.А. Созинов. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 24. – С. 355-361.

[33] Д. Оюунболд, А.М. Сыроежко, А. Фугалья, Н.В. Славошевская, В.М. Страхов. Закономерности термического растворения бурых углей некоторых месторождений России и Монголии // Кокс и химия. – 2010. – № 5. – С. 24-35.

[34] Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Емельянова В.С., Мылтыкбаева Ж.К. Производство жидких продуктов из угля по технологии нового поколения // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. – № 4(68). – С. 3-8.

[35] Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Матаева З.Т., Кенжетораева А.М., Баширбаева Р.С., Абильдинова А.С. Анализ состава различных угольных экстрактов из угля Ой-Карагайского месторождения // Вестник КазНТУ. Химико-металлургические науки. – 2013. – № 4. – С. 240-243.

[36] Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Токтасинова А.Ж., Матаева З.Т., Абильдинова А.С. Экстракция угля Ой-Карагайского месторождения различными растворителями при сверхкритических условиях. «Проблемы и перспективы развития геологического кластера: Образование – наука – производства» // Материалы международной конференции посвященной 80-летию со дня рождения Каратая Турысова. КазНТУ им. К. Сатпаева. – Алматы, 2014. – С. 456-460.

[37] Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н. Анализ жидких продуктов, полученных путём экстракционной переработки бурого угля // Сб. докладов VIII Международного Беремжановского съезда по химии и хим. технологии. – Ч. 1. – Усть-Каменогорск, 9-10 октября 2014 г. – С. 245-249.

[38] Токтасинова А.Ж. Ешова Ж.Т. Акбаева Д.Н., Каирбеков Ж.К. Получение сырья нефтехимического синтеза экстракцией твердого углеводородного топлива // Сб. тез. III конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». – Кемерово, Россия, 24-25 апреля 2014 г. – С. 42.

[39] Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Акбаева Д.Н., Токтасинова А.Ж., Касенова М.К., Таукебай Г.О. Получение органических веществ экстракцией угля // Сб. тез. Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углехимия и экология кузбасса» в рамках «Кузбасского Международного угольного форума - 2014», Кемерово, 5-8 октября 2014 года. – С. 30.

[40] Kairbekov Zh.K., Eshova.Zh.T., Akbaeva.D.N., Kurmanalina M.V. Extraction of brown coal // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2015. – № 4(77а). – С. 109-112.

[41] Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Токтасинова А.Ж., Жалгаспаева А.Ж., Сагындыкова М.К., Тореханова Б.Т. Экстракционная переработка бурого угля // Труды IX Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии. – Алматы, 9-10 декабря 2016 г. – С. 311-314.

Резюме

Ж. Т. Ешова, Ж. К. Каирбеков, А. М. Манабаева

ӘРТҮРЛІ ЕРІТКІШТЕРМЕН КӨМІРЛЕРДІ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ

Жұмыста көмірлердің органикалық массасының заттық құрамын анықтау бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстарының жағдайы жөнінде шолу келтірілген. Осы бағытта әдеби деректерге шолу жүргізу көмірдің органикалық массасының құрылымы әр алуан екендігін көрсетті. Соңғы жылдардағы ғылыми зерттеулер көмір құрылымы моделінің екі түрі бар екендігін көрсеткен: ароматты және полиенді. Бұл екі құрылымның бір-бірінен өзгешелігі: ароматты модель тұйықталған сакиналы қосарланған жүйе болса, полиенді құрылым – ашық қосарланған тізбекті жүйе. Өсімдікті-шөгінді жыныстардың қоңыр көмірден тас көмірге дейін, одан әрі антрацитке дейінгі метаморфизмі органикалық массаның химиялық құрамының өзгерісіне әкеледі. Бұл әртүрлі кезеңдердегі өзгерістерде қатты отынның технологиялық қасиеттерін, молекулалық құрылымының ерекшеліктерін қамтамасыз етеді. Сутек доноры қасиетін көрсетпейтін еріткіштерде органикалық массаның айналым дәрежесі сапропелит – қоңыр көмір – тас көмір қатарында кемиді. Деструкция және поликонденсация көмірдің органикалық заттарының молекулалық массасы мен бірлік көлемдегі молекула мөлшерін, сондай-ақ молекула арлық көлемі мен тығыздығын өзгертеді. Сонымен, көмірлерді сұйылту сан алуан химиялық қосылыстарды алуға мүмкіндік береді, соның ішінде көміртекті материалдарды, сұйық отындарды, түрлі химиялық өнімдерді алуға қажетті шикізат көзі болып табылады.

Түйін сөздер: көмір, органикалық еріткіштер, экстракция, сұйық өнімдер, функционалды топтар.

Summary

Zh. T. Yeshova, Zh. K. Kairbekov, A. M. Manabayeva

THERMAL PROCESSING OF COALS WITH VARIOUS SOLVENTS

This paper presents an overview of the state of research on the study of the material composition of the organic mass of coal. A search for literature data in this area revealed that the structure of the organic mass of coal is diverse. Scientific research in recent years shows that there are two models of coal structure: aromatic and polyene. In contrast to each other: the aromatic model is a closed ring conjugation system, and the polyene model is an open linear conjugation system. Metamorphism of plant-sedimentary rocks from brown coal to coal, and then to anthracites leads to changes in the chemical composition of the organic mass. This provides features of the molecular structure and technological properties of solid fuel at various stages of transformations. The degree of conversion of the organic mass in solutions that do not have hydrogen-donor properties decreases in the series sapropelite-brown coal – coal. Destruction and polycondensation change the molecular weight and number of molecules in units of volume, as well as the intermolecular volume and density of coal organic substances. Thus, coal liquefaction allows obtaining a range of chemical compounds, including raw materials necessary for the production of carbon materials, liquid fuels and various chemical products.

Keywords: coal, organic solvents, extraction, liquid products, functional groups.

М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА, А. С. ЕСПЕНБЕТОВ

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

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО СОПОЛИИМИДА И АЛКИЛИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Аннотация. В работе получены композиционные материалы на основе алициклического сополиимида, алкилированного монтмориллонита и полиэтиленгликоля, улучшающего совместимость компонентов композиции. Методом ИК спектроскопии проанализированы полученные смеси. На основании спектральных исследований и литературных данных сделано предположение о механизме образования композиций. Найден оптимальные концентрации, при которых проявляется наилучшая совместимость компонентов в материале при механическом методе смешения.

Ключевые слова: сополиимид, монтмориллонит, полиэтиленгликоль, композиция, пленка.

В настоящее время большой интерес представляют полимерные композиционные материалы с применением различных наполнителей, которые способствуют изменению физико-химических характеристик полимерной основы в определенно заданных направлениях, таких как улучшение термических свойств матрицы, получению биополимеров, проводников, эластомеров и т.д. [1-3]. Композиционные материалы на основе термостойких полиимидов приобретают улучшенные характеристики (механическая, термическая, радиационная и химическая стойкость) при сравнительно небольшой концентрации модифицирующего соединения [4,5].

Целью настоящей работы является получение новых композиционных материалов на основе сополимеров из диангидридов трициклодецентетракарбоновой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот и диаминодифенилового эфира с последующей их модификацией введением в полимерную матрицу частиц природного минерала монтмориллонита, способствующего улучшению термических и механических свойств композиционного материала.

Такой подход дает возможность расширения области применения сополиимидных композиционных материалов в таких перспективных отраслях производства как микро- и нанoeлектроника, электротехника, интегральная оптика, а также в других оптических технологиях в качестве изделий с необычными светочувствительными, магнитными, теплопроводящими свойствами, эффективных и избирательных каталитических систем [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-метил-2-пирролидон (МП), диметилформамид (ДМФА), пиридин очищали в соответствии методикам [7].

4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали сублимацией в вакууме при 210°C и 10⁻³ мм рт. ст., T_{пл} = 200–202°C.

Диангидриды трицикло-(4,2,2,0^{2,5})дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой (аддукт бензола и малеинового ангидрида, АБ) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновых (ДФО) кислот очищали прогреванием в вакууме при 10⁻³ мм рт. ст. при температурах 200–230°C, T_{пл} = 351°C и T_{пл} = 221°C, соответственно [7].

Сополиимиды синтезировали одностадийной сополиконденсацией диангидридов трициклодеценттетракарбоновой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот с 4,4'-диаминодифениловым эфиром при исходных соотношениях диангидридов 90:10(СПИ1) и 85:15(СПИ2) мол%, соответственно, в растворе N-метил-2-пирролидона (43 мас%) в присутствии катализатора пиридина (6 мас%). Процесс проводили при постепенном подъеме температуры от 90 до 140 °C, выдерживая при каждой температуре, соответственно, 0,5 и 3,5 ч. [7].

Исходный монтмориллонит (ММ) и алкилированный монтмориллонит (АММ) предоставлены проф. G.W Beal (Nanophase Research Center, Texas, USA).

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) фирмы Aldrich (США) марки «хч» с молекулярной массой = 2000 использовали без дополнительной очистки.

Композиции на основе СПИ1 и СПИ2 (43 мас% раствор в МП) с АММ получали механическим методом смешения введением в раствор сополиимида композиционных растворов ПЭГ+АММ (5 и 2 мас% растворы в МП) при различных концентрациях АММ (ПЭГ:АММ = 1:1–0,2 мас%). Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч при 40°C.

Пленки на основе сополиимидов и их композиций с ПЭГ+АММ формировали методом полива соответствующих растворов на стеклянные поверхности. С целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,5 ч, затем проводили дополнительную термообработку ступенчатым подъемом температур от 90 до 140 и 250 °C в воздушной среде в течение 1 ч.

ИК-спектры сополиимидных и композиционных пленок на их основе, а также композиционных растворов и растворов смесей ПЭГ+АММ снимали на ИК-спектрометре «Nicolet 5700» производства Thermo Electron Corporation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из основных задач при получении композиционных материалов с включением слоистого минерала монтмориллонита является его совместимость с полимерной матрицей. Известно [8], что для создания условий для совместимости минерала с полимером, в частности проникновению (интеркалирование) макромолекул в пространства между силикатными слоями глины, ее предварительно модифицируют, используя поверхностно-активные вещества (ПАВ). Полиэтиленгликоль относится к неионогенным ПАВ, кроме поверхностного заряда на полиоксиэтиленовых блоках имеющего концевые

гидроксильные группы, которые могут образовывать Н-комплексы с остатками амидокислотных групп в сополиимиде, приводящие к получению совместимого композиционного материала [9].

Ранее нами было установлено [10], что ПЭГ в качестве модифицирующей добавки к полиимидной матрице проявляет хорошую совместимость в композиционном материале на основе алициклического полиимида. Из литературных источников также известно, что ПЭГ широко используется для модификации различных соединений кремния для получения полиэлектродитов, применяемых в микроэлектронике [11].

В работе экспериментально установлено, что исходный монтмориллонит, а также его алкилированная форма не растворяются в органических растворителях, в том числе и в N-метил-2-пирролидоне, и не проявляют совместимость к арилалициклическому сополимеру (СПИ1, СПИ2). Ранее в исследованиях [12,13] было показано, что модифицированная органическим кремнийсодержащим соединением (3-аминопропил-3-метоксисиланом) форма алкилированного монтмориллонита даёт возможность использовать её в реакционном методе получения композиционного материала на основе алициклических полиимидов.

Однако, для упрощения метода получения композиционных пленок на основе СПИ1 и СПИ2 в настоящей работе частицы АММ были модифицированы поверхностно-активным веществом ПЭГ.

С целью поиска оптимальной концентрации исходных компонентов получены смеси при различных исходных соотношениях ПЭГ:АММ = 1:1; 1:0,5; 1:0,3; 1:0,2 мас%. Для этого экспериментально в 5% раствор ПЭГ в МП добавляли в сухом виде расчетное количество АММ, при этом выявлена его специфичность растворения в растворе ПЭГ. По мере увеличения содержания АММ полученные растворы смесей меняются от идеального состояния (при 0,2–0,3 мас% АММ) до образования коллоида (0,5–1 мас%). При максимальной концентрации АММ = 1 мас% коллоид проявляется сильнее (раствор приобретает белый оттенок).

Полученные смеси исследовали методом ИК спектроскопии. Из анализа ИК спектров следует, что характеристическая полоса валентных колебаний ПЭГ, соответствующая С-О группам [10], в растворе МП прописывается при $\nu_{1685}\text{см}^{-1}$ (рисунок 1, 5) и практически не изменяется при небольшой концентрации АММ (0,2 мас%) в композиции – $\nu_{1682}\text{см}^{-1}$, (рисунок 1, 4). По мере увеличения концентрации АММ эта полоса претерпевает изменения: при 0,3 мас% АММ характеристическая полоса ПЭГ сдвигается до $\nu_{1678,7}\text{см}^{-1}$ (рисунок 1, 3); при 0,5 мас% АММ эта полоса уширяется, и сдвиг происходит до $\nu_{1693,2}\text{см}^{-1}$ (рисунок 1, 2); при эквивалентном соотношении компонентов в растворе (АММ:ПЭГ = 1:1 мас%) характеристическая полоса ПЭГ прописывается в виде дублета в области $1693,2\text{--}1667,7\text{ см}^{-1}$ (рисунок 1, 1). На основании вышеизложенного можно предположить, что по мере увеличения концентрации АММ происходит интеркаляция (проникновение) ПЭГ в межслоевое пространство природного минерала монтмориллонита.

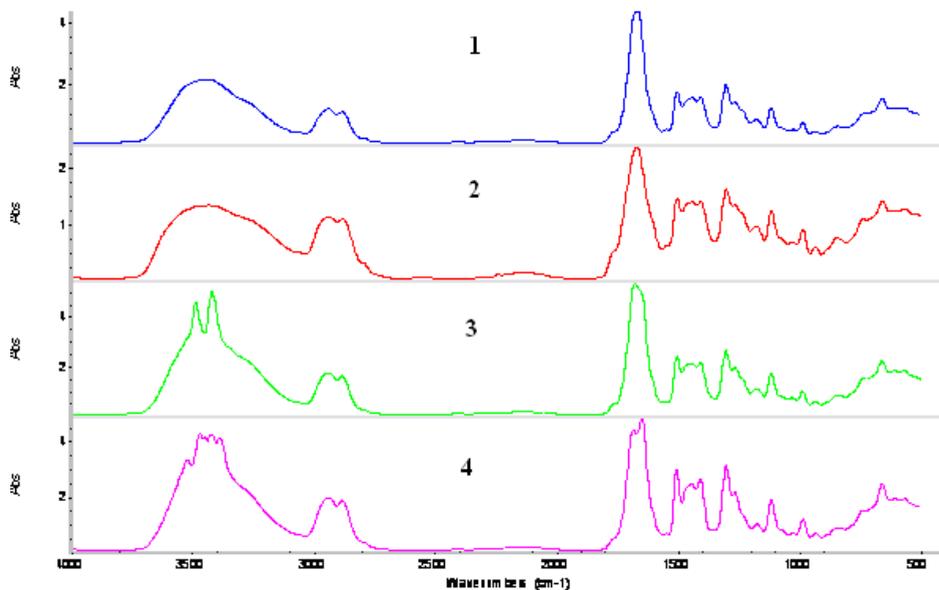


Рисунок 1 – ИК спектры композиций на основе ПЭГ:АММ при различных соотношениях компонентов: 1:1 (1); 1:0,5 (2); 1:0,3 (3); 1:0,2 (4) мас% в растворе (между стеклами КВг)

В пользу того, что происходит проникновение ПЭГ в межслоевое пространство монтмориллонита, а не образование водородных связей в композиции, свидетельствует тот факт, что характеристическая полоса ПЭГ при увеличении содержания АММ сдвигается сначала в низкочастотную область (рисунок 1, 3), затем – в высокочастотную (рисунок 1, 2), а при максимальной концентрации АММ прописывается дублетом (рисунок 1, 1). В отличие от взаимодействия в композиции ПЭГ–алициклический полиимид по Н-связям, где по мере увеличения концентрации комплексообразующего компонента сдвиг характеристических полос в спектрах происходит в одном направлении [10-13].

Таким образом, в присутствии ПЭГ алкилированный монтмориллонит переведен в растворенное состояние, что обусловлено протеканием следующих взаимодействий между данными компонентами: ПЭГ, являющийся поверхностно активным веществом, адсорбируется посредством полярных центров на внутренней и внешней поверхности слоистого силиката, формируя органophilные слои, тем самым способствуя растворению монтмориллонита и, в конечном итоге, его совместимости с полимером [8].

Смеси различного состава ПЭГ+АММ были добавлены в раствор СПИ1 (43% раствор в МП), затем полученные тройные композиции перемешивали в присутствии ПЭГ как пептизатора (вещество способствующее совместимости компонентов в материале) в течение 1 ч. при 40°C для достижения гомогенного раствора. Более высокие температуры не желательны, так как

при повышении температуры смешения в композиционном растворе возможно гелеобразование в результате межмолекулярных реакций функциональных полимеров СПИ1 и ПЭГ [13]. При пересчете на 100 мас% СПИ1 соотношение ПЭГ:АММ в полученных тройных композициях можно представить следующим образом: ПЭГ:АММ = 7:7; 7:3,5; 7:2; 7:1,4 мас%.

Из полученных смесей на основе СПИ1, ПЭГ и АММ были сформированы композиционные пленки методом полива на стеклянные подложки. Композиционные пленки сушили в термошкафу в воздушной среде при ступенчатом подъеме температуры от 90 до 140 и 250 °С, выдерживая при каждой температуре в течение 0,5 и 1 ч, соответственно.

Композиционные пленки образуются прозрачные с гладкой и ровной поверхностью. При эквивалентном соотношении АММ:ПЭГ = 7:7 мас% в тройной композиции со СПИ1, пленка приобретает белесый оттенок, но при этом частицы ММ в виде отдельных кристаллов не наблюдаются на поверхности композиционной пленки, она гладкая и равная без дефектов, т.е. совместимость компонентов в тройной композиции на основе АММ, ПЭГ и СПИ1 в этом случае несколько уменьшается. Можно предположить, что ПЭГ, частично проникая в АММ, адсорбируется с помощью активных центров на поверхности монтмориллонита [8], и, таким образом, коагуляции АММ на поверхности композиционной пленки не происходит. Благодаря этим процессам в композиционной смеси СПИ1+7мас%ПЭГ+7мас%АММ пленка остается гладкой, ровной, без дефектов, немного с белесым оттенком. При термообработке композиционной пленки (при $T=250^{\circ}\text{C}$) на основе тройной композиции с небольшой концентрацией АММ в смеси ПЭГ равной 1,4:7 мас%, соответственно, пленки образуются прозрачные, т.е. наблюдается термодинамическая совместимость компонентов композиции. Возможно, в данном случае в результате полного совмещения АММ с ПЭГ частицы монтмориллонита равномерно распределяются в полимерной матрице, и они не препятствуют полной циклизации оставшихся амидокислотных групп в СПИ1.

На следующем этапе проведены исследования по получению композиционных материалов на основе СПИ2 и композиционной смесью ПЭГ+АММ аналогичных составов и метода смешения, используемых для СПИ1. Из полученных растворов композиций на основе СПИ2+ПЭГ+АММ были сформированы пленки, термообработка которых проведена при тех же условиях, как в случае СПИ1. Все пленки независимо от состава расслоились (появляется белесый оттенок) и проявилась хрупкость материала. Можно полагать, что при термообработке в сополиимиде на поверхности пленок появляется избыток смеси АММ+ПЭГ, имеющая большую степень кристалличности, чем исходный сополиимид. По-видимому, количество свободных недоциклизованных амидокислотных групп в сополимере при соотношениях диангидридов АБ:ДФО = 85:15 мас% не достаточно для комплексообразования с двойными смесями составов 7мас.% ПЭГ+1,4–7 мас% АММ.

Методом ТГА было установлено, что содержание кислотных групп в СПИ2 соответствует ~8,9% от массы образца в отличие от алициклического полиимида, где количество кислотных групп достигает 15% [10]. Из этого следует, что в СПИ2 необходимо вводить суммарно менее 8% смеси АММ+ПЭГ.

Для получения термодинамически совместимых композиционных пленок на основе СПИ2, АММ и ПЭГ с учетом вышеприведенных условий, были предварительно сделаны растворы ПЭГ+АММ суммарной концентрации менее 8% от массы СПИ2. Поэтому в 2% раствор ПЭГ в МП сухую навеску АММ добавляли таким образом, чтобы при пересчете на 100 мас% СПИ2 смесь ПЭГ:АММ составляла 2–3 : 0,2–1 мас%, т.е. суммарно не более 4%. Полученные смеси были исследованы спектральным методом. На спектрах композиционных смесей (рисунок 2) видно, что при увеличении концентрации вводимых в СПИ2 компонентов от 0,5мас%АММ+2мас%ПЭГ до 1мас%АММ+3мас%ПЭГ происходит изменение полосы поглощения, относящейся к амидокислотным группам СПИ2. Так, данная полоса при меньшем содержании компонентов прописывается в области $\nu_{1683,2\text{см}^{-1}}$ одним пиком (рисунок 2, 4), повышение количества приводит к сдвигу и уширению полосы, прописываемой в области $\nu_{1705-1654\text{см}^{-1}}$ (рисунок 2, 3). Из этого следует, что в реакционном растворе композиций происходит образование Н-комплексов кислотных групп СПИ2 с концевыми гидроксильными группами ПЭГ,

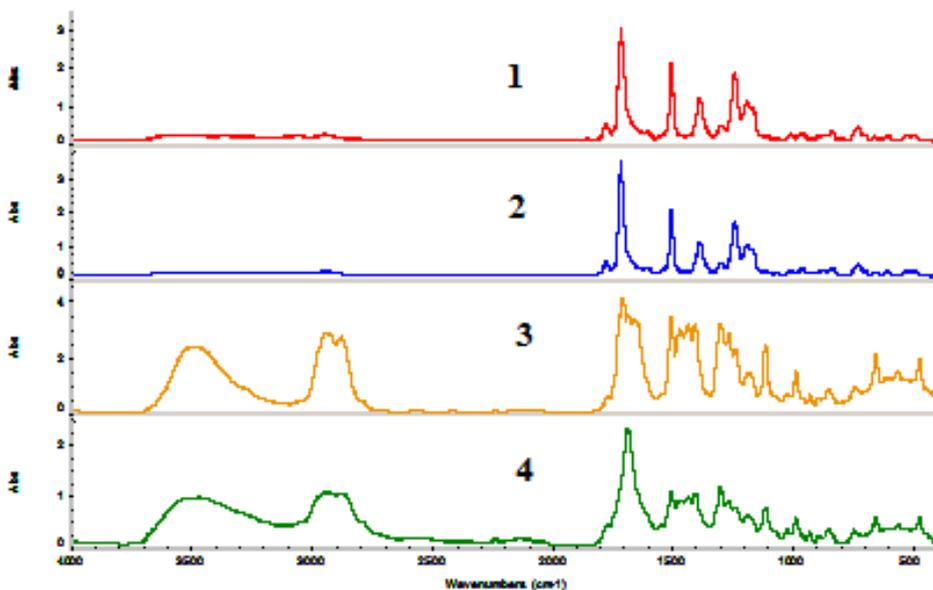


Рисунок 2 – ИК-спектры пленок (термообработанных до 250°C) на основе СПИ2+0,5мас%АММ+2мас%ПЭГ (1); СПИ2+1мас%АММ+3мас%ПЭГ(2) и растворов в МП смесей СПИ2+1мас%АММ+ 3мас%ПЭГ(3); СПИ2+0,5мас%АММ+2мас%ПЭГ(4), между стеклами КВг

адсорбированными посредством полярных центров на внешней поверхности слоистого силиката. Частицы монтмориллонита в данном случае, этому не препятствуют, имея необходимое адсорбированное количество ПЭГ для сохранения растворимости на своих внешних и внутренних (межслоевое пространство) поверхностях.

Из композиционных растворов на основе СПИ2+2–3мас%АММ+0,2–1мас%ПЭГ сформованы прозрачные, гладкие, ровные без дефектов пленки, сохраняющие целостность материала.

Таким образом, получены термодинамически совместимые композиционные пленки механическим методом смешения на основе СПИ1, СПИ2 с АММ+ПЭГ. Найдены оптимальные концентрации двойных смесей, вводимых в сополимер, с наилучшей совместимостью компонентов в материале: для СПИ1 – 1,4мас%АММ+ 7мас%ПЭГ; для СПИ2 – 0,5мас%АММ+2мас%ПЭГ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 393-332.
- [2] Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокомпозиты. Структура. Свойства // Пласт. массы. – 2009. – № 3. – С. 18-23.
- [3] Zidi R., Bekri-Abbes I., Srasra E. The effect of monomer and clay proportion on the formation of polypyrrole clay intercalated nanocomposite // Электронная обработка материалов. – 2016. – № 52 (4). – С. 22-29.
- [4] Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties on properties of polyimide // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39, № 22. – P. 7583-7590.
- [5] Юдин В.Е., Светличный В.М. Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). – 2009. – Т. LIII, № 4. – С. 75-87.
- [6] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Полимерные гибридные композиции // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 1. – С. 133-149.
- [7] Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Получение и исследование пористых полиимидных пленок алициклической и арилатициклической структуры // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 7. – С. 39-43.
- [8] Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Зубова Т.Л., Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом // Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т. 78, № 5. – С. 50-55.
- [9] Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. – М.: Изд-во Интеллект, 2009. – 352 с.
- [10] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Полимерные композиции на основе алициклического полиимида и полиэтиленгликоля // Журн. прикл. химии. – 2013. – Т. 86, № 10. – С. 1653-1658.
- [11] Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Исмаилова А.Б., Николаева Е.С. Проблемы и пути создания литиевых источников тока // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 1. – С. 51-72.

[12] Сариева Р.Б., Исакаев Р.М., Умерзакова М.Б., Батырбеков Е.О., Жубанов Б.А. Композиционные пленки на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, вып. 9. – С. 1542-1546.

[13] Сариева Р.Б. Получение композиционных пленок на основе алициклического полиимида с добавками модифицированного монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 124-133.

REFERENCES

[1] Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.G., Carpacheva G.P., Talrose R.V., Kudryavtsev Y.V. Novye podkhody k sozdaniyu gibrnidnykh polimernykh nanokompozitov: ot konstruktсионnykh materialov k vysokotekhnologichnym primeneniyam // Uspekhi khimii. 2013. Vol. 82, No. 4. P. 393-332.

[2] Sokolova Yu.A., Shubanov S.M., Kadyrin L.B., Kalugina E.V. Polimernye nanokompozity. Struktura. Svoystva // Plast. massy. 2009. No. 3. P. 18-23.

[3] Zidi R., Bekri-Abbes I., Srasra E. The effect of monomer and clay investigation on the formation of polypyrrole clay intercalated nanocomposite // Electronic material processing. 2016. No. 52(4). P. 22-29.

[4] Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties on properties of polyimide // Macromolecules. 2006. Vol. 39, No. 22. P. 7583-7590.

[5] Yudin V.E., Svetlichnyi V.M. Vliyanie struktury i formy nanochastits napolnitelya na fizicheskie svoystva poliimidnykh kompozitov полиимидных // Ros. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ros. Khim. Obshchestva imeni D.I. Mendeleeva). 2009. Vol. LIII, No. 4. P. 75-87.

[6] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Sarieva R.B. Polimernye hybridnye kompozitsii // Khim. Zhurn. Kazakhstana. 2014. No. 1. P. 133-149.

[7] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Poluchenie i issledovanie poristykh poliimidnykh plenok alitsiklicheskoy i arilalitsiklicheskoy syrukturny // Fundamentalnye issledovaniya. 2017. No. 7. P. 39-43.

[8] Gerasin V.A., Bakhov F.N., Merkalova N.D., Korolev Yu.M., Zubova T.L., Antipov E.M. Vliyanie struktury sloya modifikatora ha sovmestimost polimerov s modifitsirovannym montmorillonitom // Inzhenerno-fizicheskiy zhurn. 2005. Vol. 78, No. 5. P. 50-55.

[9] Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kulkov A.A., Oshmyan V.G. Polimernye kompozitsionnye materialy. Prochnost i tekhnologii. M.: Izd-vo Intelekt, 2009. 352 p.

[10] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polimernye kompozitsii na osnove alitsiklicheskogo poliimida i poliethylenglikolya // Zhurn. prikl. khimii. 2013. Vol. 86, No. 10. P. 1653-1658.

[11] Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Ismailova A.B., Nikolaeva E.S. Problemy i puti sozdaniya litievykh istochnikov toka // Khim. Zhurn. Kazakhstana. 2014. No. 1. P. 51-72.

[12] Sarieva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., Bатырбеков Е.О., Жубанов Б.А. Композиционные пленки на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Журн. прикл. химии. 2011. Vol. 84, вып. 9. P. 1542-1546.

[13] Sarieva R.B. Poluchenie kompozitsionnykh plenok na osnove alitsiklicheskogo poliimida s dobavkami modifitsirovannogo montmorillonita // Khim. Zhurn. Kazakhstana. 2010. No. 2. P. 124-133.

Резюме

М. Б. Өмірзақова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева, А. С. Еспенбетов

**АЛИЦИКЛДІК СОПОЛИИМИД ЖӘНЕ АЛКИЛДІ МОНТМОРИЛЛОНИТ
НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛАР**

Жұмыста алициклдік сополиимид, алкилді монтмориллонит және полиэтиленгликоль негізіндегі композиция компоненттерінің үйлесімділігін жақсартатын композициялық материалдар алынды. ИК-спектроскопия әдісімен алынған қоспалар талданды. Спектрлік зерттеулер мен әдеби мәліметтер негізінде композицияларды алу механизмі туралы болжам жасалды. Механикалық араластыру әдісі кезінде материалда компоненттердің ең жақсы үйлесімдігі байқалатын оңтайлы концентрациялар табылды.

Түйін сөздер: сополиимид, монтмориллонит, полиэтиленгликоль, композиция, қабыршақ.

Summary

M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sariyeva, A. S. Yespenbetov

**COMPOSITIONS BASED ON ALICYCLIC POLYIMIDE
AND ALKYLATED MONTMORILLONITE**

In this work, composite materials based on alicyclic copolyimide, alkylated montmorillonite and polyethylene glycol were obtained, which improves the compatibility of the components of the composition. The resulting mixtures were analyzed using IR spectroscopy. Based on spectral studies and literature data, an assumption is made about the possible mechanism of composition formation. Optimal concentrations are found at which the best compatibility of components in the material is shown by the mechanical method of mixing.

Keywords: copolyimide, montmorillonite, polyethylene glycol, composition, film.

УДК 541.64:678.745(088.8)

*К. А. КАДИРБЕКОВ^{1,3}, А. Д. АЛТЫНБЕК², А. К. КАДИРБЕКОВ³,
А. Ж. ПРНАЗАРОВА³, А. Ж. АБИЮРОВ³, А. А. РЫСПАЕВА³,
К. Т. ТИЛЕУХАНОВА⁴, Р. Н. АЖИГУЛОВА⁴*

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

²ТОО «Семизбай –У»;

³ТОО «Казатомпром-Сорбент»;

⁴Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ОЧИСТКА КИСЛОТНОГО ОБОРОТНОГО РАСТВОРА УРАНОВОГО РУДНИКА ОТ ОТРАВЛЯЮЩИХ ИОНИТ ПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА

Аннотация. Изучен процесс очистки оборотного раствора от различных типов загрязняющих веществ с применением катионных, анионных и нейтральных полиакриламидных флокулянтов, коллоидно-химические закономерности взаимодействия компонентов дисперсной фазы с растворами флокулянтов. Показано, что флокулянты анионного типа образуют с взвешенными и коллоидными частицами оборотного раствора флокулы со средним размером частиц 200-1800 мкм с максимумом при 600 мкм, вне зависимости от марки флокулянта. Показано, что наибольшее снижение концентрации кремния (35%) и алюминия (34%) наблюдается при добавлении флокулянтов анионного типа.

Ключевые слова: оборотный раствор, дисперсные вещества, кремний, флокулянт, полиакрилоамид, очистка.

Введение. В процессе переработки продуктивных растворов на уранодобывающем предприятии ежедневно образуются слабокислотные оборотные растворы в больших объемах, которые после отстаивания в емкости-отстойнике и очистки на фильтрах поступают обратно в емкость продуктивных растворов. Однако, несмотря на наличие узла механической очистки, не удается достичь необходимой степени осветления и очистки, которые удовлетворили бы требованиям, предъявляемым к составу оборотных растворов. Как известно, применяемые типичные механические методы очистки позволяют обычно выделять частицы крупнее 200 мкм. В оборотных растворах остаются трудно осаждаемые мелкодисперсные частицы, а также коллоидные частицы, которые накапливаются в ходе многократной циркуляции в технологическом цикле перерабатывающего комплекса предприятия, в том числе в объеме ионообменных смол при извлечении урана [1,2]. В связи с чем, одним из путей борьбы с загрязнителями повторного действия ионообменных смол является очистка оборотных растворов производства с использованием флокулянтов. Следует отметить, что флокулянты являются водорастворимыми высокомолекулярными соединениями, которые при введении в дисперсные системы адсорбируются или химически связываются с поверх-

ностью частиц дисперсной фазы и объединяют частицы в агломераты (флокулы), способствуя их быстрому осаждению [3,4].

Литературные источники показали, что эффективными флокулянтами процесса осветления и очистки промышленных дисперсных систем от мелких, твердых, трудноосаждаемых дисперсных фаз могут быть полиакриламидные флокулянты [3-5]. При этом флокулирующая способность полиакриламидных флокулянтов зависит как от характеристик дисперсной системы (концентрация дисперсной фазы, состав дисперсионной среды, pH и др.), так и от характеристик флокулянта (химический состав, концентрация, молекулярная масса, и др.) [5-7]. Исходя из вышеизложенного, определение флокулирующей активности полиакриламидных флокулянтов в кислых дисперсных системах с непостоянным составом, в качестве которых были использованы слабокислотные оборотные растворы уранового производства, представляет теоретически и практически интерес.

В работе изучена эффективность катионных, анионных и нейтральных полиакриламидных флокулянтов с условными названиями, ФК10с, ФА30п, ФА40м и ФН20к. При этом оценка влияния отдельных характеристик системы флокулянт-дисперсия на флокуляцию проводилась при сохранении неизменными других характеристик. За меру флокулирующего эффекта принимали изменение гранулометрического состава взвешенных частиц и степени удаления отравляющих смолу элементов, которые имеют концентрацию выше 10 мг/л. Исходный оборотный раствор является сернокислотным, имеет значение pH = 1.9.

Приборы и методы анализа. Эксперименты по изучению процесса флокуляции оборотного раствора флокулянтам осуществлены статистическим способом, когда фиксированный объем оборотного раствора (250 мл) обрабатывался с рассчитанным под данный его объем количеством заранее приготовленного раствора флокулянта путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 2 мин при 1000 об/мин. Растворы флокулянтов готовились на дистиллированной воде, путем растворения в мерной колбе 0,1 г. флокулянта, предварительно взвешенного на аналитических весах.

Эффективность процесса обработки оборотного раствора флокулянтам оценена качественным и количественным составами образующихся в емкости и удерживаемых в фильтре взвешенных веществ путем определения их элементного, минералогического и гранулометрического составов.

Исходные и обработанные флокулянтам пробы оборотных растворов анализированы на содержание в нем механических взвесей на приборе QICPIC Luxell, - анализаторе размеров и формы частиц, который позволяет измерять частицы в диапазоне от 1 мкм до 30 мм с применением метода анализа изображений.

Данные о содержании металлов в пробах оборотного раствора определены с использованием оптико-эмиссионного спектрометра Optima 8000DV с индуктивно-связанной плазмой (PerkinElmer)

Рентгенофазовый анализ производился на аппарате D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40/40. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/matchc использованием Базы данных карточек ASTM. Ошибка полуколичественного анализа составляет $\pm 20\%$. Анализ растворов проводился после предварительного выпаривания при 105-110°C.

Исследование оборотных растворов на содержание в нем анионов (сульфатов, нитратов, хлора, фосфатов) проведено на спектрофотометре HACH-DR 3900 (HACH-LANGE) по стандартным методикам в реестре прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальный расход флокулянта на единицу массы взвешенного вещества существенно зависит от его дисперсного состава и концентрации [2-4]. Исходя из этого, проба исходного оборотного раствора была исследована с помощью анализатора размеров и форм частиц путем определения гранулометрического состава механических взвесей.

На рисунке 1 представлен график по результатам гранулометрического анализа взвешенных частиц пробы исходного оборотного раствора.

Из графика следует, что 91,26% взвешенных частиц пробы исходного оборотного раствора имеют размер менее 300 μm . В данной области распределение твердых частиц по размерам проходит через максимум. Это значит, что среди частиц с размером выше 0 μm и ниже 300 μm , максимальное количество частиц имеют размер 60 μm .

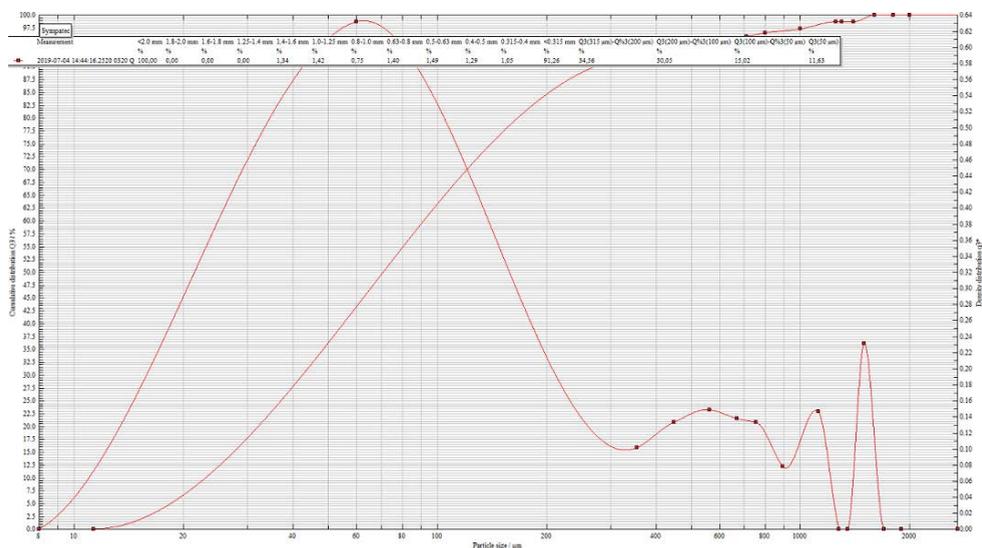


Рисунок 1 – Результаты анализа исходного оборотного раствора на анализаторе частиц QicPic: распределение взвешенных частиц в пробе

Из данных РФА следует, что основными компонентами оборотного раствора являются различные соединения кремния. Основную фазу в большом количестве составляет кварц (SiO_2), его содержание в осадке составляет 75,5% , а также полевой шпат KAlSi_3O_8 -11,3% и альбит $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ - 6.4%. Встречается гидрато-сульфат уранила $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и гидрат оксида урана $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Их наличия в осадке объясняется присутствием в нем осколков ионообменных смол. Эти данные согласуются с данными элементного и рентгенофлуоресцентного анализов данной пробы.

В высушенном до сухого состояния осадке содержания элементов, приоритетных при удалении, не достигают даже величину 5%, например, количество кремния, алюминия и железа в сухом осадке составляет 2,8, 1,9 и 4,9% соответственно. Это значит, что около 65% кремния, более 70% алюминия и 90% железа в составе загрязняющих взвешенных частиц оборотного раствора не удерживаются при его фильтрации на существующем фильтре и не удаляются окончательно из технологических растворов предприятий.

На рисунке 2 приведены результаты исследования влияния концентрации анионного флокулянта ФАЗ0п на оборотные растворы. Из рисунка следует, что с увеличением дозы флокулянта снижаются концентрации кремния и других элементов. Лучше всех элементов флокулируется железо, 77,5% при концентрации флокулянта 10 мг/л. Флокуляция кремния, алюминия, кальция, магния и металла (урана) достигают максимального значения при концентрации флокулянта 10 мг/л, степень их удаления (флокуляции) составляет около 40%.

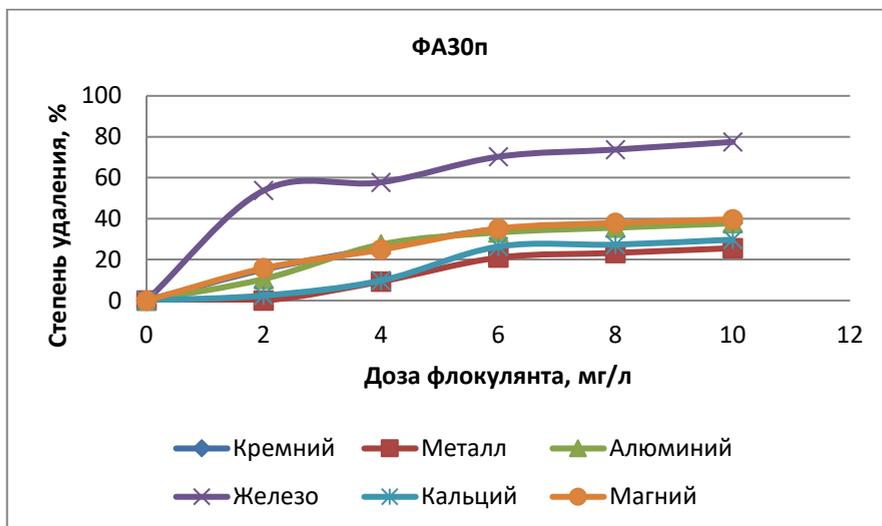


Рисунок 2 – Исследование влияния анионного флокулянта ФАЗ0п на оборотные растворы

В тоже время, оборотный раствор сложная дисперсная система, которая содержатся множества дисперсных фаз. В связи с чем, а также учетом того, что возможную основу взвешенных частиц составляют алюмосиликаты и коллоиды железа, оптимальной дозой принято содержание флокулянта в количестве - 6 мг/л (35% по кремнию, 34% по алюминию и 70% по железу).

Исследование влияния другого анионного флокулянта ФА40м на оборотные растворы представлено на рисунке 3. По результатам исследований ожидаемо с увеличением дозы флокулянта снижаются концентрации кремния и металлов. Лучшее флокулируется железо, 52% при 6 мг/л. Флокуляция кремния, алюминия, кальция и магния достигают максимального значения при добавлении флокулянта в количестве 10 мг/л, при этом степень их удаления (флокуляции) не превышает 30%.

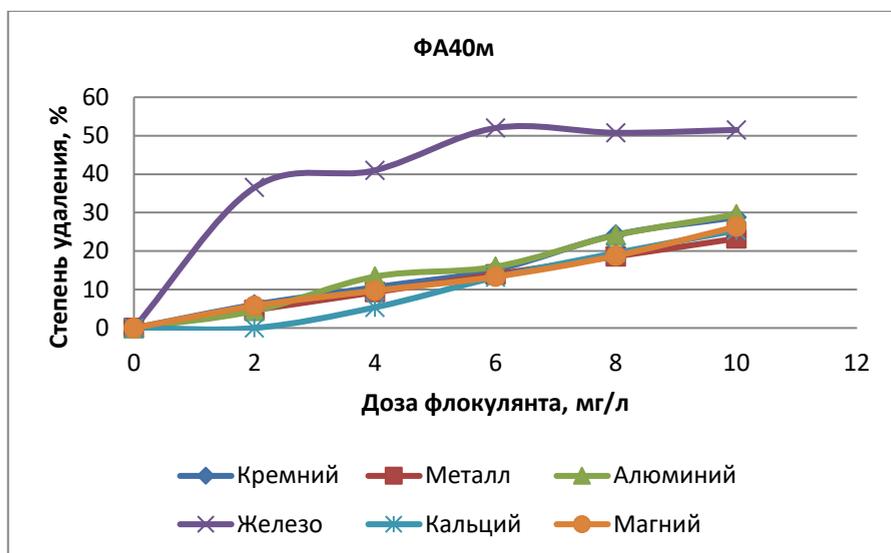


Рисунок 3- Исследование влияния анионного флокулянта ФА40м на оборотные растворы

Результаты исследования влияния концентрации катионного флокулянта ФК10с на оборотные растворы представлены на рисунке 4. По результатам исследований с увеличением дозы флокулянта снижаются концентрации кремния и металлов. Флокуляции всех измеряемых элементов проходят сходственно и достигают максимального значения при 10 мг/л, степень удаления (флокуляции) не превышает 35%. Следует отметить, что исследование катионных флокулянтов не дали результат, так как не было образовано видимых флокул.

Результаты исследования влияния дозы неионогенного флокулянта ФН20к на оборотные растворы представлены на рисунке 5. Анализ результатов исследований показал, что с увеличением дозы флокулянта снижаются

концентрации кремния и металлов. Флокуляция всех измеряемых элементов достигает максимального значения при 10 мг/л, степень удаления (флокуляции) варьируется в зависимости от элемента. Исследование нейтральных флокулянтов дало незначительное образование мелких флокул и незначительное снижение концентраций металлов до 5 % при высокой (8 мг/л) дозе флокулянта.

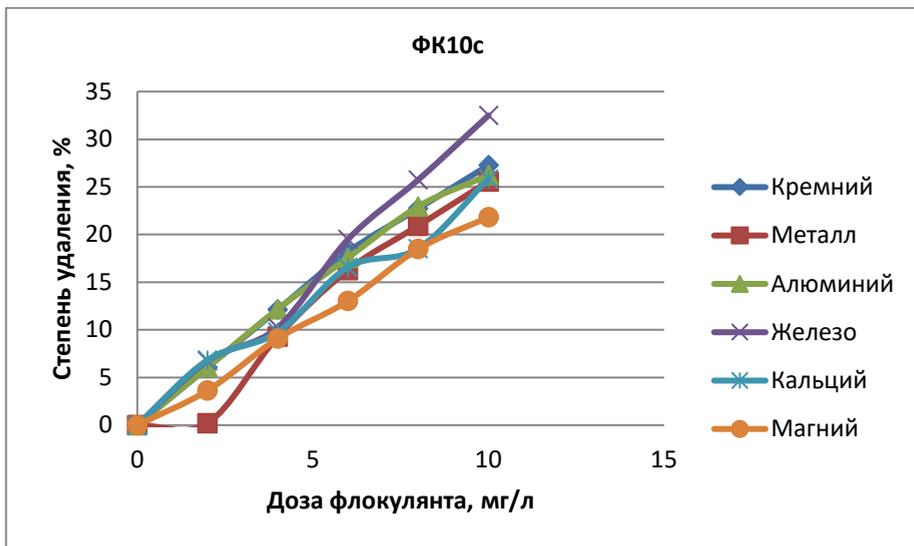


Рисунок 4 – Исследование влияния катионного флокулянта ФК10с на оборотные растворы

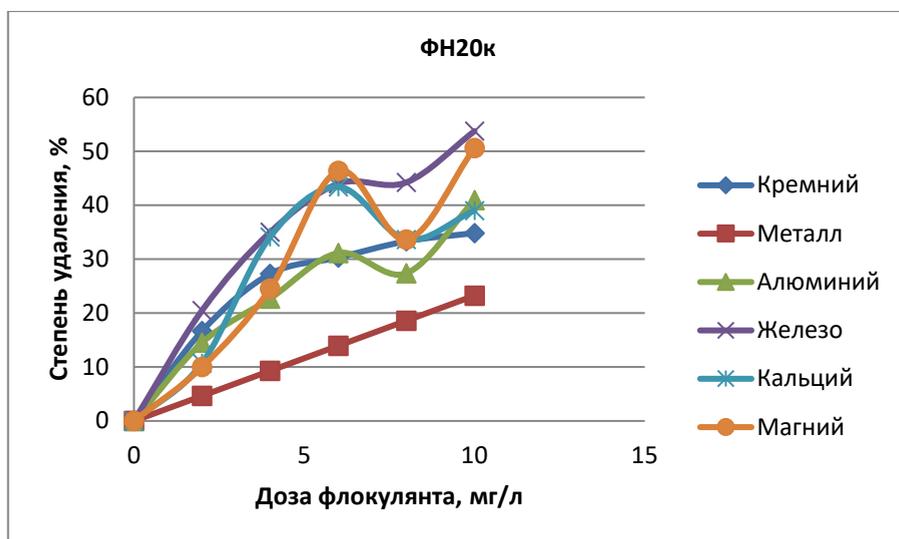


Рисунок 5 – Исследование влияния неионогенного флокулянта ФН10н на оборотные растворы

Оборотные растворы, которые подвергнуты к воздействию флокулянтов различной концентрации, были исследованы для определения гранулометрического состава образованных флокул.

Анализ характера кривых распределения частиц в объеме оборотных растворов из рисунка показывает, что, несмотря на внешнее сходство действия природы и концентрации флокулянта на размеры и количества образующихся частиц, при добавлении анионного флокулянта ФА30п наблюдается ряд изменений.

Во-первых, при добавлении флокулянта ФА30п во всех изученных его количествах, в кривых распределения появляются только один максимум, в них не обнаружены явных площадок, характерных для частиц определенных размеров, преобладающих во всем объеме раствора (за исключением случая с количеством флокулянта 2 мг/л в области размера частиц 600-1800 мкм).

Во-вторых, наблюдается значительное увеличение количества частиц размером 200 мкм при концентрации флокулянта ФА30п 2 мг/л по сравнению с результатами предыдущих экспериментов, которые почти линейно уменьшаются до минимума с увеличением концентрации флокулянта в оборотном растворе.

В-третьих, с увеличением количества флокулянта ФА30п, максимум в кривой при размере частиц 200 мкм, наблюдаемый при добавлении в раствор 2 мг/л флокулянта, сначала заметно уменьшается (при 4 мг/л флокулянта), потом пропорционально к количеству флокулянта (6 и 8 мг/л) смещается в области более крупных флокул, при которых максимальные размеры частиц составляют примерно 500 и 600 мкм соответственно. Дальнейшее увеличение количества добавляемого флокулянта ФА30п до 10 мг/л не приведет к существенному изменению достигнутых результатов. В тоже время, следует отметить, что с увеличением количества флокулянта ФА30п в оборотном растворе отмечен постепенный рост крупных частиц с размером 1300-1800 мкм.

По результатам анализа рисунка 8 видно, что при добавлении в оборотный раствор анионного флокулянта ФА40м наблюдается укрупнение частиц или образование флокул, при этом кривая зависимости их размеров и количества от концентрации флокулянта имеет экстремальный характер.

Так, при концентрации флокулянта ФА40м 2 мг/л в растворе обнаружены как мелкие, так крупные флокулы с размерами от 50 до 1800 мкм. Распределение этих флокул по размерам проходит через максимум при 200 мкм с дальнейшей ступенчатой стабилизацией в пределах от 400 до 800 мкм и в интервале 1300-1800 мкм. Это значит, что среди частиц с размером выше 50 мкм и ниже 400 мкм, максимальное количество частиц имеют размер 200 мкм, а во всем объеме оборотного раствора преимущественно содержатся флокулы с размером 400-800 мкм. Кроме того, в обработанном растворе встречается значительное количество флокул максимального размера (размером более 1300 мкм).

При добавлении флокулянта ФА40м в количестве 4 мг/л в кривой распределения появляются два максимума, при этом картина распределения частиц в объеме раствора меняется в сторону заметного уменьшения количества

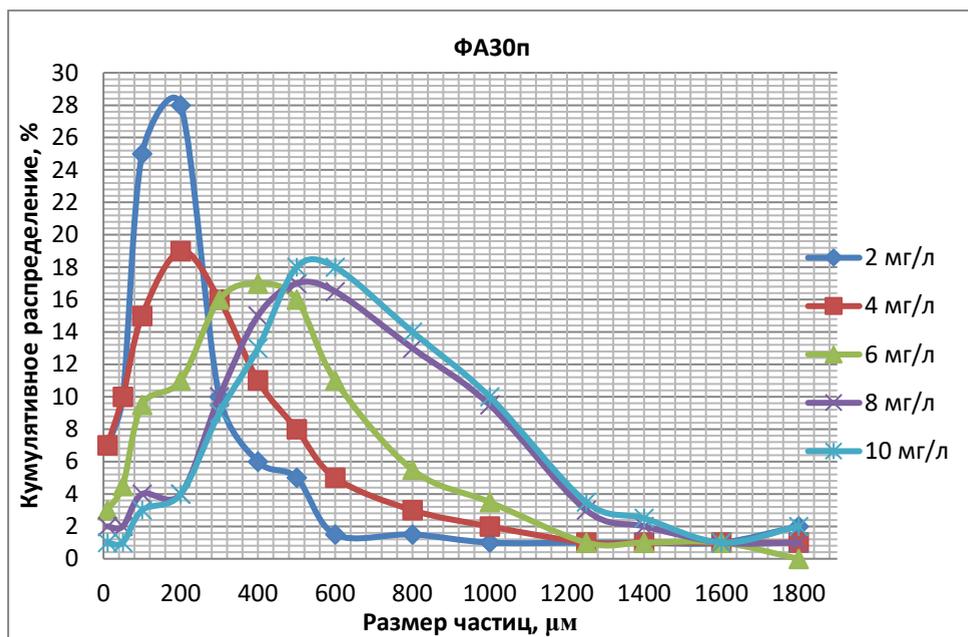


Рисунок 7 – Исследование влияния анионного флокулянта ФАЗ0п на размер образованных флуклов в оборотных растворах

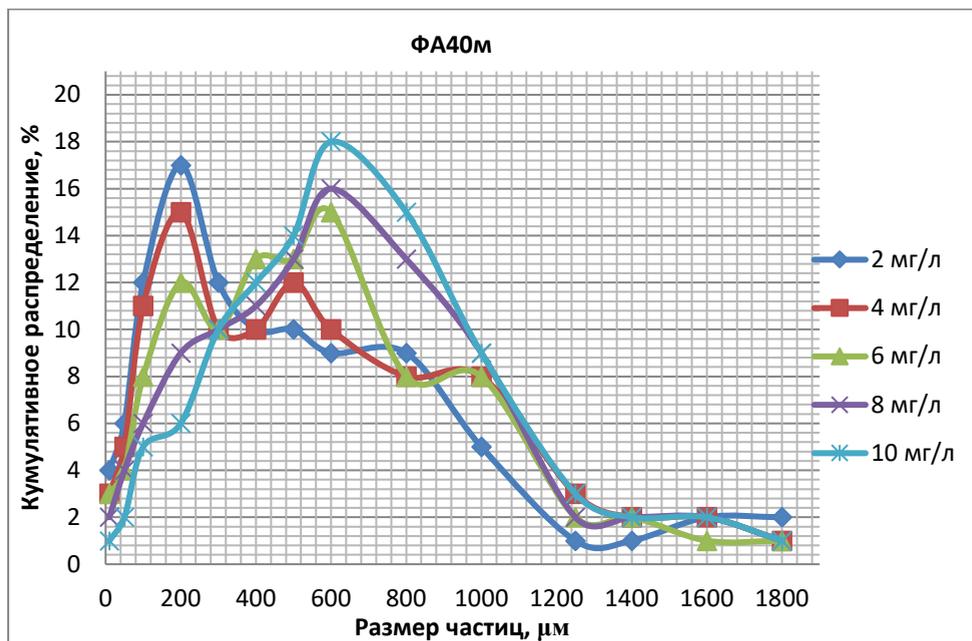


Рисунок 8 – Исследование влияния анионного флокулянта ФА40м на размер образованных флуклов в оборотных растворах

частиц размерами 200 μm и значительного увеличения крупных флокул в интервале 400-800 μm с максимальным количеством частиц 500 микрон. Количество флокул с размером 1300-1800 μm растет незначительно.

При увеличении концентрации флокулянта ФА40м до 6мг/л наблюдается отчетливое качественное изменение действия флокулянта, которое отражается в смещении положения максимально встречающихся размеров флокул с области 200 μm в область 600 μm . Из характера кривой в рисунке следует, что, несмотря на наличие двух максимумов, в обработанном флокулянтом оборотном растворе преобладают частицы с размером 400-1000 μm , при этом форма кривой распределения частиц в области крупных флокул (более 1300 μm) почти не изменяется.

В случае дальнейшего увеличения концентрации флокулянта ФА40м до 8 мг/л, кривая распределения частиц имеет также экстремальный вид с одним максимумом, но уже окончательным переходом в область преобладающих частиц размером 400-1000 μm с максимумом при 600 μm . Следует отметить, что концентрация крупных флокул с размером более 1300 μm почти остается на уровне, который наблюдался в предыдущих экспериментах.

Описанный выше характер изменения кривой распределения частиц в оборотном растворе аналогично повторяется при повышении количества добавляемого флокулянта ФА40м до 10 мг/л, но с одним значительным отличием: концентрация крупных частиц увеличивается, при этом количество частиц с максимальным размером 600 μm - самый высокий по сравнению с результатами остальных экспериментов.

Исходя из представленных данных, можно заключить, что в случае обработки оборотных растворов анионным флокулянтом ФА40м, во всех его концентрациях взвешенные частицы раствора размером менее 50 μm флокулируются в крупные частицы, где примерно 2/3 часть всех обнаруженных дисперсных частиц имеют размер 400-1000 μm , а примерно 1/4 часть являются более крупными флокулами (1300-1800 μm), при этом с увеличением концентрации флокулянта наблюдается значительный рост эффективности флокуляции.

Из рисунка 9 видно, что в отличие от действия анионного флокулянта ФА40м, при добавлении в оборотный раствор катионного флокулянта ФК10 с распределение флокул по размерам проходит со смещением областей преимущественно образуемых флокул в сторону более крупных частиц или сужением интервалов их размеров. Так, максимум при 200 μm в области мелких частиц сдвигается в сторону выше 200 μm , область преобладающих частиц с максимумом при 600 μm уменьшается с 400-1000 μm до пределов 600-800 μm . Концентрация крупных флокул, в случае с ФК10с, составляет уже не 1300-1800 μm , а 1400-1800 μm .

Таким образом, в случае обработки оборотных растворов катионным флокулянтом ФК10с, взвешенные частицы раствора размером менее 50 μm также флокулируются в крупные частицы, при этом концентрация крупных частиц и количество частиц с максимальным размером примерно 600 μm почти сопоставимы с результатами эксперимента с флокулянтом ФА40м.

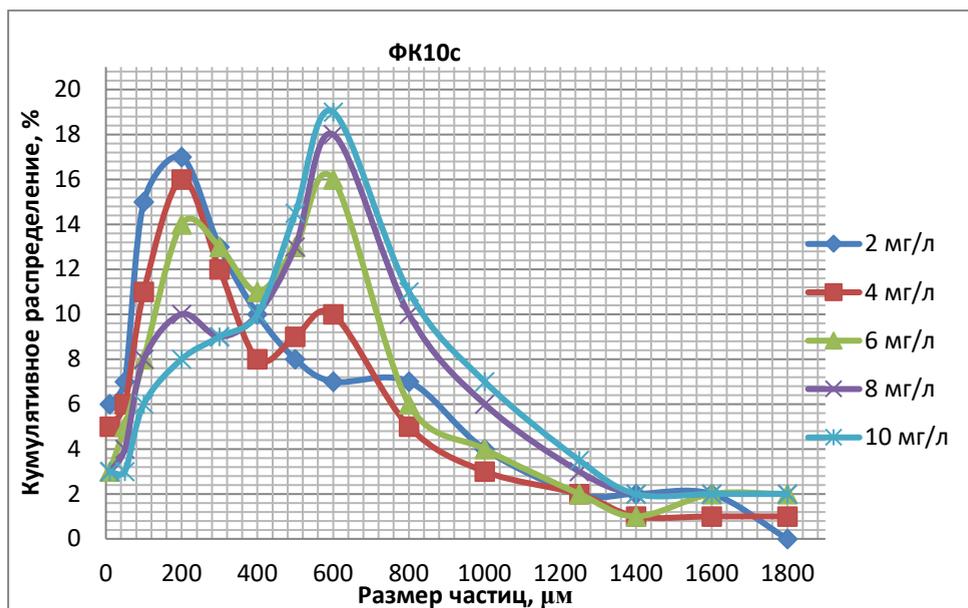


Рисунок 9 – Исследование влияния катионного флокулянта ФК10с на размер образованных флюккул в оборотных растворах

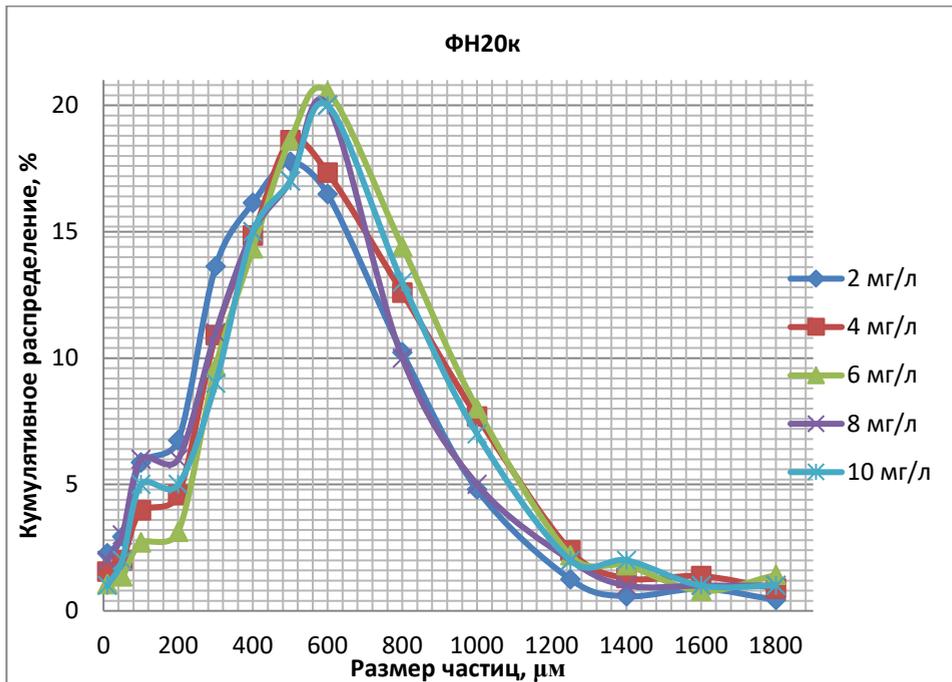


Рисунок 10 – Исследование влияния концентрации флокулянта ФН20к на размер образованных флюккул в оборотных растворах

В рисунке 10 представлены кривые распределения частиц в объеме оборотных растворов при добавлении неионогенного флокулянта ФН20к. Анализ данных рисунка показывает, что кривые распределения частиц отличаются наличием одного максимума при 600 мкм, при этом частицы размером в интервале 50–1800 мкм распределены во всем объеме обработанного флокулянта оборотного раствора почти равномерно. Об этом свидетельствует наблюдаемая зависимость размеров частиц от добавляемой дозы флокулянта.

Установлено, что по сравнению с анионными и катионными флокулянтами, размеры флокул, образуемые неионогенным флокулянтами ФН20к, не имеют сильной зависимости от дозы флокулянта. В связи с чем, преимущество флокулянта ФН20к от остальных будет проявлено при расходовании флокулянта и экономии финансовых средств.

Заключение. Изучение эффективности катионных, анионных и нейтральных полиакриламидных флокулянтов при очистке оборотного раствора от различных типов загрязняющих веществ выявили коллоидно-химические закономерности их взаимодействия компонентов дисперсной фазы оборотного раствора. Установлено, что флокулянты анионного типа образуют с взвешенными и коллоидными частицами оборотного раствора флокулы со средним размером частиц 200–1800 мкм с максимумом при 600 мкм, вне зависимости от марки флокулянта. Показано также, что катионные типы рассмотренных флокулянтов не образуют с загрязняющими компонентами видимых флокул, а нейтральные флокулянты образуют мелкие флокулы (100 мкм) и незначительно (примерно на 5 %) снижают концентрацию компонентов твердой фазы (причем, при высокой дозе флокулянта). Установлено, что с повышением дозы флокулянта (2, 4, 6, 8 и 10 мг/л) степень удаления загрязняющих компонентов дисперсной фазы увеличивается поразному в зависимости от вида элемента и природы рассмотренного флокулянта. Показано, что наибольшее снижение концентрации кремния (35%), алюминия (34%) и других металлов наблюдается при добавлении флокулянта анионного типа, при этом выявлено, что они эффективны при их высоких концентрациях, тогда как флокулянты катионного типа действуют линейно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кемельбаева А.С., Дуйсебаев Б.О., Сайкиева С.Х., Алыбаев Ж.А. Метод очистки урансодержащих растворов от кремниевой кислоты // Известия НАН РК. Серия Химическая. – 2010. – № 5. – С. 65–68.
- [2] Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. – М.: Недра, 1983. – 288 с.
- [3] Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с.
- [4] Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. – Киев: Наук. думка, 1986. – 204 с.
- [5] Полиакриламид / Под ред. В.Ф.Куренкова. – М.: Химия, 1997. – 192 с.

[6] Rulyov N.N., Korolyov B.Y., Kovalchuk N.M. Ultra-flocculation of quartz suspension: effects of shear rate, dispersity and solids concentration // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2009. – Vol. 118, No. 3. – P. 175-181.

[7] Rulyov N.N., Laskowski J.S., Concha F. The use of ultra-flocculation in optimization of the experimental flocculation procedures Physicochem // Probl. Miner. Proc. – 2011. – Vol. 46. – P. 5-16.

REFERENCES

[1] Kemel'bayeva A.S., Duysebayev B.O., Saykiyeva S.KH., Alybayev ZH.A. Metod ochistki uransoderzhashchikh rastvorov ot kremniyevoy kisloty // Izvestiya NAN RK. Seriya Khimicheskaya. 2010. No 5. P. 65-68.

[2] Nebera V.P. Flokulyatsiya mineral'nykh suspenziy. M.: Nedra, 1983. 288 p.

[3] Veytser Yu.I., Mints D.M. Vysokomolekulyarnyye flokulyanty v protsessakh ochistki prirodnykh i stochnykh vod. M.: Stroyizdat, 1984. 202 p.

[4] Baran A.A. Polimersoderzhashchiye dispersnyye sistemy. Kiyev: Nauk. dumka, 1986. 204 p.

[5] Poliakrilamid / Pod red. V.F.Kurenkova. M.: Khimiya, 1997. 192 p.

[6] Rulyov N.N., Korolyov B.Y., Kovalchuk N.M. Ultra-flocculation of quartz suspension: effects of shear rate, dispersity and solids concentration // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2009. Vol. 118, No. 3. P. 175-181.

[7] Rulyov N.N., Laskowski J.S., Concha F. The use of ultra-flocculation in optimization of the experimental flocculation procedures Physicochem // Probl. Miner. Proc. 2011. Vol. 46. P. 5-16.

Түйін

*К. А. Кадирбеков, А. Д. Алтынбек, А. К. Кадирбеков, А. Ж. Прназарова,
А. Ж. Абыров, А. А. Рыспаева, К. Т. Тилеуханова, Р. Н. Ажигулова*

УРАН РУДНИГІНІҢ ҚЫШҚЫЛДЫ ҚАЙТАРМА ЕРІТІНДІЛЕРІН ИОНИТТИ ЛАСТАУШЫ ҚОСПАЛАРДАН АКРИЛОАМИД НЕГІЗІНДЕГІ ФЛОКУЛЯНТТАРДЫ ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП ТАЗАРТУ

Катионды, анионды және бейтарап полиакриламидті флокулянттарды қолдана отырып, айналымды ерітінділерді әртүрлі ластаушы заттардан тазарту процесі, дисперсті фазаның компоненттерінің флокулянтты ерітінділермен әрекеттесуінің коллоидтық химиялық заңдылықтары зерттелді. Аниондық типтегі флокулянттар флокулянттың түріне қарамай бөлшектердің орташа мөлшері 200-1800 мкм, максимум 600 мкм болатын флокулялы ерітіндінің суспензияланған және коллоидты бөлшектерін құрайтындығы көрсетілді. Кремний (35%) және алюминий (34%) концентрациясының едәуір төмендеуі анионды флокулянттар қосылған кезде байқалды.

Түйін сөздер: қайтарма ерітінді, дисперстік заттар, кремний, флокулянт, полиакрилоамид, тазалау.

Summary

*K. A. Kadirbekov, A. D. Altynbek, A. K. Kadirbekov, A. Zh. Prnazarova,
A. Zh. Abyurov, A. A. Ryspaeva, K. T. Tileukhanova, R. N. Azhigulova*

PURIFICATION OF ACID REVERSE SOLUTION OF URANIUM MINING FROM POISONING IONITE IMPURITIES USING FLOCCULANTS BASED ON POLYACRYLAMIDE

The process of cleaning the circulating solution from various types of pollutants using cationic, anionic and neutral polyacrylamide flocculants, the colloid-chemical laws of the interaction of dispersed phase components with flocculant solutions were studied. It was shown that anionic type flocculants form suspended and colloidal particles of a circulating solution of flocs with an average particle size of 200-1800 μm with a maximum at 600 μm , regardless of the type of flocculant. It was shown that the largest decrease in the concentration of silicon (35%) and aluminum (34%) is observed with the addition of anionic flocculants.

Keywords: working solution, dispersed substances, silicon, flocculant, poliacrylamide, cleaning.

B. T. UTELBAYEB¹, E. N. SULEIMENOV², A. B. UTELBAYEBA³

¹Bekturov Institute of Chemical Sciences. Almaty, Republic of Kazakhstan,

²Kazakhstan-British Technical University, Almaty, Republic of Kazakhstan,

³South-Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent, Republic of Kazakhstan

"ELECTROMAGNETIC MATTER" IN ATOMIC MOLECULAR STRUCTURE OF SUBSTANCES

Abstract. The magnitude of the charge potential characterizes by electric field strength (E), and they interact through the "magnetic matter" characterized by intensity of magnetic field (H). The magnetic phenomenon of substances are not derived or converted of electricity into magnet, it is manifested from the composition of the charges as its component in the form of a "magnetic matter" at the energetic process, i.e. at the interaction of charges and their movements.

In turn, the electroneutrality of atomic-molecular structures implies that the physical quantities that characterize charges are manifested in the presence of another charge or when their stationary state is violated. The appearance of the electromagnetic field of the conductor during the flow of electric current, current displacement, electromagnetic radiation, etc. allow us to believe that in the atomic and molecular structure of substances there is a certain "material substance" that creates an electric field under the action of EMF, which is called "electromagnetic matter". The identity of the nature of elementary energy carriers manifested in the form of heat, light, electricity, etc., the mass of "electromagnetic matter" is calculated.

Keywords. substance, atom, electron, nucleus, magnet, charge, field, "electromagnetic matter".

Introduction. According to the modern concepts of the matter consisting of chemical elements, i.e., interconnected atoms - electroneutral particles include a positively charged nucleus and negatively charged electrons [1-6]. And by the interaction of charged particles, we know the theory of short-range action - which is carried out through some intermediate link, and the theory of long-range action where the interaction can be transmitted instantly over arbitrarily long distances. Later, James Maxwell [7] established that any interaction between charged bodies does not occur instantly, but over a certain period of time. This was confirmed by Faraday's experiments [8], where charges are surrounded by an electric field through which the interaction is carried out. In other words, the works of Faraday and Maxwell indicated that there are still some carriers of interaction and charges interact with each other through their fields. In other words, each charged particle creates an electric field in the surrounding space, which is abstractly described by the lines of attraction and repulsion. Thus, an electrostatic field occurs around any stationary charge, which does not change its properties over time. This field will act on any other electric charge, and the field of the other charge will also act on the first charge. At the same time, an electric current is an ordered movement of electric charges that create a magnetic field around themselves. These fields are

described using force lines that can graphically represent not only the direction, but also the strength of the electric and magnetic fields at a given point. However, the nature of the lines of force of electric and magnetic fields, their density still remains undiscovered. And this article is devoted to elucidating these problems based on the energy manifestations of electric current, where charged particles participate in real processes.

DISCUSSION

It is known that scientific achievements in the field of atomic and molecular structure of substances revealed the phenomena with unusual properties of micro objects, which are reflected in the properties of macroscopic formations of substances [1-6]. And any substance consists of alternating opposite charged nuclei and electrons, which are generally electroneutral. In an electric current, electrons are taken by moving charges, and the core remains stationary preserving the structure of this conductor. According to scientific terminology, electric charge is a characteristic of particles and bodies that determines their interaction with the electromagnetic field. It is known, that J. Maxwell proposed the theory of the electromagnetic field, according to which the electric and magnetic fields exist as interconnected components of a single whole – the electromagnetic field. It followed that any changes in the electromagnetic field must generate electromagnetic waves propagating at a finite speed that depends on the dielectric and magnetic permeability of the medium. For a vacuum, the theoretical value of this velocity was close to the experimental measurements of the speed of light obtained at that time, which allowed Maxwell to suggest (later confirmed) that light is one of the manifestations of electromagnetic waves. In 1887, the German physicist G. Hertz [9] set up an experiment that fully confirmed Maxwell's theoretical conclusions. However, abstractly accepting the electromagnetic field, the change of which generates an electromagnetic wave, where the wave is the trajectory of "some matter" and thus the nature of the electromagnetic field itself remains open. According to the definition of scientific literature, an electromagnetic field is a force field formed around an electric current, equivalent to electric and magnetic fields. At the same time, the issue of the flow of electric current through the conductor is still debatable. According to generally accepted concepts, the movement of electrons causes the flow of electric current and the carriers of electricity in metals are electrons under the influence of an electric field [10]. However, recently it has become clear that the speed of the electron during the flow of an electric current is very different from the speed of the electric field. Hence, if the carrier of electricity is electrons (metals), then what is their role in creating an electric field. In practice, an electric field propagating at the speed of light appears along the entire length of the conductor. In turn, the speed of propagation of the electric field in a conductor depends on its dielectric (ϵ) and magnetic (μ) permeability, and in ($\epsilon \mu$) $1/2$ is less than in a vacuum. For example, for a copper conductor, the

permittivity (ϵ) is 978, and the magnetic permeability (μ) is 0.999 and the propagation speed of the electric field (v) is equal to:

$$v = C/(\epsilon\mu)^{1/2} = 3 \cdot 10^8 / (978 \cdot 0,999)^{1/2} = 3 \cdot 10^8 / 31,26 = 0,959 \cdot 10^7 \text{ m/s.}$$

The calculated speed is about $0.959 \cdot 10^7$ m/s compared to the speed of the electron in the interval $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ m/s differs by 11 – 12 orders of magnitude, and, therefore, electrons at this speed cannot create an electric field[11]. In [12], the process of passing an electric current is explained by the formation of a magnetic field and the formation of a rigid complex with an electron. It is considered that when a voltage is applied, the electric field propagates at the speed of light and interacts with conduction electrons, where the movement of electrons excites the magnetic field. An electron and a magnetic field form a single rigid complex that carries an electric current at the speed of light. However, the electron moves at a speed of less than 0.1 mm per second and it follows that this assumption is not real.

In [13], it is stated that the electric current is carried along the wire by electromagnetic waves, and not by the movement of electrons. As we noted above, waves are the trajectory of a material substance, and the material nature of the wave components of the electromagnetic field components remain undiscovered. The authors also neglect the role of electrons as one of the main participants in the transmission of electrical energy.

Unambiguously, the transmission of electricity is carried out through a conductor, which consists of a nucleus of electrons and elementary particles. Therefore, under the influence of an external driving force, the direct participants in the creation of an electromagnetic field and the flow of an electric current, in addition to the electron, must be other participants in the atomic structure. This means that in the atomic-molecular structure of the conductor there is a certain "material substance" that creates an electric field under the action of the EMF source. At the same time, the appearance of a magnetic field in the conductor during the passage of electricity means that the "material substance" must have an electromagnetic nature.

In this regard, the nature of this elementary matter was of interest, and based on the analysis of scientific literature on the atomic and molecular structure of substances, it was found out:

- the presence of magnetic moments in the electrons and nuclei, the main components of the atomic structure;
- formation of magnetic and electric fields of the conductor during the flow of an electric current (moving charge);
- substances are characterized by dielectric (ϵ) and magnetic (μ) permeability describing their electrical and magnetic properties ;
- attraction (repulsion) of metal objects to a magnet;
- attraction and formation of associations of electron-neutral atoms with each other;
- coexistence of opposite charges without annihilation, etc.

According to these data, it can be concluded that the basic structure of substances consists of electrons and nucleons, so the presence of magnetic matter in these particles must be an axiom, i.e., each elementary charge includes electric and magnetic components. In addition to the charge, the particles have a moment of momentum, which is called spin [13]. According to these authors spin is not caused by the rotation of the particle around the axis, because such an explanation would have to assume the presence of a linear rotation speed greater than the speed of light, which is impossible. Therefore, spin is considered as an internal property of the particle and it is associated with the presence of magnetic properties of the particle namely the presence of a magnetic moment, which also cannot be explained by the movement of the charge and is considered as the original property of the particle [13]. Note that in classical electrodynamics, the magnetic moment can only be the result of the movement of charges along closed trajectories.

According to the Ampere's hypothesis [14] elementary electric currents responsible for magnetic properties circulate inside the molecules composing the substance. At the same time, if these currents are located chaotically in relation to each other, their action is mutually compensated, and no magnetic properties are detected. In the magnetized state, the elementary currents in the body are oriented in a strictly defined way, so that their actions add up. And according to modern scientific literature the magnetic interaction is not caused by special magnetic charges, similar to electric charges, but by the movement of electric charges - a current. Based on the basic property of matter, which is characterized by mass, expressing the measure of inertia and energy – the measure of its movement. It is well known that an electrostatic field occurs around any stationary charge, which does not change its properties over time. This "field" will act on any other electric charge, which will also act on the first charge. According to Coulomb's law, opposite charges interact with "electric lines of force", but the nature of these forces is not revealed. In addition, the "force lines" of opposite charges must be annihilated when they come into contact, which in reality does not happen. We believe that the interaction of charges refers to energy processes where there is an energy manifestation. So the interaction of charges is carried out by "some matter" such as "magnetic components" of charges, which implements attraction (repulsion). Hence, the force fields between the charges represent "magnetic matter".

Thus, charges represent a form of matter consisting of electric and magnetic components, where the magnitude of the charges characterizes the electric field intensity (E), and their interaction through "magnetic matter" is characterized by the intensity of the magnetic field (H). Magnetic phenomena of substances are not derivatives or transformation of electricity into magnetic, but represent the "magnetic matter" of charges manifested in energy processes, i.e., when charges interact and their movements.

The named physical quantities characteristic of charges are shown in the presence of another charge. The electroneutrality of atoms, the appearance of the electromagnetic field of the conductor when an electric current flows, the current displacement allow us to believe that a certain "material substance" that creates an

electric field under the action of an EMF source is "electromagnetic matter". We believe that it is formed as a result of the interaction between elementary positive and negative charges and represents an "electric dipole" (the charges of the poles "+" and "-") with "magnetic matter" (the North and South poles of the magnet) performing the interaction. These "electromagnetic matter" under the influence of external voltage creates an electromagnetic field and moves free electrons along the conductor creating an electric current [15]. Therefore, the electromagnetic field is created not by the movement of electrons, but by "electromagnetic matter".

For "electromagnetic matter" taking into account the dipole structure, the value of the charge of the poles is assumed to be equal to the charge of the electron (4.8×10^{-10} CGS of charging units or 1.6×10^{-19} culon). The interaction of charges is carried out by means of "magnetic matter". For micro-objects near the boundary of the Planck value, their characteristics are complicated by the lack of direct instrumental measurements and it is difficult to determine the structure and shape of the elementary "material substance". And in the scientific literature, this concept is presented in different ways: in the form of "particle-free form" [16], "particle-field dualism of Matter" [17], "particle-wave dualism" [18], "electromagnetic particle" [19-22], "electromagnetic wave" [8], etc. According to the work of M. Faraday in [7], it is stated that regardless of the thermal, light, chemical, physiological, magnetic or mechanical energy source, all of them can manifest as the same electricity. This thesis means that the nature of elementary energy carriers is identical. For example, in the case of alternating current, a change in voltage causes the shape of "electromagnetic matter" to change and make ripples. In turn, when the electron moves in relation to the nucleus, the interaction changes, which is manifested in the form of the release of the "magnetic component" of charges. The released "magnetic component" pushes out the pulsating "electromagnetic matter", which, depending on their nature of movement, are released in the form of heat, light, electromagnetic waves, and other energy manifestations. And the place of isolated "electromagnetic matter" is filled by an external source of "electromagnetic matter" according to the relay mechanism. At the same time, practice shows that the structure of the "chemical individual" of the conductor does not change at alternating current, and the value of the self-induction EMF (ind) is expressed by a known equality [12]:

$$\varepsilon_{ind} = -L \, dI / dt$$

where, L is the inductance of the circuit or the self-induction coefficient, the value of which depends on the geometric properties of the circuit and on the nature of the system's magnetic components; dI / dt is an infinitesimal change in the current strength over time. The movement of charges takes the work defined by the product of IU per unit of time and the Ohm's law at each moment of time has a value:

$$R = \varepsilon_{out} + \varepsilon_{ind} = \varepsilon_{out} - L \, dI / dt.$$

Therefore, the participants of the electric current are elementary "electromagnetic matter" in the atomic-molecular structure of the "chemical individual", which

creates an electromagnetic field under the influence of an EMF source and induces the movement of electrons along the conductor.

The electron is shifted from a stationary position until the external potential difference created by "electromagnetic matter" is reached by performing electrical work creating an alternating current in the system. The relationship between the work of external forces, Joule heat and inductance of the circuit in the conductor is reflected in accordance with the law of conservation of energy in the form [12]:

$$P - Q = d/dt [1/2LI^2]$$

where P is the work of external forces, Q is the Joule heat, L is the inductance of the circuit or the self-induction coefficient, the value of which depends on the geometric properties of the circuit and the nature of the system's magnetic components, I is the current strength. The integral of $d/dt [1/2LI^2]$ equal to $1/2LI^2$ expresses the magnetic energy of the system, which is inextricably linked to the existence of a magnetic field in it. According to this view, the change in the magnetic energy of the current system is associated not only with the work of external forces and the release of Joule heat, but also with the work of the field spent when moving the conductors under the action of an ampere force. The law of conservation of energy requires the following equality:

$$dW_m = -A - (Q - P).$$

Here dW_m is an infinitesimal change in the magnetic energy of the system, and is a mechanical work.

Electromagnetic energy is distributed in space with a density of

$$W = 1/8\pi (\epsilon E^2 + \mu H^2).$$

It is also noted here that in fast-changing fields, the question of converting magnetic energy into electrical energy and Vice versa loses its physical meaning. At the same time, it is necessary to consider any energy transformations that occur in the electromagnetic field, attracting the amount of electromagnetic energy as a whole to the energy balance. At the same time, the Poynting vector characterizes the flow of electromagnetic energy, which takes into account the following fundamental circumstance in the equations: the change in electromagnetic energy inside a volume is accompanied by the outflow or flow into this volume of an equivalent amount of energy carried by "electromagnetic matter". Similarly, when performing work (chemical, biological, electrochemical, etc.), it is characteristic to move (redistribute) electrons and elementary particles with the same energy manifestations. In all these changes, the number of electrons involved in the process before and after remains constant and only redistributes them between the structural elements of "chemical individuals" [23], and the elementary particles representing their energy movements are scattered in the environment forming combinations with their components. For example, ordinary light rays received by "electromagnetic waves" and thermal energy are a stream of "electromagnetic matter". The elementary particle - heat carrier "theplotron" proved by us in [15,19-22,24-27], is a type

of "electromagnetic matter". In [24,25] based on the thermodynamic and quantum – mechanical representations we have proposed the hypothesis about carriers of heat – "theplotrons". The elementary heat carrier is called by us - "theplotron" - due to the lack of strict conclusions and terms in the scientific literature that characterize the process of heat transfer at the level of "elementary particles". For the combustion of hydrogen using thermodynamic data and using the formulas of quantum physics, the mass of the heatron was calculated ($2,435 \cdot 10^{-36}$ - $5,280 \cdot 10^{-36}$ kg). Similarly, using the pressure of light as a type of electromagnetic radiation, experimentally detected and measured by the Russian physicist P. N. Lebedev, the mass of the photon was calculated. The pressure of a photon, like any material object that characterizes the energy ε and moves at the speed of light, has a momentum $p = \varepsilon / c$. This formula allows us to determine the mass of a photon as a kind of "electromagnetic matter", where, according to spectroscopic optical data for visible light, the value of its frequency varies from $33.31 \cdot 10^{14}$ to $7.81 \cdot 10^{14}$ Hz. It is known from the Planck equation that $\varepsilon = h\nu$, and the momentum of a material particle is equal to the product of its mass (m) and velocity (v):

$$p = mv$$

When the particle speed is equal to the speed of light, the photon momentum formula is written as (Compton effect):

$$p = mc$$

In these cases equality is true:

$$mc = h\nu/c \text{ (i.e. } mc^2 = h\nu)$$

From here:

$$m = h\nu/c^2$$

Substituting numeric values into the formula gives the mass of the photon at the corresponding frequencies:

$$m = 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3.31 \cdot 10^{14} / (3 \cdot 10^8)^2 = 2.43 \cdot 10^{-36} \text{ kg}$$

$$m = 6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 7.81 \cdot 10^{14} / (3 \cdot 10^8)^2 = 5.43 \cdot 10^{-36} \text{ kg}$$

These numbers $2.43 \cdot 10^{-36}$ kg and $5.43 \cdot 10^{-36}$ kg are close to the mass of "theplotron" $5.28 \cdot 10^{-36}$ kg, which was calculated by us in the thermodynamic data for the combustion of hydrogen and exactly matches the calculations.

Conclusion. Based on the nuclear – electronic structure of atoms consisting of charged particles, it is proposed that *the charges represent a form of matter including electric and magnetic components*. The charge values characterize the potential energy expressed by the *electric strength (E)*, and their interaction is carried out by means of "*magnetic matter*" characterized by the *magnetic field strength (H)* (Maxwell's equation).

Magnetic phenomena of substances *are not derivatives or transformation of electricity into magnetic*, but components of charges that appear in energy pro-

cesses in the form of "*magnetic matter*", i.e., when charges interact and their movement. The interaction of elementary positive and negative charges formed by "*electromagnetic matter*" representing the "electric dipole" (polar charges "+" and "-") with the "*magnetic matter*" engaged in the interaction of charges in the atomic structure of substances.

The force fields between the charges represent "magnetic matter", and the electromagnetic field is formed by "electromagnetic matter" under the action of an external force. Depending on the nature of the process, "*electromagnetic matter*" is released from the system in the form of heat (a set of "theplotrons"), light (a stream of photons), electromagnetic waves ("electromagnetic matter"), and other energy manifestations.

REFERENCES

- [1] Bader R. Atoms in molecules. Quantum theory. M.: Mir, 2001. 532 p.
- [2] Elyashevich, M.A. Atomic and molecular spectroscopy. M.: Nauka, 1962. 892 p.
- [3] Available:[http://www.books.google.com/General Chemistry Linus Pauling](http://www.books.google.com/General-Chemistry-Linus-Pauling) Google Books
- [4] Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A., Zhanabai. Role of Atomic-Molecular Formation in Chemistry. eBook. Theory and Applications of Chemistry 2019. Vol. 1. Chapter 7. P. 88.
- [5] Tatevsky V.M. Atoms in molecules and quantum mechanical interpretation of concepts of the classical theory of chemical structure. // Vest. Mosk. University. Ser. 2. Chemistry. 1999. Vol. 40. No. 2. P. 75.
- [6] Electromagnetic field. The Theory Of Maxwell - Ency.info. > 455-elektromagnitnoe-pole-teoriya-maksvella
- [7] Faraday M. Experimental research on electricity. Vol. 1. M.: Publishing house Of the Academy of Sciences of the USSR, 1947. 848 p.
- [8] Experiments Of G. Hertz. Electromagnetic vibrations interneturok.ru ... belektromagnitnye...i-volny...gerts...
- [9] Kovalev N.F., Miller M.A. Electric current // Physical encyclopedia / GL. ed. a.m. Prokhorov. M.: Bolshaya Rossiyskaya enciklopediya, 1998. Vol. 5. P. 515. 760 p. ISBN 5-85270-101-7.
- [10] Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A. Atomic- Molecular Structure of Substance and Energy Manifestations // Global Journal of Science Frontier Research A: Physics and Space Science. 2020 Vol. 20. Issue 1. P 1-6.
- [11] Electronic resource. v.drjukov@gmail.com
- [12] Electronic resource. ENERGY TRANSFORMATION IN the ELECTROMAGNETIC FIELD portal.tpu.ru "SHARED...PNB/learning...TRANSFORMATIONS. pdf
- [13] Electronic resource. Microscopic carriers of electric charges. webpoliteh.ru "1-mikroskopicheskie...zaryadov / copy
- [14] Electronic resource. Magnetic field. Ampere's Hypothesis. cyberpedia.su 5x96d5.html
- [15] Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A.B. Atomic composition and energy manifestation // Nauka i Mir. 2020. No. 3(79).
- [16] Brsuian S.D., Brsuian L.D. The Second form of matter-a new Pro-ether. Electronic resource... econf.rae.ru "article/5001copies
- [17] Sidorenkov V.V. The vector electromagnetic potential is the primary true field of microworld particles. Bauman Moscow state technical University mirznanii.com "a...elektromagnitny-potentsial-eto ... copy
- [18] Tarasov L.V. Fundamentals of quantum mechanics: Textbook. Manual for universities. M.: Higher school, 1978. 287 p.
- [19] Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A.B. Temperature and Elementary Carriers of Heat. eBook. Theory and Applications of Physical Science. 2019. Vol. 1. Chapter 8. P. 141.

[20] Utebayev B.T., Suleimenov E.N., Utebayeva A.B. Elementary Particles and Electromagnetic Radiation // IJRSR. 2019. Vol. 10, Issue 7.

[21] Utebayev B.T., Suleimenov E.N., Utebayeva A.B. Nature of Elementary Energy Carriers.//Physical Chemistry:An Indian Journal. Vol.14, Iss. 1, 2019.

[22] Утелбаев Б.Т., Сулейменов Э.Н., Утелбаева А.Б. // Наука и Мир. 2015. № 2 (18). Т. I. С. 39-44.

[23] Utebayev B.T., Suleimenov E.N., Utebayeva A., Zhanabai. Role of Atomic-Molecular Formation in Chemistry. eBook. Theory and Applications of Chemistry. 2019. Vol. 1. Chapter 7. P. 88.

[24] Utebayev B.T., Suleimenov E.N., Utebayeva A.B. (2019) Hypothesis: Heat Transfer and Elementary Carriers of Heat Energy. Curr Res Bioorg Org Chem 3: 122. DOI: 10.29011/2639-4685.100022

[25] Utebayev B.T., Suleimenov E.N. Utebaeva, A.B. The Hypothesis about Heat Transfer and Nature of its Carrier // PONTE. Florence, Italy, International Scientific Researches Journal. Feb. 2016. Vol. 72, No. 2. P. 18-25.

[26] Utebayev B.T., Suleimenov E.N., Utebayeva. Temperature and Elementary Carriers of Heat eBook. Theory and Applications of Physical Science. 2019. Vol. 1. Chapter 8. P. 141.

[27] Utebayev B.T., Suleimenov E.N., Utebayeva A.B. Mechanisms of Energy Transmission and Energetic manifestations. International Conference "Scientific Research of the SCO countries SYNERGY and INTEGRATION. China, Haidion, Beijing, PRC, September, 2019.

Резюме

Б. Т. Утелбаев, Э. Н. Сулейменов, А. Б. Утелбаева

ЗАТТАРДЫҢ АТОМДЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫНДАҒЫ «ЭЛЕКТРОМАГНИТТІ МАТЕРИЯ»

Табиғаттағы орын алатын үдерістер мен ғылыми тұрғыдағы мәліметтерге сүйене отырылып, микро макроскопиялық бірліктегі материялық дүниеліктер арасындағы энергетикалық құбылыстар негізінде заттардың атомды молекулалық құрырылымында элементар құраушы дүниеліктердің бар екендігі талданылады. Атомдардың оң зарядты ядродан және теріс зарядты электрондардан тұратыны негізінде зарядтардың электрлік және магниттік компоненттерден құралатын материя түрі екендігі ұсынылады. Заряд шамалары олардың электрлік кернеулігі (E), ал олардың өзара әрекеттесуі магниттік материя арқылы жүзеге асатын магнит өрісінің кернеулігі (H) арқылы сипатталады. Магниттік құбылыс электр тогының туындысы немесе оның магнитке айналуы нәтижесінде емес, ол сол зарядтардың бойында болатын табиғи материалды дүниелік және зарядтар қозғалысы немесе өзге үдеріс нәтижесінде көрініс береді. Зарядтарды сипаттайтын физикалық шамалар олардың стационарлы күйінен ауытқуынан орын алады. Сыртқы электр қозғаушы күш әсерінен электр тогының өтуінен өткізгіштерде электромагниттік өрістің туындауы олардың атомды молекулалық деңгейінде нақты бір элементар«электромагнитті материяның» бар екендігін тұжырымдалынды. Жылу, жарық және өзге түрдегі энергия тасымалдаушы элементар бөлшектердің табиғатының бір екендігі ескеріле отырылып «электромагнитті материя» массасы есептелінді.

Түйін сөздер: зат, атом, электрон, ядро, магнит, заряд, өріс, «электромагнитті материя».

Резюме

Б. Т. Утелбаев, Э. Н. Сулейменов, А. Б. Утелбаева

**«ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ МАТЕРИЯ»
В АТОМАРНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ ВЕЩЕСТВ**

В статье на основе реальных процессов и энергетических проявлений, происходящих между материальными объектами, учитывая микро-макроскопического единства веществ и по имеющимся данным, обсуждены некоторые элементарные составляющие атомно – молекулярного строения веществ. Основываясь на ядерно-электронной структуре атомов, состоящих из заряженных частиц, предложено, что **заряды представляют форму материи, включающей электрическую и магнитную компоненты**. Величины зарядов характеризуют потенциальную электрическую энергию, выражаемую **напряженностью (E)**, а их взаимодействие осуществляется посредством *«магнитной материи»* характеризуемой **напряженностью магнитного поля (H)**. Магнитные явления веществ не являются производными, а составляющими зарядов, проявляющихся при энергетических процессах в виде **«магнитной материи»**, т.е. при взаимодействии зарядов и их движения. В свою очередь, из электронейтральности атомно-молекулярных структур вытекает, что *физические величины, характеризующие заряды, проявляются при наличии другого заряда или при нарушении их стационарного состояния*. Появление электромагнитного поля проводника при протекании электрического тока, ток смещение, электромагнитное излучение и др. позволяют полагать, что в атомарно-молекулярной структуре веществ имеется некая «материальная субстанция», создающая электрическое поле под действием ЭДС источника, которое названо «электромагнитной материей». На основе идентичности природы элементарных переносчиков энергии, проявляющихся в виде теплоты, света, электричества и др. ,рассчитана масса «электромагнитной материи».

Ключевые слова: вещество, атом, электрон, ядро, магнит, заряд, поле, «электромагнитная материя».

Ж. Т. ЕШОВА, Ж. К. КАИРБЕКОВ, А. М. МАНАБАЕВА

Казахский национальный университет им. ал-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ БУРОГО УГЛЯ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация. Приведены результаты исследования процесса превращения бурого угля Кияктинского месторождения при температурах кипения растворителей, в средах, содержащих бензол, толуол, гексан, гептан, хлороформ. Выявлены особенности химического состава экстрактов бурого угля с привлечением ИК-Фурье спектроскопии. В ИК-спектре бензольного экстракта обнаружены алифатические, ароматические, кислородсодержащие, азотистые соединения углеводородов. ИК-спектр толуольного экстракта отличается по интенсивности полос поглощения анализируемых функциональных групп. В ИК-спектрах гексанового и гептанового экстрактов в основном обнаружены полосы поглощения углеводородов парафинового ряда. Таким образом, благодаря наличию в экстрактах бурого угля месторождения «Киякты» таких функциональных групп, как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, аминогруппы, способные активировать или ингибировать различные биологические процессы, бурый уголь может служить сырьем для производства комплексных органоминеральных удобрений, а также может стать основой для разработки эффективных процессов по производству ценной химической продукции.

Ключевые слова: бурый уголь, органические растворители, экстракция, экстракт, ИК-спектр, функциональные группы.

Введение. В будущем в отрасли нефтепереработки и энергетике одно из важнейших направлений – получение из угля жидких топлив и химических продуктов. В целях получения жидких продуктов из угля в проводимых исследованиях определяют его состав и практическую проблему – стремление использовать богатых запасов природного органического сырья. В целях растворения угля можно разделить органические растворители на следующие классы.

Растворители класса А. У таких растворителей низкая температура кипения, к ним относятся ацетон, гексан, спирты, сероуглерод, хлороформ, растворители с замкнутыми цепями (бензол, диоксан, тиофен, толуол, ксилол). К растворителям класса Б относятся ароматические и алифатические соединения с первичными аминогруппами и азот, фенол содержащие гетероциклические соединения, которые обладают средней температурой кипения. *Растворители класса В* – это вещества высокой температурой кипения. К ним относятся антрацен, нафталин, пирен, ретен, тетралин, антраценовое масло. При обработке угля растворителями классов Б и В идет набухание угля, а при использовании растворителями класса А набухание не происходит [1].

Использование новых концепций, а также практических методов имеет большое значение для более эффективного использования угля. В работе [2]

уделено особое внимание новым методам пиролиза: окислению жидкой фазы при низких температурах и экстракции, как средства извлечения из сырья ценных химических веществ, чистых топлив и углеродных материалов.

В работе [3] исследованы бурые угли Лой Ян внутренней Монголии и Юннан гидротермальным методом при 350 °С и 20 МПа в течение 90 минут. Выход экстракта достигал 30% для всех бурых углей, что указывает на то, что гидротермальная экстракция применима для бурых углей с различным содержанием золы и серы. Масс-спектрометрический анализ полученных экстрактов показал, что независимо от исходного состава угля, жидкие продукты характеризуются соединениями со сходным молекулярным составом.

Термическая экстракция с применением ряда органических растворителей позволяет получать беззольные угли, так называемые «гиперугли». Благоприятствует процессу экстракции также наличие в молекуле экстрагента аминогрупп, которые могут разрушать водородные связи в угле [4-6].

При терморастворении углей в первую очередь идут процессы деструкции полимерного угольного вещества с разрывом межмолекулярных связей. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определен качественный и количественный состав индивидуальных представителей класса полициклических ароматических углеводородов в органических экстрактах каменных углей [7-11].

Ранее нами были проведены исследования по экстракционной переработке бурого угля органическими растворителями [12, 13]. В настоящей работе исследован уголь месторождения «Киякты», с целью выявления вещественного состава органической массы угля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьем для исследования выбран уголь Кияктинского месторождения Центрального Казахстана. По качественным показателям уголь относится к гумусовым углям технологической группы ЗБ и имеет следующие характеристики (масс. %): W^{daf} 9,5; A^{daf} 11,1; V^{daf} 41,2; C^{daf} 74,3; H^{daf} 4,7; O^{daf} 19,3; N^{daf} 0,8; S^{daf} 0,9.

Для проведения экспериментов уголь усредняли, измельчали до размера частиц > 200 меш. Пробы угля тщательно хранились с соблюдением мер предосторожности с целью предохранения от окисления, возможных источников загрязнения, которыми могут быть реактивы, атмосфера, пыль.

Экстрагирование угля проводили в экстракторе Сокслета при температуре кипения следующих растворителей: бензол, толуол, гексан, гептан, хлороформ. Продолжительность процесса экстракции составила 6-8 часов.

Регистрацию спектров проводили на ИК-Фурье спектрофотометре модели Spektrum 65 (фирма «Perkin Elmer») в области спектра 4000-450 см⁻¹. В качестве таблетки использовался KBr диаметром 3мм. Соотношение уголь и KBr 1 : 200. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводилось в соответствии с литературным данным [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-Фурье спектр бензольного экстракта представлен на рисунке 1. Широкая интенсивная полоса поглощения со сложным контуром и четко выраженным максимумом при 3447 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями NH-групп слабой интенсивности.

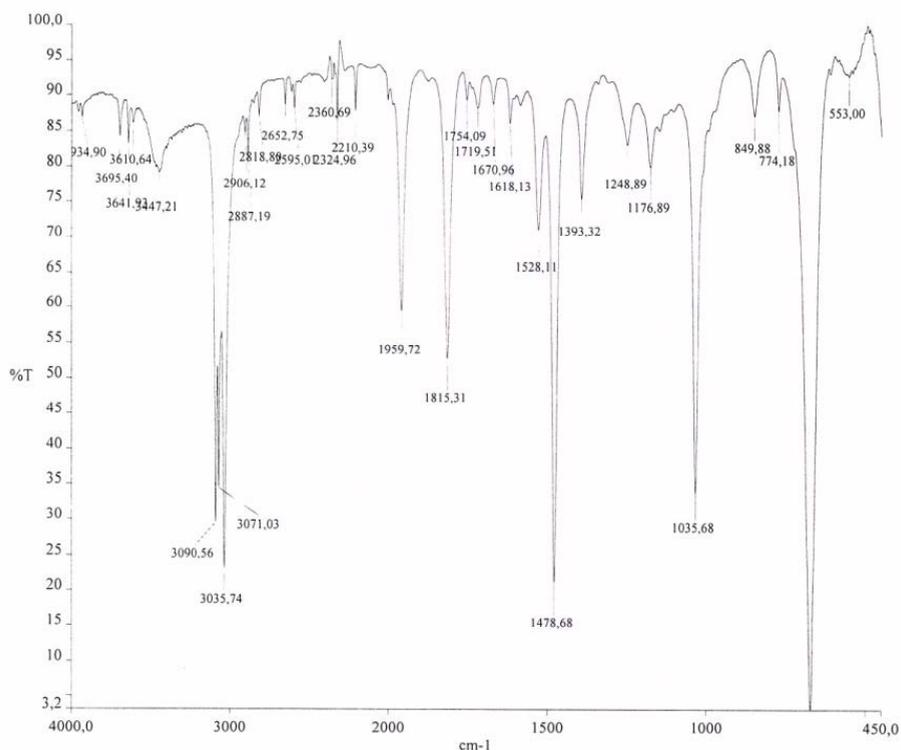


Рисунок 1 – ИК-Фурье спектр бензольного экстракта

Полосы поглощения при $1478, 1393\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям CH -, CH_2 -, CH_3 - группы алкановых и циклоалкановых структур, которые замещены алкильными цепями различной длины, включающими двойные связи. На поглощение в области $1719\text{--}1670, 1810\text{--}1820 (1815)\text{ см}^{-1}$ оказывают влияние валентные колебания карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$, возможно, представленные кетонами, альдегидами, карбоновыми кислотами и их функциональными производными. Полоса поглощения с максимумом при 1176 см^{-1} – деформационные плоскостные колебания связей -OH спиртов и фенолов. Присутствие бензоидных структур $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ определяется наличием полос поглощения при $1618, 3035$ и 3071 см^{-1} . В ароматических соединениях также были обнаружены алкильные заместители (849 и 774 см^{-1}). Полоса поглощения при 1035 см^{-1} характерна первичным спиртам. Алкенам соот-

ветствуют максимумы 3090 и 1754 cm^{-1} . 1528 cm^{-1} – это максимум, характерный амидовым структурам. Полоса поглощения при 2595, 2652 cm^{-1} амины, 2818, 2324, 2210, и 2360 cm^{-1} азотсодержащие, валентные колебания при 3641, 3610 cm^{-1} характеризуют свободные группы OH в спиртах, 1248 эфиры, 553 галоген органические соединения, 2906 и 2887 свободные группы OH в карбоновых кислотах.

ИК-спектр толуольного экстракта бурого угля отличается по интенсивности полос поглощения анализируемых функциональных групп (рисунок 2).

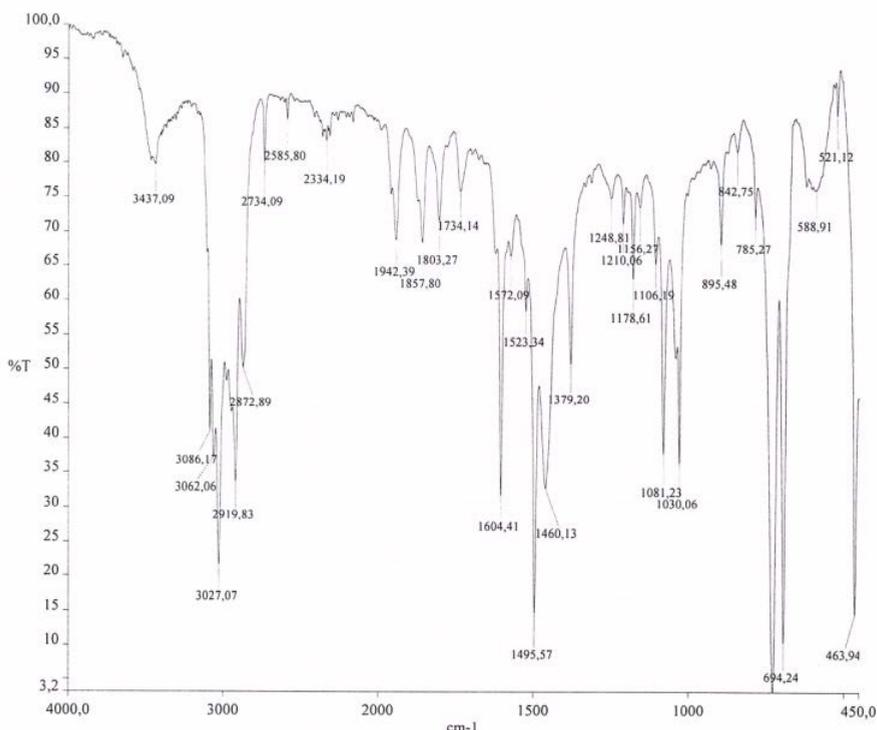


Рисунок 2 – ИК-Фурье спектр толуольного экстракта

Полосы поглощения при 2872, 1460 cm^{-1} вероятнее всего соответствуют метиленовым группам, 1379 cm^{-1} характеризует валентные колебания метиленовых групп с сильной интенсивностью. Интенсивность полос поглощения валентных колебаний метиленовых групп (CH_2) в области 2919, обусловлена антисимметричными (vas CH_2) и симметричными (vs CH_2) валентными колебаниями. Обращает на себя внимание увеличение относительных высот полос поглощения в областях 1650–1500 cm^{-1} (1604, 1523, 1572), что может служить косвенным доказательством преобладания в составе экстракта карбоксильных групп. О присутствии в экстракте аминосоединений в виде аминов, амидов и аминокислот подтверждают полосы поглощения в области

1450–1500 (1495) и 900–650 cm^{-1} (785), что свидетельствует об увеличении в составе органического вещества экстракта азотсодержащих веществ. Полосы, проявляющиеся в длинноволновой области спектра, при 1156, 1030, 895 cm^{-1} характеризуют колебания фрагментов ароматического ядра. Полосы поглощения в области 3095-3010 (3086, 3062, 3027) cm^{-1} указывают на наличие алкенов. Для алкенов характерны полосы поглощения в области 1850-1800 (1803) cm^{-1} , 694 цис-алкены, 1175-1225 (1178, 1210) монозамещенные в аренах, дизамещенные 895 cm^{-1} и 842, 770-800 (785) тризамещенные, 1410-1310 (1379) фенолы, 1030 и 1081 cm^{-1} спирты первичные либо вторичные, 1106 третичные спирты, 1260-1240 (1248) циклические эфиры и эпоксисоединения или ароматические и винильные эфиры. 1734 предельные алифатические альдегиды, 1706 cm^{-1} непредельные альдегиды, 3437 вторичные амиды, 2734, 2585 аминокислоты, 2334, 1942, 1857 соли аминов, первичные амины 694, 521 органические галогены.

ИК-Фурье спектроскопическое исследование гексанового экстракта бурого угля показало, что он состоит, в основном, из углеводородов парафинового ряда, что выражается высокой интенсивностью полос групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ (рисунок 3).

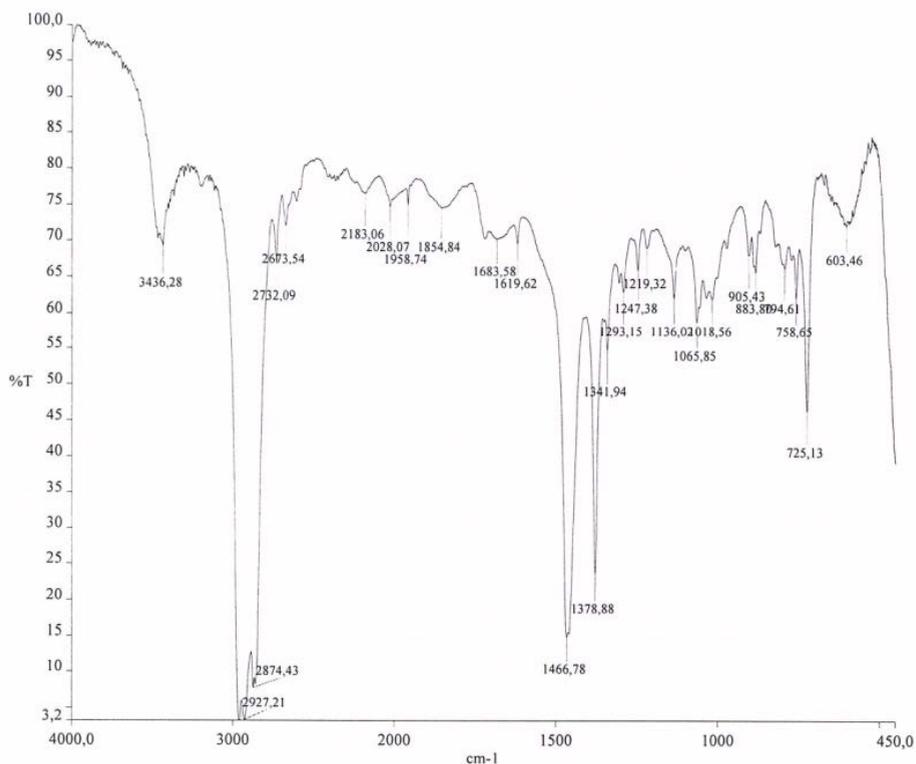


Рисунок 3 – ИК-Фурье спектр гексанового экстракта

Хорошо видны полосы высокой интенсивности при 2927, 2874, 1466, 1378, и 725 см^{-1} . Интенсивность полос (725 см^{-1}) и (1378 см^{-1}) свидетельствует о наличии длинных алкильных цепей $(\text{CH}_2)_n$, где $n \geq 4$; (1466, 1378, 725 см^{-1}) до C_{21} , а также о преимущественном связывании CH_3 -групп с неароматическими фрагментами. Валентные колебания двойных связей и ароматических соединений не идентифицированы. За поглощение излучения в коротковолновой области спектра 1175–1000 см^{-1} (1136, 1065, 1018) ответственны валентные колебания спиртовых и углеводных гидроксильных групп. 1293, 905 – транс-алкены, 1683 – тетразамещение при двойной связи, 1958 – аллены, 1247 – эфиры, 603 – алкины, 1341 – первичные или вторичные спирты, 794, 2673, 2732 – альдегиды, 1619 – дикетоны, 1219 – С-О связи в карбонильной группе, 3436, 758 – первичные амины, 2183, 2028, 1854 – соли аминов.

ИК-Фурье спектроскопическое исследование гептанового экстракта бурого угля показало, что он состоит, в основном, из углеводородов парафинового ряда, что выражается высокой интенсивностью полос групп $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ (рисунок 4). Хорошо видны полосы высокой интенсивности при 2959, 2858, 1466, 1378, и 875 см^{-1} . Интенсивность полос (875 см^{-1}) и (1378 см^{-1}) свидетельствует о наличии длинных алкильных цепей $(\text{CH}_2)_n$, где $n \geq 4$; (1466,

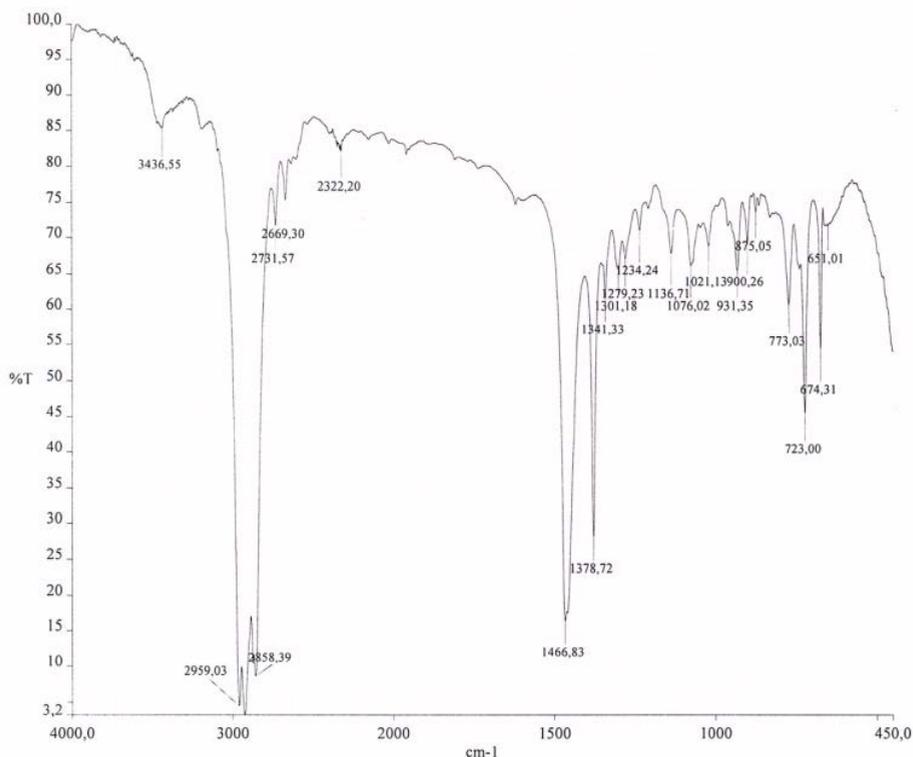


Рисунок 4 – ИК-Фурье спектр гептанового экстракта

1378, 875 cm^{-1}) до C_{21} , а также о преимущественном связывании CH_3 -групп с неароматическими фрагментами. Валентные колебания двойных связей и ароматических соединений не идентифицированы. За поглощение излучения в коротковолновой области спектра 1175–1000 cm^{-1} (1136, 1076, 1021) ответственны валентные колебания спиртовых и углеводных гидроксильных групп. 1301 транс-алкены, тетразамещение при двойной связи отсутствует, 674 и 723 cm^{-1} цис-алкены, 651 cm^{-1} алкины, 1341 первичные или вторичные спирты, 2669 и 2731 cm^{-1} альдегиды, 3436 первичные амины, 1234 cm^{-1} свободные гидроксильные группы, 931 cm^{-1} циклические эфиры.

Относительная интенсивность и положение полос поглощения хлороформного экстракта напоминает предыдущие спектры (рисунок 5).

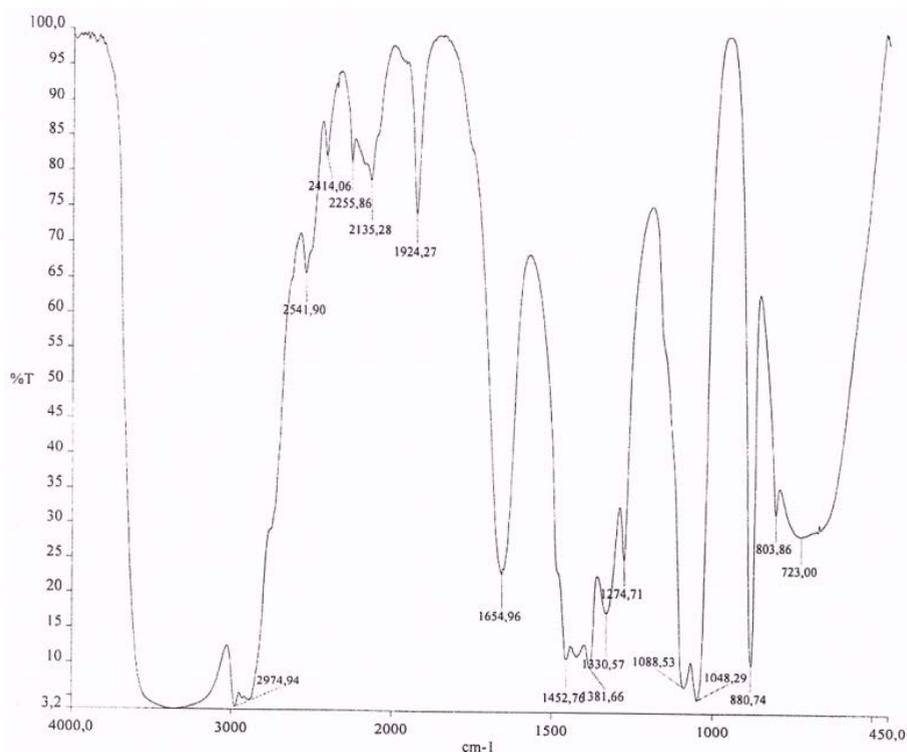


Рисунок 5 – ИК-Фурье спектр хлороформного экстракта

По аналогии, область ИК-спектра 3500 cm^{-1} характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп. О наличии углеводных структур также свидетельствуют полосы поглощения с максимумами при 1088 и 1048 cm^{-1} . В области 3080–3030 cm^{-1} наблюдается несколько полос валентных колебаний C-H связей очень слабой интенсивности. Полоса поглощения при 2950–2975 и 1381 характерна алканам. Однако интенсивность низкая. Полоса 1452 cm^{-1} (CH_2) средней интенсивности. 723 цис-алкены,

803 деформационные колебания С-Н в алкенах, 1654 валентные колебания С-Н в алкенах, 2135 и 2100, 2255 валентные колебания в кумулированных связях, 880-алкилзаместители в ароматических соединениях, 1274 эфиры непередельных алифатических кислот, 2541, 2560, 2414, 1924 соли аминов.

Сравнение ИК-спектров экстрактов позволяет сделать вывод о том, что спектры имеют практически одинаковый набор полос поглощения, что характеризует их одинаковым набором атомных групп, типов связей, элементов строения. Однако различие полос поглощения по интенсивности в отдельных разрезах подтверждает неодинаковую степень извлечения органических соединений. В отличие от бензольного экстракта в толуольном экстракте наблюдается увеличение азотсодержащих соединений. В отличие от бензольного и толуольного экстрактов, в гексановом и гептановом экстрактах валентные колебания двойных связей и ароматических соединений, а также валентные колебания карбонильных и карбоксильных групп не обнаружены. В хлороформном экстракте преобладают содержания гидроксильных групп, а также непередельных и ароматических соединений.

Таким образом, благодаря наличию в экстрактах бурого угля месторождения «Киякты» таких функциональных групп, как карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, аминогруппы, способные активировать или ингибировать различные биологические процессы, бурый уголь может служить сырьем для производства комплексных органоминеральных удобрений, а также может стать основой для разработки эффективных процессов по производству ценной химической продукции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. С. 142-143.
- [2] Kouichi Miura. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 62. P. 119-35.
- [3] Qingxin Zheng, Masato Morimoto, Hiroaki Sato, Toshimasa Takanohashi. Molecular composition of extracts obtained by hydrothermal extraction of brown coal // Fuel. 2015. Vol. 159. P. 751-758.
- [4] Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. Влияние свойств растворителей на выход экстракта из углей // Химия твердого топлива. 2013. № 4. С. 12-15.
- [5] Бурдельная, Н.С. Бурцев И.Н., Бушнев Д.А., Кузьмин Д.В., Мокеев М.В. Анализ и характеристика обеззоленных углей Печерского угольного бассейна, полученных методом экстракции органическим растворителем // Доклады академии наук. 2017. Т. 477, № 6. С. 688-693.
- [6] Савельев В.В., Головка А.К., Патраков Ю.Ф. Термическая деструкция витринитов различной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. 2013. № 3. С. 31-36.
- [7] Li X., Zhang Z., Zhang L., Zhu X., Hu Z., Qian W., Ashida R., Miura K., Hu, H. Luo G., Yao H. Degradative solvent extraction of low-rank coals by the mixture of low molecular weight extract and solvent as recycled solvent // Fuel Processing Technology. 2018. No. 173. P. 48-55.
- [8] Zheng Q., Morimoto Masato, Sato Hiroaki, Takanohashi Toshimasa Molecular composition of extracts obtained by hydrothermal extraction of brown coal // Fuel. 2015. No. 159. P. 751-758.

[9] He W., Liu Z., Liu Q., Shi L., Shi X., Wu J., Guo X. Behavior of radicals during solvent extraction of three low rank bituminous coals // Fuel Processing Technology. 2017. No. 156. P. 221-227.

[10] Журавлева Н.В., Хабибулина Е.Р., Исмагилов З.Р., Потокина Р.Р., Созинов С.А. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 24. С. 355-361.

[11] Оюунболд Д., Сыроежко А.М., Фугалья А., Славосhevская Н.В., Страхов В.М. Закономерности термического растворения бурых углей некоторых месторождений России и Монголии // Кокс и химия. 2010. № 5. С. 24-35.

[12] Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Матаева, З.Т. Кенжетораева А.М., Баширбаева Р.С., Абдильдинова А.С. Анализ состава различных угольных экстрактов из угля Ой-Кара-гайского месторождения // Вестник КазНТУ. Химико-металлургические науки. 2013. №4 (98). С. 240-243.

[13] Kairbekov Zh.K., Eshova Zh.T., Akbayeva D.N., Kurmanalina M.B. Extraction of brown coal // Chemical Bulletin of Kazakh National University. 2015. No. 1(77a). P. 109-112.

[14] Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.

Резюме

Ж. Т. Ешова, Ж. К. Каирбеков, А. М. Манабаева

ИҚ-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ҚОҢЫР КӨМІРДІҢ ОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРЫН ЗЕРТТЕУ

Мақалада құрамында бензол, толуол, гексан, гептан, хлороформ бар еріткіштердің қайнау температуралары жағдайларындағы орталарда «Қияқты» кен орны көмірінің сұйық өнімдерге айналу үдерісін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Қоңыр көмірден алынған сұйық өнімдердің химиялық құрамының ерекшеліктері ИҚ-Фурье спектроскопиялық әдіспен зерттелген. Бензолды экстракттың ИҚ-спектрінде алифатты, ароматты, оттект құрамды, азотты көмірсутекті қосылыстар анықталған. Толуолды экстракттың ИҚ-спектрі анықталған функционалды топтардың жұтылу жолақтарының қарқындылығы бойынша ерекшеленетіні байқалды. Гександы және гептанды экстракттылардың ИҚ-спектрлерінде негізінен парафинді көмірсутектердің жұтылу жолақтары айқындалды. Сонымен, «Қияқты» кен орны қоңыр көмірінің сұйық өнімдерінің құрамында амин топтарының, карбоксильді, гидроксильді, карбонильді функционалды топтардың болуы және бұл топтардың әртүрлі биологиялық үдерістерді белсендіру немесе тежеу қабілеттілігіне байланысты, қоңыр көмір кешенді органикалық-минералды тыңайтқыштар өндірі үшін шикізат көзі, сондай-ақ бағалы химиялық өнімдер өндірісі бойынша тиімді үдерістерді жасау үшін негіз бола алады.

Түйін сөздер: қоңыр көмір, органикалық еріткіштер, экстракция, экстракт, ИҚ-спектр, функционалды топтар.

Summary

Zh. T. Yeshova, Zh. K. Kairbekov, A.M. Manabayeva

THE STUDY OF ORGANIC MATTER OF BROWN COAL BY THE METHOD OF IR FOURIER SPECTROSCOPY

The results of the study of the transformation process of brown coal from the Kiyakty Deposit at the boiling point of solvents in media containing benzene, toluene, hexane, heptanes, and chloroform are presented. The features of the chemical composition of brown coal extracts using IR-Fourier spectroscopy are revealed. Aliphatic, aromatic, oxygen-containing, and nitrogenous hydrocarbon compounds were found in the IR spectrum of benzene extract. The IR spectrum of toluene extract differs in the intensity of the absorption bands of the analyzed functional groups. In the IR spectra of hexane and heptane extracts, absorption bands of paraffin-type hydrocarbons were mainly detected. Thus, due to the presence in extracts of brown coal deposits "Kiyakty" such functional groups as carboxyl, hydroxyl, carbonyl, amino groups, are able to activate or inhibit various biological processes, coal can serve as raw material for the production of complex organic fertilizers, but can also be a basis for the development of efficient processes for the production of valuable chemical products.

Key words: brown coal, organic solvents, extraction, extract, IR spectrum, functional groups.

А. А. ЩЕПЕТОВ, Я. С. ЖИГАЛЕНОК,
С. Т. КОХМЕТОВА, А. К. ГАЛЕЕВА, А. П. КУРБАТОВ

ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа»
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

РАЗРАБОТКА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СО СТРУКТУРОЙ ЛАНГБЕЙНИТА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аннотация. Целью данной работы является получения двойной соли сульфата натрия-марганца (II) со структурой лангбейнита посредством электрохимической поляризации, для дальнейшего использования его в качестве катодного материала для натрий-ионных батарей. В качестве исходной соли выступал синтезированный двойной сульфат калия-марганца (II) структуры лангбейнита. Основная задача состояла в том, чтобы, не нарушая структуры кристаллической решетки, произвести замену калия на натрий. Был синтезирован материал структуры лангбейнита высокой чистоты, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Сканирующей электронной микроскопией было установлено, что в образце присутствуют агломераты размером несколько микрон. Было установлено, что деинтеркаляция калия в некоторой степени происходит на первом цикле поляризации, тогда как интеркаляция ионов натрия в структуру осложнено и происходит в незначительной степени в рабочем окне потенциала. Таким образом, был рассмотрен потенциально новый путь разработки катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: катод, электрохимическое замещение, лангбейнит, натрий-ионные батареи.

Введение. С каждым годом повышается интерес к натрий-ионным батареям, как к дешевой альтернативе литий-ионным батареям. Растет количество разработок новых материалов с высокими энергетическими характеристиками, что позволит натрий-ионным батареям выйти на уровень коммерциализации [1, 2].

Среди перспективных материалов обладающей большой популярностью для создания натрий-ионных батарей следует отметить полиоксанионные катодные материалы со структурой NASICON, с несколькими каналами для диффузии ионов натрия, что благотворно сказывается на емкости и кинетики процессов интеркаляции-деинтеркаляции [3, 4]. Схожей структурой, однако менее изученной в сфере катодных материалов является структура минерала лангбейнит. Предполагается, что успех материалов со структурой лангбейнита также вероятен [5].

Материалы со структурой лангбейнита привлекают к себе внимание в разных областях техники (разработка ион-селективных керамических мембран [6], материалы со специфическими оптическими свойствами [7-8] и т.д.). Впервые более подробно структура лангбейнита была описана в работе Земанна А. и др. [9]. Минерал лангбейнит является родоначальником большого изоморфного ряда кристаллов, все члены которого представляют собой

двойные сульфаты одно- и двухвалентных металлов с общей формулой $M^+_2M^{2+}_2(SO_4)_3$, где $M - K^+, Cs^+, NH_4^+$; M^- – некоторые щелочно-земельные и переходные металлы. Синтез данных материалов отличается простотой и заключается в смешивании сульфатов калия (или цезия, аммония) и металла в степени окисления +2 в необходимом стехиометрическом соотношении и последующим отжигом при относительно невысокой температуре. Ранее проводились исследования по замене ионов калия на ионы натрия и лития на стадии синтеза (химический способ)[10]. Было установлено, что такая замена не приводит к образованию структуры лангбейнита, возможно лишь частичная замена ионов калия на натрий.

Целью данной работы является электрохимическое замещение ионов калия на ионы натрия в материале $K_2Mn_2(SO_4)_3$, не нарушая структуру лангбейнита. Полученный новый материал мог бы иметь большой успех в сфере катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Благодаря наличию нескольких степеней окисления марганца для проведения исследований был выбран $K_2Mn_2(SO_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катодного материала были использованы сульфат марганца (II) 1-водный (хч, ОАО «Реактив»), сульфат калия (хч, ОАО «Реактив»).

$K_2Mn_2(SO_4)_3$ был синтезирован следующим образом. Водные растворы солей сульфата марганца (II) и сульфата калия смешивали в стехиометрическом соотношении 2:1, соответственно. После чего медленно выпаривали на плите при перемешивании. Температура нагрева составляла 120°C. Процесс синтеза заключался в медленном и планомерном выпаривании не отдельных компонентов, а именно двойной соли, которая образуется в растворе и выпадает в твердой фазе. Непосредственно, началу процесса предшествует стадия загустевания раствора, в связи с чем требуется осторожность с контролем подогрева во избежание интенсивного вскипания и расплескивания раствора. Для избавления от кристаллизационной воды, полученный порошок был отожжен в печи при 300°C в атмосфере аргона в течение 4 часов.

Для идентификации состава полученных образцов после отжига был проведен рентгенофазовый анализ (АО «Институт проблем горения»). Для определения размера частиц полученных образцов была проведена сканирующая электронная микроскопия (АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»).

Электрохимические испытания проводились при помощи потенциостата-гальваностата Autolab в трехэлектродной ячейке, в электролите 1M перхлората натрия в смеси растворителей этиленкарбонат/диметилкарбонат (в объемном соотношении 1:1). Вспомогательным электродом была платиновая пластина.

При изготовлении электродов были использованы следующие материалы и реактивы: алюминиевая фольга (MTI KJ GROUP), TIMICAL SUPER

C45 (MTI KJ GROUP), поливинилиденфторид (PVdF, SigmaAldrich), N-метилпирролидон (SigmaAldrich, 99,9%).

Изготовление электродов было проведено в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Электродная паста готовилась путем смешивания $K_2Mn_2(SO_4)_3$ с углеродной проводящей добавкой и связующим компонентом, PVdF, в соотношении 70:20:10 по массе, после чего была нанесена на предварительно очищенную алюминиевую подложку. PVdF был использован в виде 3 % раствора PVdF в N-метилпирролидоне. Сушка проводилась при комнатной температуре в течение 4 часов. После чего проводилась глубокая сушка под вакуумом при 120 °C в течение 12 часов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 1) было подтверждено, что реакция образования двойной соли идет полностью. Полученный образец обладает составом $K_2Mn_2(SO_4)_3$ со структурой лангбейнита. Пики примесей на дифрактограмме отсутствуют.

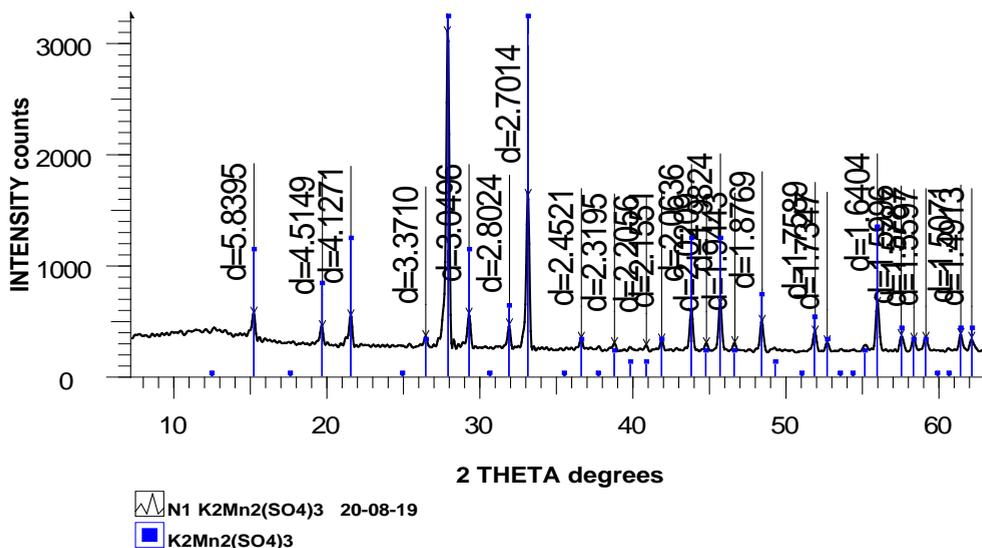


Рисунок 1 – Дифрактограмма полученного образца $K_2Mn_2(SO_4)_3$

Поскольку реакция идет в виде кристаллизации из раствора, соответственно в зависимости от условий кристаллизации возможно получение разных размеров кристаллов. В данном случае варьирование условий не происходило, и полученные кристаллы имели размеры, указанные на рисунке 2.

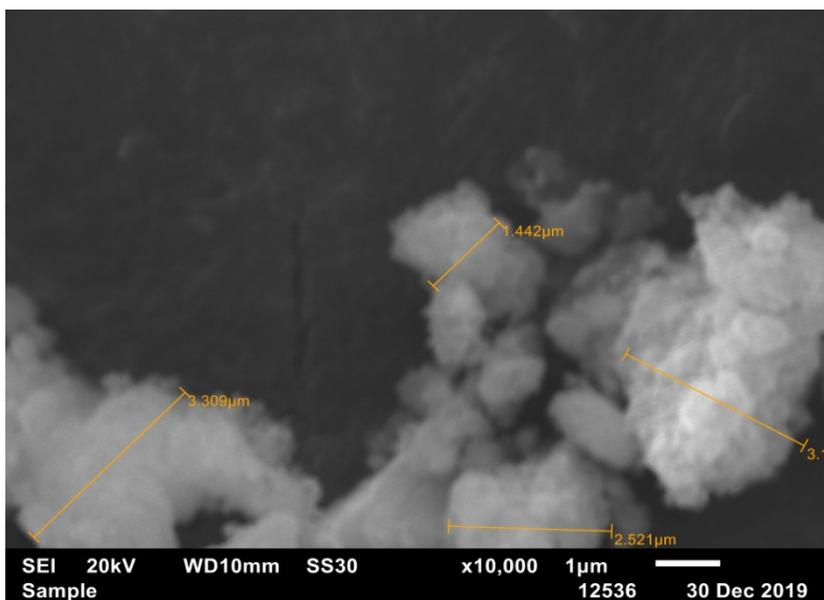
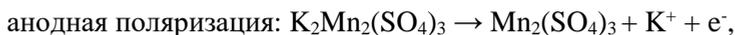


Рисунок 2 – Снимок сканирующей электронной микроскопии образца $K_2Mn_2(SO_4)_3$

Из рисунка 2 видно, что полученный образец состоит из агломератов, достигающих размеров в несколько микрон, что является достаточно крупным для использования материала в электрохимических измерениях, но в то же время достаточно мелким, учитывая условий кристаллизации. Целью электрохимических воздействий было, прежде всего, получения двойной соли сульфата натрия-марганца (II). В качестве исходной соли выступал синтезированный двойной сульфат калия-марганца (II) структуры лангбейнита. Основная задача состояла в том, чтобы, не нарушая структуры кристаллической решетки, произвести замену калия на натрий в этой структуре. Чтобы данная реакция произошла самопроизвольно и до конца необходимо, чтобы энергетическое состояние этой системы после замены с ионами натрия было ниже, чем в исходном состоянии. Судя по поведению которое наблюдается необходимо применение дополнительных условий. Для этого были предприняты попытки осуществления замены посредством электрохимической поляризации. Иными словами, при анодной поляризации предполагалось превращение материала под действием деинтеркаляции калия и сменой степени окисления марганца. Затем в катодном процессе на место деинтеркалировавшего калия интеркалировать натрий. Ниже представлены уравнения соответствующих реакций:



При этом сама по себе такая замена с формальной точки зрения не представляет никаких трудностей, однако речь идет о необходимости сохранения структуры лангбейнита, которая при замене одного катиона на другой может быть разрушена.

Из рисунка 3 в анодной области первого цикла видно четко выраженную волну, вероятно, относящуюся к деинтеркаляции катиона калия. Со временем это волна разглаживается и исчезает, что может свидетельствовать о том, что деинтеркаляция калия в какой-то степени осуществилась на первом цикле. В тоже время в катодной области видно начало волны, которая не доведена по потенциалу до конца, иными словами видно интеркаляцию катиона натрия. Естественно потенциалы интеркаляции натрия и калия отличаются между собой. Возможно, это связано с тем, что, судя по наблюдаемым значениям потенциалов, ионы натрия интеркалируются хуже, чем ионы калия.

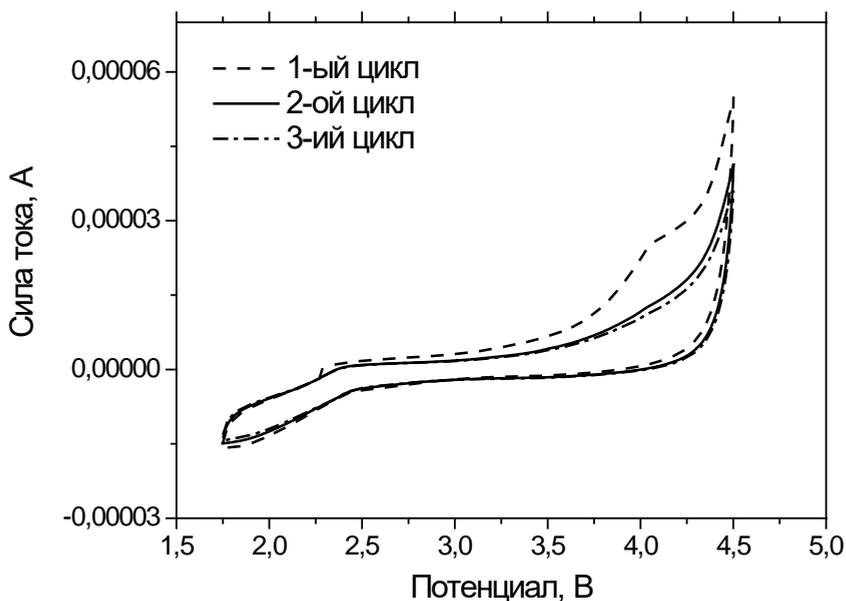


Рисунок 3 – Цикловольтамперограмма электрода на основе $K_2Mn_2(SO_4)_3$ (скорость развертки 0,5 мВ/с)

На рисунке 4 показана зарядно-разрядная кривая исследуемого материала. Данные были получены при токе 0,1Св интервале потенциалов от 2 до 4 В. Форма полученных кривых нестандартная прежде всего из-за того, процессы деинтеркаляции калия и интеркаляции натрия не были достигнуты, в виду установленных лимитов по потенциалу.

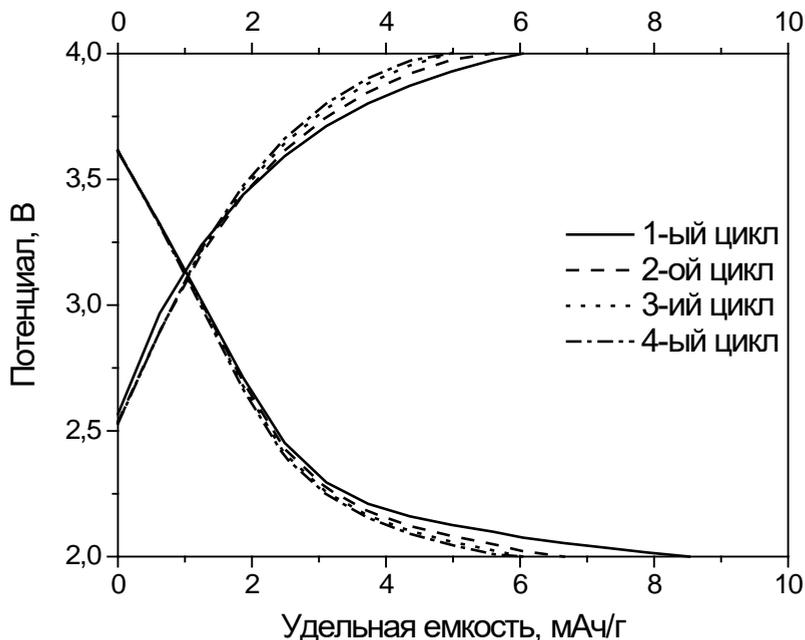


Рисунок 4 – Гальваностатические кривые заряда-разряда исследуемого материала $K_2Mn_2(SO_4)_3$ при токе 0,1С

Заключение. В данной работе был синтезирован материал структуры лангбейнита высокой чистоты, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Сканирующей электронной микроскопией было установлено, что в образце присутствуют агломераты размером несколько микрон. Была проведена попытка замены катионов калия на катионы натрия в данном материале посредством электрохимической поляризации, с целью дальнейшего использования его в качестве катодного материала для натрий-ионных батарей. Было установлено, что деинтеркаляция калия в некоторой степени происходит на первом цикле поляризации, тогда как интеркаляция ионов натрия в структуру осложнено и происходит в незначительной степени в рабочем окне потенциала.

Благодарность. Авторы статьи выражают свою благодарность Министерству науки и образования Республики Казахстан за оказание финансовой поддержки при выполнении данной работы (проект AP05131849).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Дуань Б.Ф., Андебет Г.Т., Лиумин С., Йонганг В., Чуньшен В., Юньяо Х. Прогресс в создании водно-ионно-перезаряжаемых ионно-натриевых аккумуляторов // Перспективные энергетические материалы. – 2018. – 1703008. – С. 1-31.

[2] Клод Д. Среди натриевых и натриево-ионных аккумуляторов: 50 лет исследований // Передовые энергетические материалы. – 2018. – 1703137. – С. 1-9.

[3] Брайан Л.Е., Линда Ф.Н. Натриевые и натриево-ионные аккумуляторы // Современное мнение в области твердого тела и материаловедения. – 2012. – 16. – С. 168-177.

[4] Дипан К., Даффорд В., Линда Ф.Н. Новая химия ионно-натриевых аккумуляторов для хранения электрохимической энергии // Прикладная химия. – 2015. – 54. – С. 2-20.

[5] Ландер Л., Русе Г., Батук Д., Колин К., Алвес Д., КORTE Д., Жан-Мари Тараскон. Синтез, структура и электрохимические свойства K – на основе сульфатов $K_2M_2(SO_4)_3$ с $M = Fe$ и Cu // Неорганическая химия. – 2017. – 56. – С. 2013-2021.

[6] Суамти А., Кахлауи М., Мохаммед Б., Диего Лозано-Горрин А., Чехими Д.Б.Х. Синтез, структурные и электрохимические свойства новой легированной иттербием керамики лангбейнита // Международная керамика. – 2017. – В. 43. – С. 0939-10947.

[7] Сакаи А., Инагаки Т., Мориёси С., Ито К. Микро-комбинационное картирование фазового перехода в $K_2Mn_2(SO_4)_3$ // Сегнетоэлектрики. – 2002. – С. 27-32.

[8] Девадранджан В., Салье Э. Фазовые переходы в лангбейнитах II: Рамановские спектроскопические исследования $K_2Cd_2(SO_4)_3$ // Физика и химия минералов. – 1986. – В. 13(1). – С. 25-30.

[9] Земанн А., Земанн Дж. Кристаллическая структура лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // Acta Crystallographica. – 1957. – Т. 10. – С. 409-413.

[10] Трусов И.А., Дрисколл Л.Л., Мале Л.Л., Санджуан М.Л. Опера А., Слейгер П.Р. Синтез и структуры натрийсодержащих фаз лангбейнита $K_{2-x}Na_xMg_2(SO_4)_3$ // Журнал химии твердого тела. – 2019. – 276. – С. 37-46.

REFERENCES

[1] Duan' B.F., Andebet G.T., Liumin S., Jonggang V., CHun'shen V., YUN"yao H. Progress v sozdaniivodno-ionno-perezaryazhaemykh ionno-natrievykh akkumulyatorov // Perspektivnyye energeticheskie materialy. 2018. 1703008. P. 1-31.

[2] Klod D. Sredinatrievykh i natrievo-ionnykh akkumulyatorov: 50 let issledovaniy // Peredovye energeticheskie materialy. 2018. 1703137. P. 1-9.

[3] Brajan L.E., Linda F.N. Natrievye i natrievo-ionnye akkumulyatory // Sovremennoemnenie v oblasti tverdogo tela i materialovedeniya. 2012. 16. P. 168-177.

[4] Dipan K., Daffort V., Linda F.N. Novaya himiya ionno-natrievykh akkumulyatorov dlya hraneniya elektrohimicheskoy energii // Obzory Angevandte. 2015. 54. P. 2-20.

[5] Lander L., Ruse G., Batuk D., Kolin K., Alves D., Korte D., Zhan-Mari Taraskon. Sintez, struktura i elektrohimicheskie svoystva K – na osnove sul'fatov $K_2M_2(SO_4)_3$ s $M = Fe$ i Cu // Neorganicheskaya himiya. 2017. 56. P. 2013-2021.

[6] Suamti A., Kahlau M., Mohammed B., Diego Lozano-Gorri A., D.B.H. Chehimi. Sintez, strukturnye i elektrohimicheskie svoystva novoy legirovannoy itterbiem keramiki langbejnita // Mezhdunarodnaya keramika. 2017. Vol. 43. P. 0939-10947.

[7] Sakai A., Inagaki T., Moriyosi S., Ito K. Mikro-kombinacionnoe kartirovanie fazovogo perekhoda v $K_2Mn_2(SO_4)_3$ // Segnetoelektriki. 2002. P. 27-32.

[8] Devaradzhnan V., Sal'e E. Fazovye perekhody v langbejnitaх II: Ramanovskie spektroskopicheskie issledovaniya $K_2Cd_2(SO_4)_3$ // Fizika i himiya mineralov. 1986. Vol. 13(1). P. 25-30.

[9] Zemann A., Zemann Dzh. Kristallicheskaya struktura langbejnita $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // Acta Crystallographiya. 1957. Vol. 10. P. 409-413.

[10] Trusov I.A., Driskoll L.L., Male L.L., Sandzhuan M.L. Orera A., Slejter P.R. Sintez i struktury natrijsoderzhashchih faz langbejnita $K_{2-x}Na_xMg_2(SO_4)_3$ // Zhurnal himii tverdogo tela. 2019. 276. P. 37-46.

Резюме

А. А. Щенетов, Я. С. Жигаленок, С. Т. Кохметова, А. К. Галеева, А. П. Курбатов

**НАТРИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАР ҮШІН
ЛАНГБЕЙНИТ ҚҰРЫЛЫМЫ БАР КАТОД МАТЕРИАЛЫН ӘЗІРЛЕУ**

Жұмыстың мақсаты одан әрі натрий-ионды аккумуляторлардың катод материалы ретінде пайдалану үшін электрохимиялық поляризация жолымен лангбейнит құрылымы бар натрий марганецінің Қостұзыналу болып табылады. Бастапқы тұз ретінде лангбейнит құрылымының синтезделген Қоскалий сульфаты-марганец-сульфаты (II) болды. Негізгі міндет кристалды тордың құрылымын бұзбай калий натриймен алмастыру болды. Лангбейнит құрылымының жоғары таза материалы синтезделген, бұл рентгенофазалық талдау нәтижелерімен расталады. Сканерлейтін электрондық микроскопия үлгіде бірнеше микрон көлеміндегі бөлшектер бар екенін көрсетті. Калийдің деинтеркаляциясы белгілі бір дәрежеде поляризацияның бірінші циклында жүреді, ал натрий иондарының интеркаляциясы құрылымға күрделенеді және потенциалдың жұмыс терезесінде елеусіз дәрежеде жүреді. Осылайша, натрий-ионды аккумуляторлар үшін катод материалдарын әзірлеудің әлеуетті жаңа тәсілі қарастырылды.

Түйін сөздер: катод, электрохимиялық алмастыру, лангбейнит, натрийлі-ионды аккумуляторлар.

Summary

A.A. Shepetov, Ya.S. Zhigalyenok, S.T. Kokhmetova, A.K. Galeeva, A.P. Kurbatov

**DEVELOPMENT OF CATHODE MATERIAL
WITH LANGBEHNITE STRUCTURE FOR SODIUM-ION BATTERIES**

The aim of this work is to obtain a double salt of sodium manganese (II) sulfate with the structure of langbeinite through electrochemical polarization, for further use as a cathode material for sodium-ion batteries. The synthesized double potassium sulfate-manganese (II) sulfate of the langbeinite structure acted as the initial salt. The main task was to replace potassium with sodium without disturbing the structure of the crystal lattice. A material of high purity langbeinite structure was synthesized, which is confirmed by the results of x-ray phase analysis. Scanning electron microscopy showed that several microns in size were present in the sample. It was found that potassium deintercalation to some extent occurs on the first polarization cycle, while the intercalation of sodium ions into the structure is complicated and occurs to a small extent in the working window of the potential. Thus, a potentially new way of developing a cathode material for sodium-ion batteries was considered.

Keywords: cathode, electrochemical substitution, langbeinite, sodium-ion batteries.

Г. С. АХМЕТОВА¹, У. Б. ИСАЕВА^{1,2}, К. Д. ПРАЛИЕВ¹,
У. М. ДАТХАЕВ², Р. Б. СЕЙДАХМЕТОВА³,
М. Т. ОМЫРЗАКОВ², Д. А. АБДАМБАЕВ², Т. М. СЕЙЛХАНОВ⁴

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

²НАО «Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова»,
Алматы, Республика Казахстан,

³АО «МНПХ «Фитохимия», Караганда, Республика Казахстан,

⁴Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Республика Казахстан

СИНТЕЗ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ АМИДОВ ФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Аннотация. В рамках настоящего исследования синтезированы амиды фторбензойных кислот ацилированием пиперидина *para*-, *meta*-, *ortho*-фторбензоилхлоридами по Шоттен-Бауману, которые в эксперименте *in vitro* проявили выраженную противомикробную активность.

Актуальность проводимых в данном направлении исследований опираются на сведениях из литературных данных. Обладая различными свойствами, амиды становятся новой группой лекарств. У амидов выявлено несколько функциональных действий, которые делают их весьма перспективными в разработке новых препаратов.

Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении и соотношении амин: ацилирующий агент = 2:1. Получены комплексы включения соединений с β -циклодекстрином.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК, ЯМР спектроскопии, индивидуальность – тонкослойной хроматографией.

Ключевые слова: амиды, фторбензоилхлорид, пиперидин, противомикробная активность.

Одной из приоритетных задач синтетической органической химии является синтез новых соединений с оригинальной структурой, которые обладают комплексом прогнозируемых свойств. Поиск новых эффективных лекарственных веществ включает в себя приемы модификации уже существующих веществ с выраженными фармакологическими свойствами или создания абсолютно новых классов органических соединений. Введение в молекулу потенциального лекарственного вещества дополнительной фармакофорной группы может «привить» ему нужную биоактивность или даже уменьшить побочные свойства такие как токсичность.

Данное научное исследование посвящено разработке методов синтеза нового поколения биологически активных веществ, в частности, амидов фторбензойных кислот.

Благодаря многим исследованиям стало ясно, что эти физиологически активные молекулы, амиды обладают широким функциональным спектром посредством многократных механизмов действия.

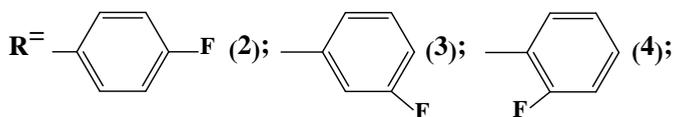
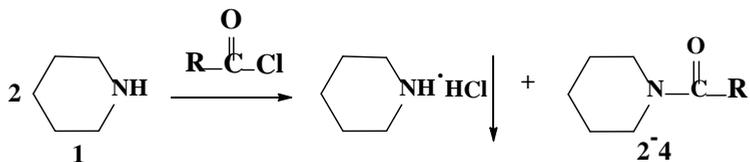
Среди производных амидов найдены вещества с противосудорожными [1], анальгетическими [2], противогрибковыми [3] и антибактериальными [4, 5] свойствами.

Циклическим амином, вовлеченным в реакцию Шоттен-Баумана является пиперидин (1).

Пиперидин (1) впервые выделен из перца. Пиперидиновый фрагмент является составной частью большого количества алкалоидов. Так пиперидиновый цикл входит в состав алкалоида кониина, содержащегося в болиголове пятнистом, в состав пиперина, который придаёт жгучий вкус черному перцу. Также в *Solenopsin* токсине Огненных муравьёв. Пиперидин широко используется в качестве растворителя, катализатора, строительного блока для фармацевтических препаратов. Например: пароксетин, рисперидон, метилфенидат, тиоридазин, галоперидол, дроперидол. Пиперидин (1) является биологически активным веществом, постоянно присутствующим в организме животных и человека. В организме позвоночных он синтезируется из диаминмонокарбоновой кислоты лизина через стадию образования пипеколиновой кислоты [6-14].

В продолжении работ по синтезу биологически активных амидов [15] в рамках настоящей работы получены амиды *пара*-, *мета*-, *орто*-фторбензойных кислот.

С целью синтетической сборки фармакофорных структурных фрагментов, придающих молекуле заданный тип биоактивности, проведена целенаправленная модификация, позволяющая объединить в одну молекулу такие фармакофорные группы как пиперидиновый и фторфенильные фрагменты, что очевидно, может привести к новым потенциально биологически активным соединениям. С этой целью проведено ацилирование пиперидина (1) *пара*-, *мета*-, *орто*-фторбензоилхлоридами по Шоттен-Бауману. Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении. Амин : ацилирующий агент взяты в соотношении 2:1.



Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч. Контроль за ходом реакции проводили по ТСХ. Выпавший осадок гидрохлоридов исходных аминов отфильтровывали, маточник упаривали досуха, остаток, представляет собой целевые продукты реакции – амиды карбоновых кислот (2-4).

Синтезированные амиды выделены, очищены и охарактеризованы на основании данных ИК, ЯМР¹³С спектроскопии, индивидуальность – тонко-слойной хроматографией. Выходы, данные R_f, элементного микроанализа и ИК спектроскопии представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход, R_f, данные микроанализа и ИК спектроскопии амидов (2-4)

Соединение	Выход, %	T _{пл} , °C	R _f *	Найдено, % Вычислено		ИК спектр, см ⁻¹		Брутто - формула
				С	Н	С=О	С-Н	
2	64	58-60	0,78	<u>69,03</u> 69,54	<u>6,52</u> 6,81	1635.0	2854.5, 2927.1	C ₁₂ H ₁₄ NOF
3	50	Масло	0,78	<u>69,15</u> 69,54	<u>6,48</u> 6,81	1635.1	2857.2, 2938,8	C ₁₂ H ₁₄ NOF
4	49	Масло	0,76	<u>68,93</u> 69,54	<u>6,45</u> 6,81	1627.1	2857.3, 2915.5	C ₁₂ H ₁₄ NOF

*Примечание: элюент - бензол:диоксан = 3:2.

В ИК спектрах амидов (2-4) исчезает полоса поглощения N-H при 3500-3300 см⁻¹, наблюдается интенсивная полоса поглощения карбонила амидной группы (C=O) в области 1627,1-1635,0 см⁻¹, а также полоса поглощения в области 2854-2938 см⁻¹, которая свидетельствует о валентных колебаниях насыщенной метиленовой группы.

В спектре ЯМР¹³С целевых амидов фторбензойных кислот (таблица 2) наблюдается наличие высокочастотных синглетных сигналов карбониллов амидной группы наблюдается при 165,17-168,47 м.д., а также атомы С-Ф под влиянием гетероатомов фтора дает сигнал в более слабом поле (164,11; 162,58; 123,85- м.д.), соответственно, для соединений 2-4.

Таблица 2 – Значения химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР¹³С амидов (2-4)

Соединение	Химические сдвиги (CDCl ₃), δ, м.д.						
	С-2	С-3	С-4	С-5	С-6	Ф-фенил	С=О
2	48,61	26,40	22,54	25,77	42,93	4-F-C 164,11; 133,41; 129,74; 115,94; 129,74;	168,47
3	48,77	26,58	24,57	25,63	43,24	3-F-C 162,58; 138,55; 122,52; 130,33; 116,46; 114,13;	168,47
4	48,24	26,40	24,51	25,60	42,95	2-F-C 123,85; 158,12; 115,75; 131,00; 124,64; 128,88;	165,17

Амиды в основном представляют собой маслообразные продукты. Проблема получения кристаллических форм потенциально биологически активных соединений была решена с помощью комплексов включения соединений с β-циклодекстрином.

С целью изучения биологической активности синтезированы комплексы включения амидов (2-4) с β-циклодекстрином.

Комплексы включения с β -циклодекстрином 1-(п-фторбензоиламид)пиперидина (2) под шифром ПМП-1, 1-(м-фторбензоиламид)пиперидина (3) под шифром ПМП-2, 1-(о-фторбензоиламид)пиперидина (4) под шифром ПМП-3 были изучены на противомикробную активность.

Изучение антибактериальной активности вышеуказанных образцов проводилось по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, грамотрицательных штаммов *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, исследование на антигрибковую активность проводилось в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans* методом диффузии в агар (лунок). Препараты сравнения – бензилпенициллина натриевая соль для бактерий и нистатин для дрожжевого грибка *C. Albicans* [Навашин, С.М. Рациональная антибиотикотерапия / С.М. Навашин, И.П. Фомина // Справочник. – М.: Медицина, 1982. – 496 с.].

Результаты биологического исследования на антибактериальную и антигрибковую активности образцов ПМП-1 - ПМП-3 приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Антимикробная активность образцов ПМП-1 - ПМП-3

Шифр вещества	<i>St. aureus</i> ATCC 6538	<i>Bac. Subtilis</i> ATCC 6633	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>Ps. aeruginosa</i> ATCC 27853	<i>C. albicans</i> ATCC 10231
ПМП-1	16±0,1	20±0,2	17±0,2	15±0,1	17±0,1
ПМП-2	15±0,1	17±0,1*	14±0,2	–	14±0,3
ПМП-3	16±0,2	16±0,1	15±0,1	12±0,1	16±0,1
Бензил пенициллина натриевая соль	15±0,1	15±0,1	16±0,1	14±0,2	–
Нистатин	–	–	–		21 ± 0,2
*Достоверность различий $p < 0,05$ по сравнению с группой сравнения.					

Как видно из результатов, представленных в таблице 3, образцы ПМП-1 - ПМП-3 проявляют антибактериальную активность в отношении представленных грамположительных и грамотрицательных тест-штаммов.

При этом соединения ПМП-1 и ПМП-3 обладают выраженной антибактериальной активностью в отношении грамположительного штамма *Bacillus subtilis* ATCC 6633. Все образцы ПМП-1-ПМП-3 проявляют умеренно-выраженную активность в отношении грамположительного штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Соединения ПМП-1 проявляет умеренно-выраженное антибактериальное действие в отношении грамотрицательного тест-штамма *Escherichia coli* ATCC 25922. Антигрибковой активностью в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans* ATCC 10231 обладают образцы ПМП-1, ПМП-3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная химическая часть. Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ на окиси алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках KBr и между пластинками. Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H исследуемых соединений в CDCl_3 регистрировали на спектрометре марки JNM-ЕСА400 производства компании «Jeol» (Япония) с рабочей частотой 400 МГц.

Данные элементного анализа всех синтезированных соединений приведены в соответствующих таблицах в обсуждении эксперимента.

*Получение 1-(*n*-фторбензоиламид)пиперидина (2).* В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1 г (0,0117 моль) пиперидина (1) в 20 мл абсолютного бензола. К данному раствору при помощи делительной воронки прикапывают 0,69 мл (0,0059 моль) *n*-фторбензоилхлорида, предварительно растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. Наблюдается интенсивное образование белого осадка гидрохлорида пиперидина, который по окончании реакции отфильтровывается на воронке Шотта, а маточный раствор концентрируется на роторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Маслообразный остаток при стоянии кристаллизуется. Получают 1,56 г (64 % от теоретического) 1-(*n*-фторбензоиламид)пиперидина (2) в виде светло-желтых кристаллов с т.пл. 58–60 °С, R_f 0,78 (Al_2O_3 , элюент – бензол:диоксан-3:2).

Найдено, % : С 69,03 Н 6,52. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NOF}$

Вычислено, % : С 69,54; Н 6,81.

ИК спектр, cm^{-1} : 1635.0 (C=O); 2854.5, 2927.1 (C-H).

*Получение 1-(*m*-фторбензоиламид)пиперидина (3).* В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1 г (0,0117 моль) пиперидина (1) в 20 мл абсолютного бензола. К данному раствору при помощи делительной воронки прикапывают 0,71 мл (0,0059 моль) *m*-фторбензоилхлорида, предварительно растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. Наблюдается интенсивное образование белого осадка гидрохлорида пиперидина, который отфильтровывается на воронке Шотта, маточный раствор концентрируется на роторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Получают 1,22 г (50 % от теоретического) 1-(*m*-фторбензоиламид)пиперидина (3) в виде густой жидкости светло-желтого цвета, R_f 0,78 (Al_2O_3 , элюент – бензол:диоксан-3:2).

Найдено, % : С 69,15 ; Н 6,48. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NOF}$

Вычислено, % : С 69,54; Н 6,81.

ИК спектр, cm^{-1} : 1635.1 (C=O); 2857.2, 2938.8 (C-H).

*Получение комплекса 1-(*m*-фторбензоиламид)пиперидина с β -циклодекстрином.* Смешивают горячие растворы 0,3 г (0,00145 моль) 1-(*m*-фторбензоиламид)пиперидина (3) в 5 мл этилового спирта и 1,64 г (0,00145 моль) β -циклодекстрина в 20 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50-55 °С, получают 1,63 г комплекса включения 1-(*m*-фторбензоиламид)пиперидина с β -циклодекстрином.

*Получение 1-(*o*-фторбензоиламид)пиперидина (4).* В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1 г (0,0117 моль) пиперидина (1) в 20 мл абсолютного бензола. К данному раствору медленно прикапывают 1,05 мл (0,0088 моль) *o*-фторбензоилхлорида, предварительно растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. Наблюдается интенсивное образование белого осадка гидрохлорида пиперидина, который по окончании реакции отфильтровывается на воронке Шотта, а маточный раствор концентрируется на роторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Получают 1,19 г (49 % от теоретического) 1-(*o*-фторбензоиламид)пиперидина (4) в виде густой жидкости светло-желтого цвета, R_f 0,76 (Al_2O_3 , элюент – бензол:диоксан-3:2).

Найдено, % : С 68,93; Н 6,45. $C_{12}H_{14}NOF$

Вычислено, % : С 69,54; Н 6,81.

ИК спектр, cm^{-1} : 1627.1 (C=O); 2857.3, 2915.5 (C-H).

*Получение комплекса 1-(*o*-фторбензоиламид)пиперидина с β -циклодекстрином.* Смешивают горячие растворы 0,3 г (0,00145 моль) 1-(*o*-фторбензоиламид)пиперидина (4) в 5 мл этилового спирта и 1,64 г (0,00145 моль) β -циклодекстрина в 20 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 45-50 °С, получают 1,94 г комплекса включения 1-(*o*-фторбензоиламид)пиперидина с β -циклодекстрином.

Экспериментальная биологическая часть. Культуры выращивали на жидкой среде pH $7,3 \pm 0,2$ при температуре от 30 до 35 °С в течение 18-20 ч. Культуры разводили 1:1000 в стерильном 0,9%-ном растворе натрия хлорида изотоническом, вносили по 1 мл в чашки с соответствующими элективными, питательными средами для изучаемых тест-штаммов и засевали по методу «сплошного газона». После подсушивания на поверхности агара формировали лунки размером 6,0 мм, в которые вносили растворы исследуемых образцов, бензилпенициллин натриевой соли, нистатина. Исследуемые образцы и препараты сравнения испытывались в количестве 1 мг. В контроле использовали этиловый спирт в эквивалентных количествах.

Посевы инкубировали при 37 °С, учет растущих культур проводили через 24 часа. Антимикробная активность образцов оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-штаммов (мм). Диаметр зон задержки роста меньше 10 мм и сплошной рост в чашке оценивали как отсутствие антимикробной

активности, 10-15 мм – слабая активность, 15-20 мм – умеренно выраженная активность, свыше 20 мм – выраженная. Каждый образец испытывался в трех параллельных опытах. Статистическую обработку проводили методами параметрической статистики с вычислением средней арифметической и стандартной ошибки.

Представленные тест-штаммы микроорганизмов – эталонные (референтные) штаммы получены из американской коллекции типовых культур (АТСС).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Siddiqui N., Alam M.S., Ahsan W. Synthesis, anticonvulsant and toxicity evaluation of 2-(1H-indol-3-yl)acetyl-N(substituted phenyl)hydrazine carbothioamides and their related heterocyclic derivatives// *Acta Pharma.* – 2008. – Vol. 58. – P. 445-454.
- [2] Galewicz-Walesa K., Pachuta-Stec A. The synthesis and properties of N-substituted amides of 1-(5-methylthio-1, 2, 4-triazol-3-yl) - cyclohexane-2-carboxylic acid// *Medical Academy in Lublin.* – 2003. – Vol. 9. – P. 118-125.
- [3] Hegab M.I., AbdelFattah A.M., Yousef N.M. Synthesis, X-ray structure and Pharmacological activity of some 6,6-disubstituted chromeno[4,3-b] and chromeno-[3,4-c]-quinolines // *Chemistry in Life Sciences.* – 2007. – Vol. 340(8). – P. 396-399.
- [4] Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity// *International Journal of ChemTech Research.* – 2011. – Vol. 3. – P. 203-209.
- [5] Firdaus, Husain D., Naid T., Soekamto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells // *International Journal of ChemTech Research.* – 2017. – Vol. 10. – P. 27-33.
- [6] Szoke E., Lemberkovics E., Kursinszki L. Alkaloids Derived from Lysine: Piperidine Alkaloids // *In Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes.* – Berlin: Springer, 2013. – P. 303-343.
- [7] Plunkett A.O. Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Piperidine and Azepine Alkaloids // *Nat. Prod. Rep.* – 1994. – Vol. 11, № 6. – P. 581-590.
- [8] O'Hagan D. Pyrrole, pyrrolidine, pyridine, piperidine and tropane alkaloids // *Nat. Prod. Rep.* – 2000. – Vol. 17, № 5. – P. 435-446.
- [9] Butler M.S., Robertson A.A., Cooper M.A. Natural product and natural product derived drugs in clinical trials // *Nat. Prod. Rep.* – 2014. – Vol. 31, № 11. – P. 1612-1661.
- [10] Cordell G.A., Quinn-Beattie M.L., Farnsworth N.R. The Potential of Alkaloids in Drug Discovery // *Phytother. Res.* – 2001. – Vol. 15, № 3. – P. 183-205.
- [11] Warnho E.W. Whenpiperidine was a structural problem // *Bull. Hist. Chem.* – 1998. – Vol. 22. – P. 29-34.
- [12] Arcaro C.A., Gutierrez V.O., Assis R.P., Moreira T.F., Costa P.I., Baviera A.M., Brunetti I.L. Piperine, a natural bioenhancer, nullifies the antidiabetic and antioxidant activities of curcumin in streptozotocin-diabetic rats // *PloS. One.* – 2014. – Vol. 9, № 12. – P. 1-21.
- [13] Bano G., Raina R.K., Zutshi U., Bedi K.L., Johri R.K., Sharma S.C. Effect of piperine on bioavailability and pharmacokinetics of propranolol and theophylline in healthy volunteers // *Eur. J. Clin. Pharmacol.* – 1991. – Vol. 41, № 6. – P. 615-617.
- [14] Atal C., Dubey R., Singh J.J. Biochemical basis of enhanced drug bioavailability by piperine: evidence that piperine is a potent inhibitor of drug metabolism // *Pharm. Exp. Ther.* – 1985. – Vol. 232, № 1. – P. 258-562.
- [15] Ахметова Г.С., Оспанова С.И., Султанова Д.А., Ю В.К., Садырбаева Ф.М., Пралиев К.Д. Синтез новых амидов циклопропанкарбоновой кислоты // *Известия научно-технического общества «КАХАК».* – 2016. – № 4(55). – С. 24-30.

REFERENCES

- [1] Siddiqui N., Alam M.S., Ahsan W. Synthesis, anticonvulsant and toxicity evaluation of 2-(1H-indol-3-yl)acetyl-N(substituted phenyl)hydrazine carbothioamides and their related heterocyclic derivatives // *Acta Pharma*. 2008. Vol. 58. P. 445-454.
- [2] Galewicz-Walesa K., Pachuta-Stec A. The synthesis and properties of N-substituted amides of 1-(5-methylthio-1, 2, 4-triazol-3-yl) - cyclohexane-2-carboxylic acid // *Medical Academy in Lublin*. 2003. Vol. 9. P. 118-125.
- [3] Hegab M.I., Abdel Fattah A.M., Yousef N.M. Synthesis, X-ray structure and Pharmacological activity of some 6,6-disubstituted chromeno[4,3-b] and chromeno-[3,4-c]-quinolines // *Chemistry in Life Sciences*. 2007. Vol. 340(8). P. 396-399.
- [4] Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity // *International Journal of ChemTech Research*. 2011. Vol. 3. P. 203-209.
- [5] Firdaus, Husain D., Naid T., Soekanto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells // *International Journal of ChemTech Research*. 2017. Vol. 10. P. 27-33.
- [6] Szoke E., Lemberkovic E., Kursinszki L. Alkaloids Derived from Lysine: Piperidine Alkaloids // *In Natural Products: Phytochemistry. Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes*. Berlin: Springer, 2013. P. 303-343.
- [7] Plunkett A.O. Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Piperidine and Azepine Alkaloids // *Nat. Prod. Rep.* 1994. Vol. 11, № 6. P. 581-590.
- [8] O'Hagan D. Pyrrole, pyrrolidine, pyridine, piperidine and tropane alkaloids // *Nat. Prod. Rep.* 2000. Vol. 17, № 5. P. 435-446.
- [9] Butler M.S., Robertson A.A., Cooper M.A. Natural product and natural product derived drugs in clinical trials // *Nat. Prod. Rep.* 2014. Vol. 31, № 11. P. 1612-1661.
- [10] Cordell G.A., Quinn-Beattie M.L., Farnsworth N.R. The Potential of Alkaloids in Drug Discovery // *Phytother. Res.* 2001. Vol. 15, № 3. P. 183-205.
- [11] Warnho E.W. When piperidine was a structural problem // *Bull. Hist. Chem.* 1998. Vol. 22. P. 29-34.
- [12] Arcaro C.A., Gutierrez V.O., Assis R.P., Moreira T.F., Costa P.I., Baviera A.M., Brunetti I.L. Piperine, a natural bioenhancer, nullifies the antidiabetic and antioxidant activities of curcumin in streptozotocin-diabetic rats // *PLoS One*. 2014. Vol. 9, № 12. P. 1-21.
- [13] Bano G., Raina R.K., Zutshi U., Bedi K.L., Johri R.K., Sharma S.C. Effect of piperine on bioavailability and pharmacokinetics of propranolol and theophylline in healthy volunteers // *Eur. J. Clin. Pharmacol.* 1991. Vol. 41, № 6. P. 615-617.
- [14] Atal C., Dubey R., Singh J.J. Biochemical basis of enhanced drug bioavailability by piperine: evidence that piperine is a potent inhibitor of drug metabolism // *Pharm. Exp. Ther.* 1985. Vol. 232, № 1. P. 258-562.
- [15] Akhmetova G.S., Ospanova S.I., Sultanova D.A., Yu V.K., Sadyrbayeva F.M., Praliyev K.D. Sintez novykh amidov tsiklopropankarbonovoy kisloty // *Izvestiya nauchno-tekhnicheskogo obshchestva «KANAK»*. 2016. № 4(55). P. 24-30.

Резюме

Г. С. Ахметова, Ү. Б. Исаева, К. Д. Пірәліев, У. М. Датхаев,
Р. Б. Сейдахметова, М. Т. Омырзаков, Д. А. Абдамбаев, Т. М. Сейлханов

АМИДТЕРДІҢ ФТОРБЕНЗОЙЛЫ ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ
ЖӘНЕ МИКРОБҚА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Осы зерттеу аясында амидтердің фторбензойлы қышқылдарының Шоттен-Бауманга сәйкес пиперидинді пара-, мета-, орто-фторобензойлхлоридтермен ацилдеумен синтезделді, бұл *in vitro* тәжірибесінде айқын микробқа қарсы белсенділік көрсетті.

Реакция абсолюттік бензолда салқындалу арқылы жүзеге асырылды. Амин:ацил-лирлеуші агент қатынасы 2:1 алынды.

Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылысы элементтік сараптама және ИҚ, ЯМР спектроскопия, ал жекешелігі – жұқа қабатты хроматография әдісімен дәлелденді.

Түйін сөздер: амидтер, фторбензоилхлорид, пиперидин, микробқа қарсы белсенділік.

Summary

*G. S. Akhmetova, U. B. Issayeva, K. D. Praliyev, U. M. Datkhayev,
R. B. Seidahmetova, M. T. Omyrzakov, D. A. Abdambayev, T. M. Seilkhanov*

SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF FLUOROBENZOIC ACID AMIDES

In the framework of this study, amides of fluorobenzoic acids were synthesized by acylation of piperidine with para-, meta-, ortho-fluorobenzoyl chlorides according to Schotten-Baumann, which showed pronounced antimicrobial activity in the *in vitro* experiment.

The reaction was carried out in absolute benzene with cooling and the ratio amine: acylating agent = 2: 1.

The composition and structure of the synthesized compounds were confirmed by elemental analysis and IR, NMR spectroscopy, individuality – by thin-layer chromatography.

Key words: amides, fluorobenzoyl chloride, piperidine, antimicrobial activity.

УДК 661.526

*У. БЕСТЕРЕКОВ, А. Д. КЫДЫРАЛИЕВА, И. А. ПЕТРОПАВЛОВСКИЙ,
А. А. БОЛЫСБЕК, К. Н. УРАКОВ*

ЮКГУ им. М. Ауэзова, Шымкент, Республика Казахстан

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ NP-УДОБРЕНИЙ С РЕГУЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация. В работе приведены результаты исследований по получению NP-удобрений с регулируемым соотношением питательных веществ на основе 64-71% концентрации раствора аммиачной селитры, представляющего собой промежуточный раствор производства аммиачной селитры по традиционной технологии – технологический раствор после первой ступени выпарки, а также фосфоритной муки. Разработана математическая модель регулирования соотношений питательных элементов – азота и пятиоксида фосфора в целевом продукте, составлены расчетные аналитические выражения. Расчетно-экспериментальными методами выявлена практическая возможность получения NP-удобрений с регулируемым соотношением питательных элементов N:P₂O₅ в производственных образцах 11:11; 13:10; 19:7; 21:6; 23:5 в % или в массовых соотношениях 1:1; 1,3:1; 2,7:1; 3,5:1; 4,6:1. С использованием нормативных методик анализа изучены состав и свойства целевых продуктов, вычислены расходные показатели исходных веществ в расчете на 1 т производимого NP-удобрения, найдены содержания питательных веществ в последнем. Установлено, что расчетные данные по регулированию соотношений питательных веществ в целевых продуктах хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований – среднее отклонение между опытными и расчетными величинами не превышает 1,0%. Показано, что получаемые NP-удобрения по качеству, а также по основным физико-химическим свойствам, достаточно полно отвечают нормативным требованиям, предъявляемым к удобрительной продукции серийного производства.

Ключевые слова: раствор аммиачной селитры, фосфоритная мука, питательные вещества, азот, пятиокись фосфора, NP-удобрения.

Введение. Разработка технологий получения сложных удобрений с регулируемым соотношением питательных веществ в их составе [1-6] имеет важное прикладное значение [7,8], так как при этом открывается реальная возможность приведения качества выпускаемой удобрительной продукции к любым агрохимическим требованиям [9,10], устанавливаемым с учетом вида выращиваемой сельскохозяйственной культуры, а также качественных показателей почвенного покрова посевной территории.

Методика исследований. Сущность разработанной технологии получения NP-удобрений с регулируемым соотношением питательных веществ в их составе заключается в нижеследующем. Раствор аммиачной селитры концентрации 64-71% и температуры 110-130°C известного объема смешивается с расчетной массой фосфоритной муки. В полученную смесь добавляется также расчетная масса модифицирующих минеральных добавок. При этом, в

качестве исходной жидкой системы берут раствор аммиачной селитры, получаемый по традиционной технологии производства аммиачной селитры на выходе из первой ступени выпарки. В качестве фосфатного сырья используют фосфоритную муку. Модифицирующие минеральные добавки представляют собой сульфаты железа и аммония, массы которых берут в количествах, обеспечивающих требуемые массовые соотношения питательных элементов в получаемых продуктах. Полученная суспензионная смесь тщательно перемешивается и при температуре 120-130°C подается на форсунки, а оттуда распыляется в барабан-гранулятор, где высушивается сушильным агентом в прямоточном режиме и гранулируется.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с агрохимическими требованиями, соотношения питательных веществ в продукционном NP-удобрении, можно задавать в виде: $N:P_2O_5 = c:d$, где c – ожидаемое содержание азота в получаемом NP-удобрении, в %; d – ожидаемое содержание P_2O_5 в получаемом NP удобрении, в %.

При известных данных о массе товарной аммиачной селитры (a) в исходном растворе аммиачной селитры концентрации 64-71%, содержания азота в нем (x) по ГОСТ 2-2013, в %, содержания P_2O_5 в добавляемой к раствору аммиачной селитры фосфоритной муке (y) марки ФМ-2 по СТ.ТОО 930640000252-01-2011, в %, могут быть вычислены по выражениям видов:

- масса получаемого NP удобрения $M_{\text{прод}} = \frac{ax}{c}$;
- расчетная масса, добавляемой в раствор аммиачной селитры фосфоритной муки $b = \frac{M_{\text{прод}} \cdot d}{y}$;
- общая масса модифицирующих минеральных добавок, необходимая для дополнительного введения в расчетную смесь раствора аммиачной селитры и фосфоритной муки $M_d = M_{\text{прод}} - (a + b)$

В целевые задачи проведенных исследований входило получение NP-удобрений с соотношениями питательных элементов в продукционных образцах $N:P_2O_5 = 11:11; 13:10; 19:7; 21:6; 23:5$ в %-х или соответственно в массовых соотношениях 1:1; 1,3:1; 2,7:1; 3,5:1; 4,6:1.

Экспериментальные исследования по получению NP-удобрений на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки проводились в лабораторных условиях в ЮКГУ им. М. Ауэзова, а их опытная отработка – на опытном участке производства аммиачной селитры АО «КазАзот».

Результаты выполненных исследований, а также установленные расходные показатели исходных веществ, состав и свойства получаемых целевых продуктов, в расчете на выпуск 1 т NP-удобрения, сведены в таблицы 1-3.

Таблица 1 – Результаты расчетно-экспериментальных исследований

№ п/п	Содержание питательных веществ, в NP продукте по расчету, мас. %		Содержание питательных веществ, в NP продукте по эксперименту, мас. %		Расхождение расчетных и экспериментальных результатов, %	
	N	P ₂ O ₅ общ	N	P ₂ O ₅ общ	N	P ₂ O ₅ общ
1	2	3	4	5	6	7
2	11	11	11,70	11,41	+0,70	+0,41
3	13	10	13,10	9,80	+0,10	-0,20
4	19	7	18,00	6,71	-1,00	-0,29
5	21	6	22,00	5,84	+1,00	-0,16
6	23	5	22,88	4,97	-0,12	-0,03

Таблица 2 – Расходные показатели исходных веществ в расчете на 1 т целевого продукта, содержание питательных веществ в нем

№ п/п	Расход исходных веществ				Содержание питательных веществ в продукте		Содержание питательных элементов в целевом продукте	Массовые соотношения питательных элементов целевом продукте
	АС	H ₂ O	ФМ	Минеральная добавка	N, в АС, т	P ₂ O ₅ в ФМ, т	N/ P ₂ O ₅ , в %/%	N/ P ₂ O ₅
	т	т	т	т				
1	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0,320	0,131	0,647	0,033	0,110	0,109	11/11	1/1
2	0,378	0,154	0,588	0,034	0,130	0,099	13/10	1,3/1
3	0,552	0,225	0,412	0,036	0,189	0,070	19/7	2,71/1
4	0,610	0,249	0,353	0,037	0,209	0,060	21/6	3,5/1
5	0,668	0,273	0,294	0,037	0,229	0,049	23/5	4,6/1

Таблица 3 – Состав и основные физико-химические свойства получаемых NP-удобрений

№ п/п	Массовое соотношение питательных веществ в продукте, N:P ₂ O ₅	Содержания питательных веществ в продукте, %				Влажность продукта, %	Прочность гранул продукта, Н/гр	рН 10% раствора	Гранулометрический состав целевого продукта, масс. %	
		N	P ₂ O ₅ общ	P ₂ O ₅ сыв	P ₂ O ₅ в/р				1-4 мм	2-4 мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	1:1	11	11	10,20	1,30	0,28	66,84	6,42	80-92	79-81
3	1,3:1	13	10	7,00	1,28	0,28	8,70	6,40	90-93	80-85
4	2,7:1	19	7	6,60	1,20	0,27	8,06	6,27	94-98	86-90
5	3,5:1	21	6	4,50	1,20	0,27	8,06	6,30	94-98	90-95
6	4,6:1	23	5	4,60	1,00	0,28	12,15	6,47	94-98	92-97

В условиях проведенных исследований анализ состава и свойств композиционных составляющих и полученного удобрения проводился по методикам, приведенным в нормативной документации на удобрения:

- содержание азота общего в NP – удобрении - по ГОСТ 30181.6-94;
- содержания $P_2O_{5\text{общ}}$; $P_2O_{5\text{суб}}$; $P_2O_{5\text{в/р}}$ в NP удобрении – по ГОСТ 20851.2-75;
- содержание влаги в продукте – по ГОСТ 20851.4, на влагомере Mettler

Toledo

- прочность гранул NP удобрения – на приборе ИПГ – 1М;
- рН 10% раствора - на приборе И-160 МИ

Как видно из таблицы 1, расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются. Среднее отклонение между опытными и расчетными величинами не превышает 1,0%. Из данных таблиц 2.3 также следует, что получаемые при этом NP-удобрения достаточно полно отвечают нормативным требованиям, предъявляемым к удобрительной продукции серийного производства.

Вывод. Таким образом, разработана математическая модель регулирования соотношений питательных элементов в NP-удобрительной продукции, и она, вполне обоснованно, может быть рекомендована к практическому применению.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Российская Федерация, патент №2216526; МПК C05B 11/06 (2006.01), C05G1/00 (2006.01). Абрамов О.Б., Способ получения сложного NPK-удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ. №2002125154/12, Заявл. 19.09.2002; Оpubл. 20.11.2003.

[2] Российская Федерация, патент № 2378232; C05C 1/00 (2006.01). Абрамов О.Б., Бойков С.В., Захарова О.М., Киселевич П.В., Медянцева Д.Г. Способ получения сложного азотно-фосфорного минерального удобрения. ЗАО «ЗМУ Кирово-Чепецкого химического комбината (RU), № 2008133089/15; Заявл. 11.08.2008; Оpubл. 10.01.2010.

[3] Российская Федерация, патент №2626947; МПК C01C 1/00 (2006.01), C05C 1/00 (2006.01), A01P 21/00 (2006.01). Туголуков А.В., Вальшев Д.В., Елин О. Л. Фосфор калий азот содержащее NPK – удобрение и способ получения гранулированного фосфоркалий-азотсодержащего NPK-удобрения. АО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим» (RU), № 2016107776; Заявл. 03.03.2016; Оpubл. 02.08.2017.

[4] Овчинников Л.Н., Тюренкин С.В., Королёв Д.А. Математическая модель по регулированию химического состава гранул NK-удобрений. (Ивановский государственный химико-технологический университет) // Изв. высших учебных заведений. Серия химия и хим. технология. – 2008. – 51, № 3. – С. 96-98.

[5] Маденов Б.Д., Сейтпазаров 4.Р., Беглов Б.М. Азотнофосфорные удобрения, получаемые введением в плав аммиачной селитры фосфоритной муки Чилисайского месторождения // Хим. пром-сть. – 2012. – 89, № 7. – С. 327-332.

[6] Воробьева Т.А., Костина Н.В. и др. Исследования физико-механических свойств удобрений на основе аммонийной селитры с неорганическими добавками // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2013. – 56, №11. – С. 100-103.

[7] Пак Д.Г., Маматалиев А.А., Намазов Ш.С. и др. Азотфосфоркалийсодержащие удобрения на основе аммиачной селитры, фосмуки центральных Кызылкумов, местного хлорида калия и их физико-химические и товарные свойства // Узб. Хим. ж. – 2017. – № 1. – С. 59-66.

[8] Ботиров Б.Б., Беглов Б.М. Пути повышения качества аммиачной селитры. (ИОНХ АНРУз) // Хим. технол. контроль и упр. – 2008. – № 6. – С. 12-24.

- [9] Павлова Г.С. Агрехимическое обслуживание сельскохяйственного производства // Техника и оборудование для села. – 2007. – № 2. – С. 6-10.
- [10] Ghiga R., Iovi A., Negrea P. Исследование оптимальных условий процесса получения NP удобрений с питательными микрореществами // Bui. řti. Univ. "Folitelin." Titqoara. Ser. Chim. ji ing. med. – 2008. – 53, № 1-2. – С. 276-278.

REFERENCES

- [1] Rossiyskaia Federacia, patent №2216526; MPK C05B 11/06 (2006.01), C05G1/00 (2006.01). Abramov O.B., Sposob poluchenie slozhnogo NPK-udobreniya s reguliruemim sootnosheniem pitatelnieh veshchiv. №2002125154/12, Zayavl. 19.09.2002; Opubl. 20.11.2003.
- [2] Rossiyskaia Federacia, patent №2378232; MPK C05C 1/00 (2006.01). Abramov O.B., Boykov S.V., Zaharova O.M., Kiselevich P.V., Medyancheva D.G. Sposob polucheniya slizhnogo azotno-fosfornogo mineralnogo udobreniya. ZAO «ZMU Kirovo-Chepenckogo chimicheskogo kombinata» (RU), № 2008133089/15; Zayavl. 11.08.2008; Opubl. 10.01.2010.
- [3] Rossiyskaia Federacia, patent №2626947; MPK C01C 1/00 (2006.01), C05C 1/00 (2006.01), A01P 21/00 (2006.01). Tugolukov A.V., Valyshev D.V., Elin O.L. Fosfor kalii azot sodержashchee NPK-udobrenie i spocob polucheniya granulirovannogo fosforkaliy-azotcoder-zhashchego NPK-udobreniya. AO «Mineralno-chimicheskaya kompaniya «EvroChim» (RU), № 2016107776; Zayavl. 03.03.2016; Opubl. 02.08.2017.
- [4] Ovchinnikov L.N., Tyurenkin S. V., Korolyov D. A., Matematicheskaya modely po regulirovaniyu himicheskogo granul NK- udobreniy (Ивановский государственный химико-технологический университет) // Izv. Vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya khimiya I khim. tekhnologiya. 2008. 51, №3. P. 96-98.
- [5] Madenov B.D., Seitnazarov H.R., Beglov B.M., Azotnofosfornye udobreniya, poluchaemye vvedeniem v plav ammiachnoi selitry fosforitnoi muki Chilisaiskogo mestorozhdeniya // Chim. Promsty. 2012. 89, № 7. P. 327-332.
- [6] Vorobyeva T.A., Kostina N.V. i dr. Issledovaniya fiziko-mehanicheskikh svoystv udobreniy na osnove ammoniynoi selitry s neorganicheskimi dobavkami // Izv. Vuzov. Khimiya i chim. technol. 2013. 56, № 11. P. 100-103.
- [7] Pak D.G., Mamataliev A.A., Namazov Sh.S. i dr. Azotfosforkaliysoderzhashchie udobreniya na osnove ammiachnoi selitry, fosmuki centralnykh Kyzylkumov, mestnogo chloride kaliya i ih fiziko-chimicheskie i tovarnye svoystva // Yzb. Chim.zh. 2017. №1. P. 59-66.
- [8] Botirov B.B., Beglov B.M. Puti povysheniya kachestva ammiachoy selitry. (IONCh ANRUZ) // Chim. Tehnol. Kontroly i upr. 2008. № 6. P. 12-24.
- [9] Pavlova G.S. Agrochimическое obsluzhivanie selyskohyaystvennogo proizvodstva // Tehnika i oborydovanie dlya sela. 2007. № 2. P. 6-10.
- [10] Ghiga R., Iovi A., Negrea P. Issledovanie optimalnykh usloviy processa polucheniya NP udobreniy s pitatelnyimi mikrobecshestvami // Bui. řti. Univ. "Folitelin." Titqoara. Ser. Chim. ji ing. med. 2008. 53, № 1-2. P. 276-278.

Резюме

*У. Бестереков, А. Д. Кыдыралиева, И. А. Петропавловский,
А. А. Болысбек, К. Н. Ураков*

ТАҒАМДЫҚ ЗАТТАРДЫҢ ҚАТЫНАСТАРЫ РЕТТЕЛІНЕТІН NP-ТЫҢАЙТҚЫШТАРЫН АЛУ БОЙЫНША ЕСЕПТІК-ТӘЖІРИБЕЛІК ЗЕРТТЕУЛЕР НӘТИЖЕЛЕРІ

Тағамдық заттардың қатынастары реттелінетін NP-тыңайтқыштарын алу бойынша есептік-тәжірибелік зерттеулер жүргізілді. Зерттеулер нәтижесінде аммиак селитрасын дәстүрлі технология бойынша өндіру өндірісінде бірінші буландыру

сатысынан кейін алынатын шоғыры 64-74% аммиак селитрасы ерітіндісі және фосфорит ұны негізінде тағамдық заттардың қатынастары реттелінетін NP-тыңайтқыштарын алудың ісжүзінде мүмкіндігі анықталды. Мақсатты өнім құрамындағы тағамдық заттар қатынасын реттеудің математикалық моделі жасалынды. Есептік-тәжірибелік тәсілдермен құрамында тағамдық заттардың қатынастары N:P₂O₅ 11:11; 13:10; 19:7; 21:6; 23:5 % немесе массалық қатынаста 1:1; 1,3:1; 2,7:1; 3,5:1; 4,6:1 болатын өнімдер алынды. Қалыптық талдау әдістемелері қолданысында өнімдік заттардың құрамы мен қасиеттері зерттелді, мақсаттық өнімнің 1 т шығымына қатысты бастапқы заттардың шығындық көрсеткіштері анықталды, өнім құрамындағы тағамдық заттар мөлшерлері табылды. Мақсаттық өнімдер құрамындағы тағамдық заттардың мүмкінді қатынастары туралы есептік мәліметтер тәжірибелік зерттеу нәтижелерімен жақсы үйлеседі – олардың бір-бірінен орташа ауытқуы 1 %-дан аспайды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, алынатын NP-тыңайтқыштары сапасы және негізгі физика-химиялық қасиеттері бойынша сериялы өндірілетін тыңайтқыштық өнімдерге қойылатын қалыптық талаптарға жеткілікті түрде толықтай жауап береді.

Түйін сөздер: аммиак селитрасы ерітіндісі, фосфорит ұны, тағамдық заттар, азот, фосфордың бес тотығы, NP-тыңайтқыштар.

Summary

*U. Besterekov, A. D. Kydyralieva, I. A. Petropavlovskiy,
A. A. Bolysbek, K.N. Urakov*

RESULTS OF COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL STUDIES ON THE PRODUCTION OF NP-FERTILIZERS WITH A REGULATED RATIO OF NUTRIENTS

Computational and experimental studies were carried out to obtain NP-fertilizers with a regulated ratio of nutrients. The results of the research showed the feasibility of obtaining NP-fertilizers with adjustable nutrient balance, based on 64-71% of the concentration of the solution of ammonium nitrate, obtained by traditional technology of production of ammonium nitrate after the first stage residue, as well as phosphate. A mathematical model for regulating the ratios of nutrients in the target product has been developed. Calculation and experimental methods of the products obtained with the ratio of nutrients N:P₂O₅ 11:11; 13:10; 19:7; 21:6; 23:5 in % or mass ratios 1:1; 1,3:1; 2,7:1; 3,5:1; 4,6:1. The composition and properties of production samples were studied with the use of normative methods of analysis, the consumption parameters of the initial substances per 1 ton of the target product were determined, the nutrient content of the product was found. The calculated and experimental data are in good agreement - the average deviation between the experimental and calculated values does not exceed 1.0%. From the results of the research it follows that the resulting NP - fertilizers fully meet the regulatory requirements for fertilizer products of serial production.

Key words: ammonium nitrate solution, phosphate flour, nutrients, nitrogen, phosphorus pentoxide, NP-fertilizers.

УДК 547.823:615.212

Г. С. АХМЕТОВА¹, У. Б. ИСАЕВА^{1,2}, К. Д. ПРАЛИЕВ¹, У. М. ДАТХАЕВ²,
М. Т. ОМЫРЗАКОВ², Д. А. АБДАМБАЕВ², О. Т. СЕЙЛХАНОВ³

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

²НАО «Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова»,
Алматы, Республика Казахстан,

³Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Республика Казахстан

СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЯ НОВОГО ПРОТИВОМИКРОБНОГО ПРЕПАРАТА АІР-10

Аннотация. В рамках настоящего исследования ацилированием тиоморфолина адамантанкарбонилхлоридом по Шотген-Бауману синтезирован амид адамантанкарбонической кислоты, с целью получения фармакологически приемлемой формы синтезирован его комплекс включения с β -циклодекстрином, препарат АІР-10, который в эксперименте *in vitro* проявил противомикробную и фунгицидную активность.

Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении и соотношении амин: ацилирующий агент = 2:1.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК, ЯМР спектроскопии, индивидуальность – тонкослойной хроматографией.

Ключевые слова: амиды, адамантанкарбонилхлорид, тиоморфолин, противомикробная активность, фунгицидная активность

К настоящему периоду в мире циркулируют тысячи опасных инфекционных заболеваний, которые способны заражать сельскохозяйственные растения, домашних животных, а также человека. Кроме того, постоянно поступает информация о возникновении новых, ранее неизвестных инфекционных заболеваний. Ввиду крайне высокой генетической изменчивости возбудителей инфекций, проблема терапии усложняется возникновением лекарственно устойчивых форм возбудителей, для лечения которых требуются эффективные средства лечения [1-5]. Кроме того, зачастую, разрабатываемые препараты, обладают высокой токсичностью для клеток живого организма. Вследствие чего, несмотря на успехи фармацевтической отрасли, поиск и разработка эффективных и безопасных лекарственных средств остаются чрезвычайно актуальными.

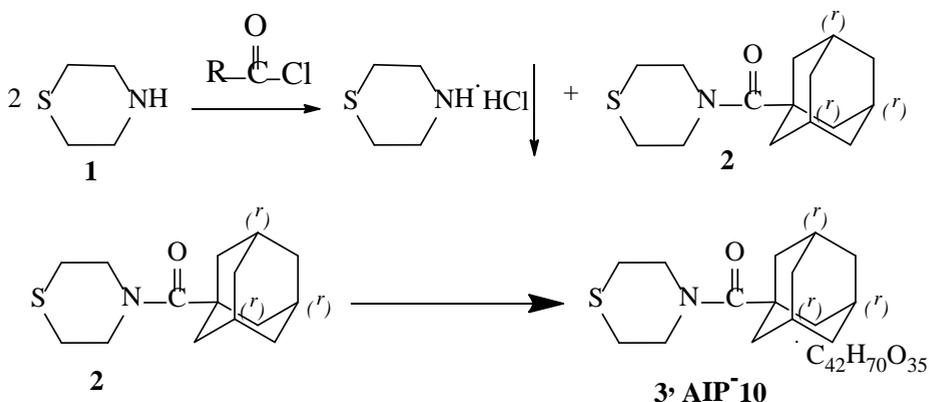
Одним из подходов увеличения количества эффективных терапевтических средств, является модификация существующих, но утративших терапевтический эффект, коммерческих препаратов различными лигандами. Введение в молекулу потенциального лекарственного вещества дополнительной фармакофорной группы может «привить» ему нужную биоактивность или даже уменьшить побочные свойства такие как токсичность.

Настоящее исследование является продолжением работ по синтезу биологически активных амидов [6-9].

Известно, что производные адамантана проявляют биоактивность, которые включают противовирусные [10,11], антибактериальные [12,13], противовоспалительные активности [14], ингибирование центральной нервной системы 11 β -HSD1 [15].

Проведена целенаправленная модификация, позволяющая объединить в одну молекулу такие фармакофорные группы как адамантановый и тиоморфолиновый фрагменты, что очевидно, может привести к новым потенциально биологически активным препаратам с целью синтетической сборки фармакофорных структурных фрагментов, придающих молекуле заданный тип биоактивности,

С этой целью проведено ацилирование тиоморфолина (1) с адамантанкарбонилхлоридом по Шоттен-Бауману. Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении. Амин : ацилирующий агент взяты в соотношении 2:1.



Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч. Контроль за ходом реакции проводили по ТСХ. Выпавший осадок гидрохлорида исходного амина (1) отфильтровывали, маточник упаривали досуха, остаток, представляет собой целевой продукт реакции – амид адамантанкарбоновой кислоты (2).

Синтезированный амид выделен, очищен и охарактеризован на основании данных ИК, ЯМР¹³C спектроскопии, индивидуальность – тонкослойной хроматографией. Выходы, данные R_f, элементного микроанализа и ИК-спектроскопии представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход, R_f, данные микроанализа и ИК-спектроскопии амида адамантанкарбоновой кислоты (2)

Соединение	Выход, %	R _f , *элюент	Т.пл., °С	ИК-спектр ν , см ⁻¹		Брутто формула
				C=O	C-H	
2	53	0,77	108-109	1625,4	2901,5	C ₁₅ H ₂₃ NOS
*Элюент: бензол : диоксан = 3 : 2.						

В ИК спектре амида (2) исчезает полоса поглощения N-H при 3500–3300 см⁻¹, наблюдается интенсивная полоса поглощения карбонила амидной группы (C=O) в области 1625,4 см⁻¹, а также полоса поглощения в области 2901,5 см⁻¹, которая свидетельствует о валентных колебаниях насыщенной метиленовой группы.

В спектре ЯМР¹³ С целевого соединения амида адамантанкарбоновой кислоты наблюдается наличие характерного высокочастотного синглетного сигнала карбонила амидной группы, который наблюдается при 175,92 м.д. (таблица 2).

Таблица 2 – Значения химических сдвигов атомов углерода в спектре ЯМР ¹³С амида адамантанкарбоновой кислоты (2)

Соединение	Химические сдвиги (CDCl ₃), δ, м.д.						
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Адамантил	C=O
2	27,85	48,08	–	48,08	27,85	C ₉ 41,92; C _{10,18,17} 39,20; C _{11,13,15} 28,52; C _{12,14,16} 36,64;	175,92

Комплекс включения с β-циклодекстрином 1-(4-адамантанкарбонил-амид)тиоморфолина (3) изучен на антимикробную активность в лаборатории микробиологии АО «Научный центр противоиных препаратов» на музейных штаммах микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-P, *Escherichia coli* ATCC 8739, *Candida albicans* ATCC 10231. Выбор объектов заключался в использовании грам-положительных, грам-отрицательных микроорганизмов, а также грибов. Результаты биологических испытаний представлены в таблицах 3–5.

Препарат под шифром AIP-10 плохо растворим в водных растворах, в качестве растворителя использовали DMSO (таблицы 3-5), которые также выступали положительными контролями. Сравнительная оценка антимикробной активности проводилась по отношению к коммерческим препаратам.

В результате скрининга было установлено, что препарат AIP-10 в отношении *S.aureus* ATCC 6538-P и *E.coli* ATCC 8739 (таблица 3,4), антимикробной активностью обладает в минимальной бактерицидной концентрации 1250 мкг/мл и бактериостатической активностью обладает в концентрации 625 мкг/мл.

Соединение AIP-10 фунгицидной активностью в отношении *C.albicans* ATCC 10231 (таблица 5), обладает в минимальной бактерицидной концентрации 625 мкг/мл.

Таблица 3 – Оценка минимальной бактерицидной концентрации в отношении культуры *S. aureus* ATCC 6538-P

Концентрация, мкг/мл	Тест-штамм <i>S. aureus</i> ATCC 6538-P			
	AIP-10	AMP	DMSO	
			Эффективность	Концентрация, %
10 000	—	**	—	50
5000	—	**	+	25
2500	—	—	+	12,5
1250	—	+	+	6,25
625	+*	+	+	3,125
312	+	+	+	1,6
250	+	+	+	0,8
156	+	+	+	0,4
78	+	+	+	0,2
39	+	+	+	0,1
20	+	+	+	0,05
10	+	+	+	0,025
5	+	+	+	0,0125
2,5	+	+	+	0,0063
1,25	+	+	+	0,0031

Примечания: 1. AMP – ампициллин; 2. «+» – наличие роста; 3. «-» – отсутствие роста; 4. «*» – бактериостатическое действие; 5. «**» – препарат в данных концентрациях не тестировался.

Таблица 4 – Оценка минимальной бактерицидной концентрации в отношении культуры *E. coli* ATCC 8739

Концентрация, мкг/мл	Тест-штамм <i>E. coli</i> ATCC 8739			
	AIP-10	AMP	DMSO	
			Эффективность	Концентрация, %
10 000	—	**	—	50
5000	—	**	—	25
2500	—	-	+	12,5
1250	—	+	+	6,25
625	+*	+	+	3,125
312	+	+	+	1,6
250	+	+	+	0,8
156	+	+	+	0,4
78	+	+	+	0,2
39	+	+	+	0,1
20	+	+	+	0,05
10	+	+	+	0,025
5	+	+	+	0,0125
2,5	+	+	+	0,0063
1,25	+	+	+	0,0031

Примечания: 1. AMP – ампициллин; 2. «+» – наличие роста; 3. «-» – отсутствие роста; 4. «**» – препарат в данных концентрациях не тестировался.

Таблица 5 – Оценка минимальной фунгицидной концентрации в отношении культуры *C.albicans* ATCC 10231

Концентрация, мкг/мл	Тест-штамм <i>C.albicans</i> ATCC 10231			
	AIP-10	Fluc	DMSO	
			Эффективность	Концентрация, %
10 000	–	**	–	50
5000	–	**	–	25
2500	–	–	+	12,5
1250	–	+	+	6,25
625	–	+	+	3,125
312	+	+	+	1,6
250	+	+	+	0,8
156	+	+	+	0,4
78	+	+	+	0,2
39	+	+	+	0,1
20	+	+	+	0,05
10	+	+	+	0,025
5	+	+	+	0,0125
2,5	+	+	+	0,0063
1,25	+	+	+	0,0031

Примечания: 1. Fluc – флуконазол; 2. «+» – наличие роста; 3. «-» – отсутствие роста; 4. «**» – препарат в данных концентрациях не тестировался.

Таким образом, установлена противомикробная и фунгицидная активность препарат AIP-10.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная химическая часть. Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на окиси алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в тонком слое между пластинками KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JNM-ECA400 фирмы «JEOL» (400 и 100.8 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС.

1-(4-адамтанкарбониламид)тиоморфолина (2). В круглодонную, двугорлую колбу объемом 200 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1 г (0,00969 моль) тиоморфолина (1) в 20 мл абсолютного бензола и прикапывают медленно при охлаждении раствор 0,96 г (0,00485 моль) адамантанкарбонилхлорида, предварительно растворенного в 30 мл абсолютного бензола. Наблюдается разогревание реакционной смеси и интенсивное образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывается на во-

ронке Шотта, маточный раствор концентрируется на роторном испарителе. Получают 1,36 г (53 % от теоретического) 1-(4-адамantanкарбонил-амид)тиоморфолина (2.1.8) в виде белых кристаллов с т.пл. (108-109)⁰С, R_f 0,77 (элюент – бензол-диоксан – 3:2).

Комплекс с β-циклодекстрином 1-(4-адамantanкарбониламид) тиоморфолина (3). Смешивают горячие растворы 0,6 г (0,00226 моль) 1-(4-адамantan-карбониламид)тиоморфолина (2) в 15 мл этилового спирта и 2,57 г (0,00226 моль) β-циклодекстрина в 40 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50-55 ⁰С, получают 2,98 г комплекса включения адамантанкарбониламид тиоморфолина (3) с β-циклодекстрином.

Экспериментальная биологическая часть. Исследование проводили методом двукратных серийных разведений в жидкой питательной среде. Для определения антимикробной активности применяли бульон Мюллера-Хинтона, для определения фунгицидной активности – бульон Сабуро. Среды для изучения антибиотикочувствительности стандартизированные и рекомендованные CLSI [16-18].

В пробирки типа «Eppendorf» вносили по 0,5 мл питательной среды. В первую пробирку ряда вносили 0,5 мл раствора исследуемого образца. Перемешали, приготовили ряд разведений ИВ с кратностью разведения в два раза. В каждом ряду ставили четыре контрольные пробирки: контроль среды, контроль растворителя (негативный контроль или контроль влияния ДМСО разной концентрации на жизнеспособность клеток), положительный контроль (препарат сравнения) и контроль роста культуры. Во все пробирки, кроме контроля среды, добавили по 0,05 мл исследуемого тест-штамма микроорганизма.

Образцы с бактериальными посевами инкубировали в течение 18-24 часа при 37±1 ⁰С. По истечении времени инкубации, проводили высев на чашки Петри с плотной питательной средой. Чашки с посевами помещали в термостат для инкубации на 18–24 часа при 37±1 ⁰С.

Образцы с *S.albicans* инкубировали в течение 48-72 часа при температуре 22±1 ⁰С. По истечении времени инкубации, был произведен высев на чашки Петри с плотной питательной средой. После высева чашки с посевами помещали в термостат для инкубации на 48-72 часа при температуре 22±1 ⁰С. Все исследования проводились в трех повторах.

Учет результатов проводили по наличию видимого роста микроорганизмов на поверхности плотной питательной среды. Минимальной бактерицидной концентрацией (МБК) считали наименьшую концентрацию, которая подавляла полный рост микроорганизмов. Минимальной бактериостатической концентрацией считали концентрацию препарата, которая задерживала рост микроорганизмов.

Работа выполнена в рамках грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05131065.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Global Health Estimates 2016: Deaths by Cause, Age, Sex, by Country and by Region, 2000–2016. – Geneva: World Health Organization, 2018. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>
- [2] Tacconelli E., Carrara E., Savoldi A., Harbarth S., Mendelson M. et al. Discovery, research, and development of new antibiotics: the WHO priority list of antibiotic-resistant bacteria and tuberculosis // *Lancet Infect. Dis.* – 2018. – Vol. 18, No 3. – P. 318-327.
- [3] Asher M. New drugs cost US \$ 2,6 billion to develop // *Nature reviews drug discovery.* – 2014. – P. 877.
- [4] Cars O., Hedin A., Heddini A. The global need for effective antibiotics – moving towards concerted action // *Drug resistance updates.* – 2011. – Vol. 14, No 2. – P. 68-69.
- [5] Sharland M., Pulcini C., Harbarth S., Zeng M., Gandra S., Mathur S., Magrini N. Classifying antibiotics in the WHO Essential Medicines List for optimal use-be AWaRe // *Lancet Infect. Dis.* – 2018. – Vol. 18, No 1. – P. 18-20.
- [6] Galewicz-Walesa K., Pachuta-Stec A. The synthesis and properties of N-substituted amides of 1-(5-methylthio-1, 2, 4-triazol-3-yl) - cyclohexane-2-carboxylic acid // *Medical Academy in Lublin.* – 2003. – Vol. 9. – P. 118-125.
- [7] Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity // *International Journal of ChemTech Research.* – 2011. – Vol. 3. – P. 203-209.
- [8] Firdaus, Husain D., Naid T., Soekamto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells // *International Journal of ChemTech Research.* – 2017. – Vol. 10. – P. 27-33.
- [9] Ахметова Г.С., Осланова С.И., Султанова Д.А., Ю В.К., Садырбаева Ф.М., Пралиев К.Д. Синтез новых амидов циклопропанкарбоновой кислоты // *Известия научно-технического общества «КАХАК».* – 2016. – № 4(55). – С. 24-30.
- [10] Моисеев И.К., Коньков С.А., Овчинников К.А. и др. Синтез и противовирусная активность новых производных адамантанового ряда // *Химико-фармацевтический журнал.* – 2011. – Т. 45, № 10. – С. 9-13.
- [11] Шибнев В.А., Гараев Т.М., Финогенова М.П. и др. Некоторые пути преодоления резистентности вирусов гриппа А к препаратам адамантанового ряда // *Химико-фармацевтический журнал.* – 2012. – Т. 46, № 1. – С. 3-7.
- [12] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash E.A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J.* – 2010. – Vol. 18. – P. 123-128.
- [13] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J.* – 2010. – Vol. 18. – P. 123-128.
- [14] Zhu X.-h., Sun J., Wang Sh., Bu W., Yao M.-n., Gao K., Song Y., Zhao J.-y., Lu Ch.-t., Zhang E.-h., Yang Zh.-f., Wen A.-d. Synthesis, crystal structure, superoxide scavenging activity, anticancer and docking studies of novel adamantyl nitroxide derivatives // *J. of Molec. Struc.* – 2016. – Vol. 1108. – P. 611-617.
- [15] O'Brien-Brown J., Jackson A., Reekie T.A., Barron M.L., Werry E.L., Schiavini P., McDonnell M., Munoz L., Wilkinson Sh., Noll B., Wang Sh., Kassiou M. Discovery and Pharmacological Evaluation of a Novel Series of Adamantyl Cyanoguanidines as P2X7 Receptor Antagonists // *Eur. J. Med. Chem.* – 2017. – Vol. 21, № 130. – P. 433-439.
- [16] CLSI M100-S25. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing // *CLSI.* – 2015. – Vol. 35, No 3. – 236 p.
- [17] CLSI M27-A2. Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeast // *CLSI.* – 2002. – Vol. 22, No 15. – 51 p.
- [18] Семина Н.А. Методические указания по определению чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам / Н.А. Семина, С.В. Сидоренко, С.П. Резван, С.А. Грудинина, Л.С. Страчунский, О.У. Стецюк, Р.С. Козлов, М.В. Эйдельштейн, Е.А. Ведмина, Л.Г. Столярова, И.В. Власован, З.С. Середа / Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. – М., 2004. – 53 с.

REFERENCES

[1] Global Health Estimates 2016: Deaths by Cause, Age, Sex, by Country and by Region, 2000–2016. Geneva: World Health Organization, 2018. [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>

[2] Tacconelli E., Carrara E., Savoldi A., Harbard S., Mendelson M. et al. Discovery, research, and development of new antibiotics: the WHO priority list of antibiotic-resistant bacteria and tuberculosis // *Lancet Infect. Dis.* 2018. Vol. 18, No 3. P. 318-327.

[3] Asher M. New drugs cost US \$ 2,6 billion to develop // *Nature reviews drug discovery.* 2014. P. 877.

[4] Cars O., Hedin A., Heddini A. The global need for effective antibiotics – moving towards concerted action // *Drug resistance updates.* 2011. Vol. 14, No 2. P. 68-69.

[5] Sharland M., Pulcini C., Harbarth S., Zeng M., Gandra S., Mathur S., Magrini N. Classifying antibiotics in the WHO Essential Medicines List for optimal use-be AWARe // *Lancet Infect. Dis.* 2018. Vol. 18, No 1. P. 18-20.

[6] Galewicz-Walesa K., Pachuta-Stec A. The synthesis and properties of N-substituted amides of 1-(5-methylthio-1, 2, 4-triazol-3-yl) - cyclohexane-2-carboxylic acid // *Medical Academy in Lublin.* 2003. Vol. 9. P. 118-125.

[7] Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity // *International Journal of ChemTech Research.* 2011. Vol. 3. P. 203-209.

[8] Firdaus, Husain D., Naid T., Soekamto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells // *International Journal of ChemTech Research.* 2017. Vol. 10. P. 27-33.

[9] Ahmetova G.S., Ospanova S.I., Sultanova D.A., Ju V.K., Sadyrbaeva F.M., Praliev K.D. Sintez novyh amidov ciklopropankarbonovoj kisloty // *Izvestija nauchno-tehnicheskogo obshhestva «KAHAK».* 2016. No 4(55). P. 24-30.

[10] Moiseev I.K., Kon'kov S.A., Ovchinnikov K.A. i dr. Sintez i protivovirusnaja aktivnost' novyh proizvodnyh adamantanovogo rjada // *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal.* 2011. Vol. 45, No 10. P. 9-13.

[11] Shibnev V.A., Garaev T.M., Finogenova M.P. i dr. Nekotorye puti preodolenija rezistentnosti virusov gripa A k preparatam adamantanovogo rjada // *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal.* 2012. Vol. 46, No 1. P. 3-7.

[12] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash E.A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J.* 2010. Vol. 18. P. 123-128.

[13] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J.* 2010. Vol. 18. P. 123-128.

[14] Zhu X.-h., Sun J., Wang Sh., Bu W., Yao M.-n., Gao K., Song Y., Zhao J.-y., Lu Ch.-t., Zhang E.-h., Yang Zh.-f., Wen A.-d. Synthesis, crystal structure, superoxide scavenging activity, anticancer and docking studies of novel adamantyl nitroxide derivatives // *J. of Molec. Struc.* 2016. Vol. 1108. P. 611-617.

[15] O'Brien-Brown J., Jackson A., Reekie T.A., Barron M.L., Werry E.L., Schiavini P., McDonnell M., Munoz L., Wilkinson Sh., Noll B., Wang Sh., Kassiou M. Discovery and Pharmacological Evaluation of a Novel Series of Adamantyl Cyanoguanidines as P2X7 Receptor Antagonists // *Eur. J. Med. Chem.* 2017. Vol. 21, No 130. P. 433-439.

[16] CLSI M100-S25. Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing // *CLSI.* 2015. Vol. 35, No 3. 236 p.

[17] CLSI M27-A2. Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeast // *CLSI.* 2002. Vol. 22, No 15. 51 p.

[18] Semina N.A. Metodicheskie ukazaniya po opredeleniju chuvstvitel'nosti mikroorganizmov k antibakterial'nym preparatam / N.A. Semina, S.V. Sidorenko, S.P. Rezvan, S.A. Grudinina, L.S. Strachunskij, O.U. Stecjuk, R.S. Kozlov, M.V. Jejdel'shtej, E.A. Ved'mina, L.G. Stoljarova, I.V. Vlasovan, Z.S. Sereda / *Federal'nyj centr gossanjepidnadzora Minzdrava Rossii. M., 2004. 53 p.*

Резюме

*Г. С. Ахметова, У. Б. Исаева, К. Д. Пралиев, У. М. Датхаев,
М. Т. Омырзаков, Д. А. Абдамбаев, Т. М. Сейлханов*

МИКРОБҚА ҚАРСЫ ЖАҢА АІР-10 ПРЕПАРАТЫНЫҢ СИНТЕЗИ ЖӘНЕ ФАРМАКОЛОГИЯСЫ

Осы зерттеу аясында адамантанкарбон қышқылының амиді Шоттен-Бауман әдісі бойынша тиоморфолинді адамантанкарбонилхлоридімен ацилдеу синтезі арқылы жүргізілді, фармакологиялық тұрғыдан қолайлы форманы алу мақсатында β -циклодекстринмен қосу арқылы оның комплексі, АІР-10 препараты синтезделді, бұл *in vitro* тәжірибесінде микробқа қарсы және фунгицидтік белсенділік көрсетті.

Реакция абсолюттік бензолда салқындату арқылы жүзеге асырылды. Амин:ацил-лирлеуші агент қатынасы 2:1 алынды.

Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылысы элементтік сараптама және ИҚ, ЯМР спектроскопия, ал жекешелігі – жұқа қабатты хроматография әдісімен дәлелденді.

Түйін сөздер: амидтер, адамантанкарбонилхлорид, тиоморфолин, микробқа қарсы белсенділік, фунгицидтік белсенділік.

Summary

*G. S. Akhmetova, U. B. Issayeva, K. D. Praliyev, U. M. Datkhayev,
M. T. Omyrzakov, D. A. Abdambayev, T. M. Seilkhanov*

SYNTHESIS AND PHARMACOLOGY OF THE NEW ANTIMICROBIAL DRUG AIP-10

In present research, amide adamantanecarboxylic acid was synthesized according to the Schotten-Bauman by the method acylation of thiomorpholine with adamantanecarbonyl chloride, in order to obtain a pharmacologically acceptable form, the drug AIP-10 was synthesized in combination with β -cyclodextrin, which showed antimicrobial and fungicidal activity in the practice of *in vitro*.

The reaction was carried out in absolute benzene with cooling and the ratio amine: acylating agent = 2: 1.

The composition and structure of the synthesized compounds were confirmed by elemental analysis and IR, NMR spectroscopy, individuality - by thin-layer chromatography.

Key words: amides, adamantanecarbonyl chloride, thiomorpholine, antimicrobial activity, fungicidal activity.

A. N. SABITOVA, B.B.BAYAKHMETOVA

Shakarim State University of Semey, Semey, Republic of Kazakhstan

EXTRACTION AND COMPONENT COMPOSITION OF COAL FROM MAIKUBEN DEPOSIT

Abstract. This article discusses the production of important organic compounds by extracting coal from the Maikuben deposit using various solvents such as benzene and hexane. For the first time, the composition of extracts was studied by IR spectroscopic method. As a result of IR spectroscopic study of hexane and benzene extracts, saturated, unsaturated, aromatic compounds, and amines were determined. A comparative analysis of benzene and hexane extract was made.

Keyword: coal, extraction, extractable substances, coal quality, solvent, IR spectroscopy.

Introduction. One of the properties of coals that determine the molecular structure is their effect on various types of solvents. Since coals of various types and degrees of metamorphism swell at low temperatures, various products can be extracted from them.

By nature, the swelling and dissolution of coal is a process very close to each other. Due to the dissolution of the solvent in the coal, coal edema occurs. The results of the experiment show that the process of coal edema is a reversible process. The process of edema occurs due to the formation of intermolecular bonds between the solvent molecule and the organic mass of coal (OMC) [1, 2].

Solvent extraction at boiling point is performed to produce rock wax, lignite, and peat. To do this, we studied the kinetics of the extraction process at the boiling point of the solvent and a certain pressure, grinding coal to a certain amount (0.5–6 mm), mixing coal and solvent with a mass ratio of 1:3 [3].

In milder conditions, it is possible to extract organic substances from coal to several tens of percent. For example, 24% of the organic mass of coal was extracted with a yield of 42% volatiles.

The composition and content of the extract depend on the structural and chemical parameters of the coal and the physical and chemical properties of the solvent used. For example, 40 solvents were studied and the maximum yield of the extract was observed when using anthracene oil as a solvent, when using quinoline and paraffins of low origin [4].

One of the parameters that are important for the output of the extract is the temperature. The extraction mechanism in a softer position differs from the extraction mechanism at a high temperature ($t = 400\div 450$ °C). When extracted under mild conditions, the solvent can only dissolve part of the organic mass of coal bound between the molecules. During high-temperature extraction, destructive processes occur, and the resulting products are stabilized by hydrogen released due

to the disproportion of the organic mass of coal, or by hydrogen released from the solvent, if the solvent is a hydrogen donor [5].

It follows that the coal molecule is considered as an agglomerate of various compounds with different structures and properties, and it should be considered that the dissolution mechanism is more complex than individual compounds.

The study of coal dissolution conditions is one of the most important sections of organic chemistry, including coal chemistry.

At atmospheric pressure, solid combustible ores can be partially dissolved by exposure to various organic solvents. When the temperature increases, the amount of soluble substances increases and shows the maximum dose of the solvent when the boiling point is reached [6].

The study of the influence of various solvents on solid combustible ores shows that the amount of dissolved substances that pass into the solvent depends on the composition, physical and chemical properties of the solvent and solid fuel, the dissolution conditions and the degree of carbon dioxide of the solid fuel [7].

Research materials and methods. This article presents for the first time the results of research on the physical and chemical characteristics and extraction of coal in the Maikuben deposit.

Brown coal from the Maikuben Deposit was used for experimental research. Maikuben is a quarry located 160 km southwest of Pavlodar and 110 km from the power plant. The estimated life of the section is more than 30 years, which is a reliable base for the supply of raw materials. The coal extracted here is brown and belongs to the group of 3 B coals in terms of humidity. Its production is carried out in an open way. It is supplied to Ekibastuz GRES-1, as well as to other thermal power plants and industrial enterprises, as well as for domestic use in Kazakhstan and other countries.

Extraction of coal with organic solvents under normal conditions is carried out on the Soxhlet apparatus. The Soxhlet device consists of four parts: a flask heater, a flask, a Soxhlet extractor, and a reverse refrigerator. The parts of the device are connected to each other via a slot.

The main part of the device is the Soxhlet extractor. The top and bottom of the extractor are connected by two tubes. One of the two tubes is much wider than the other, it passes steam from the round bottom flask into the extractor. The second, thin, siphon tube again removes the condensed solvent collected in the extractor.

The filter paper cartridges are loaded with carbon weighting (65g of coal : 500 ml of solvent). The cartridge is placed in the extractor and the solvent is poured into the extractor by bending the siphon tube. The extractor is connected to the refrigerator, and the flask turns on the heater.

The physical and chemical characteristics of the brown coal of the Maikuben deposit were determined for the first time using the LabsysEvo analyzer.

The IR spectrum of coal products was taken on a Spektrum 65 IR Fourier spectrophotometer (Perkin Elmer company) in the range of 4000–450 cm^{-1} . KBr with a diameter of 3 mm was used as tablets. The ratio of coal and CBD is 1: 200.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The results of technical analysis of the Maikuben coal deposit are presented in table 1.

Table 1 – Physical and chemical characteristics of Maikuben coal deposit

№	Characteristic	Unit	Index	Average value
1	Humidity	%	W	18,0
2	Ash content	%	A	19,8
3	Volatiles output	%	V	42,9
4	Sulfur	%	S	0,8
5	Carbon	%	C	73,5
6	Hydrogen	%	H	4,83
7	Nitrogen	%	N	0,93
8	Oxygen	%	O	19,25
9	Phosphorus	%	P	0,04

Table 1 shows, that the studied coal of the Maikuben deposit is characterized by low ash content and humidity. The analysis of coal showed that the content of elements, in particular carbon and hydrogen, oxygen, the coals of the Maikuben deposit are brown and belong to the humus coals of the technological brand 3B.

The study of the qualitative composition of coal samples from the Maikuben deposit was determined from the group bands in the IR spectra obtained using the Cary 660 FTIR IR-Fourier spectrophotometer (figure 1).

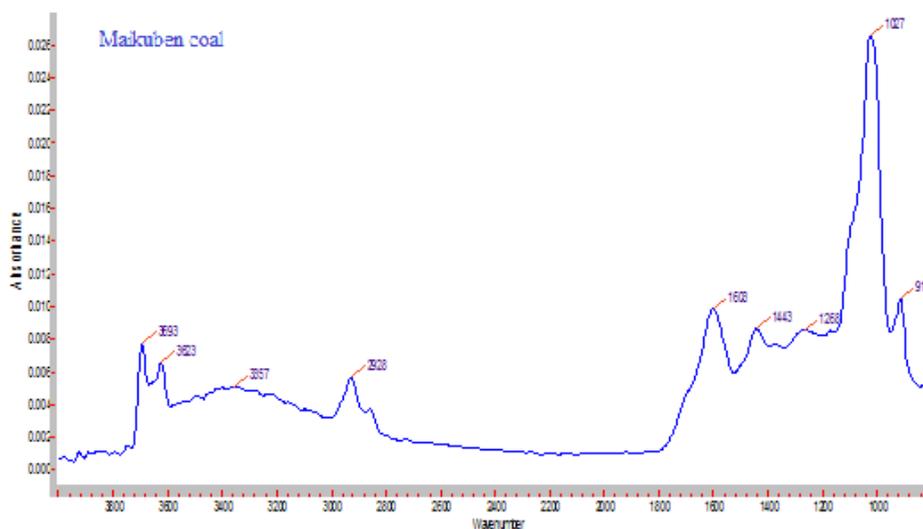


Figure 1 – Graph of the IR spectrum of coals

Absorption bands characteristic of valence vibrations of amides, aromatic hydrocarbons, aromatic and arylalkyl esters, and alcohol hydroxyl were identified in the IR spectra of the studied coal (table 2).

Table 2 – Characteristics of IR spectra in the Maikuben deposit

Fluctuation	Type of compound	Frequency, cm ⁻¹
VOH	Hydroxyl group	3693(av.), 3623(av.), 3357 (str.)
VOH (bond)	Alcohols	–
VCH	Methylene groups in the benzene ring	2928 (str.)
VC=C	Double carbon bonds of primary amides	1603 (av.)
VHC-CH	Arenas	916 (av.)
VCOC	Aromatic and arylalkyl esters	1268 (wk.)
VC-O; -OH-	Primary alcohols	1027 (str.)
VCH ₂	Methylene group	1443 (av.)
VOH (bond)	Phenols	–
VC=O	Ester	–
Note: 1 str. – strong; 2 av. – average; 3 wk. – weak.		

In the process of coal extraction on the Soxhlet apparatus, the following solvents were obtained: benzene, n-hexane. The conditions of the extraction process are shown in table 3. The ratio of the coal and the solvent taken for the study is 1:5. The extraction was carried out at the boiling point of the solvents for a week.

The composition of liquid extraction products was studied by physical and chemical analysis methods.

Table 3 – Parameters of the Maikuben coal extraction process in the Soxlet apparatus

Solvent	Carbon mass, g	Volume of solvent, ml	Temperature, °C
Benzene	70,0	400,0	80,1
Hexane	80,0	600,0	68,0

The study of the extract content after extraction in the Soxhlet apparatus of the Maikuben deposit was made using IR spectroscopy.

The results of IR spectroscopy of benzene extract obtained from the extraction of coal from the Maikuben deposit in the Soxhlet apparatus are shown in table 4.

The content of n-hexane extract obtained as a result of extraction of coal from the Maikuben deposit in the Soxhlet apparatus, according to IR spectroscopy, is shown in table 5.

In the IR spectroscopy data shown in figure 3, absorption bands of aliphatic compounds, olefins and naphthenes and saturated compounds were detected in the composition of n-hexane extract.

Table 4 – Composition of benzene extract of coal deposit using IR spectroscopy

Fluctuation	Type of compound	Frequency, cm ⁻¹	Intensity
ν_{NH_2}	Primary amines	3443,03	Weak
ν_{NH_2}		3641,92-3610,64	Weak
δ_{NH}		1248,89-1176,89	Weak
$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$	Aromatic compounds (-C=C-C=C-) (=C-H)	3090,56	Average
		3035,74	Average
		3071,03	Strong
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$		1670,92	Average
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$		849,88	Weak
$\nu_{\text{C}-\text{H}}$		774,18	Weak
ν_{CH}	Alkanes, (-CH ₂ -) -C(-CH ₃) ₂	2906,12	Weak
$\delta_{\text{C}-\text{C}}$		2887,19	Strong
		2818,80	Strong
		1478,68	Strong
		1393,32	Average
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	Ketones	1754,09	Weak
		1719,51	Strong
$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	Ethers	1178,64	Weak
$\nu_{\text{HC}-\text{CH}}$	Saturated compounds	728	Strong
		464,12	

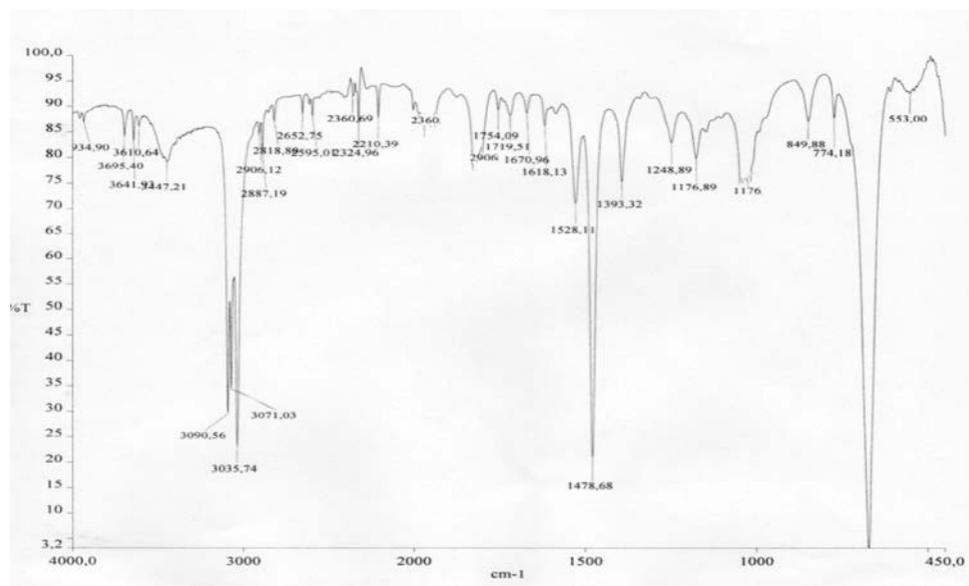


Figure 2 – IR spectrum of benzene extract obtained from the extraction of coal from the Maikuben deposit in the Soxhlet apparatus

Table 5 – Composition of n-hexane coal extract from the Maikuben Deposit using IR spectroscopy

Fluctuation	Type of compound	Frequency, cm ⁻¹	Intensity	
ν_{NH_2}	Primary amines	3437,09	Weak	
δ_{NH}		1248,81-1210,06	Weak	
δ_{NH_2}		1619,62	Strong	
ν_{CH}	Alkanes	2927,21	Strong	
$\delta_{\text{C-C}}$		(-CH ₂ -)	2874,43	Strong
		-C(-CH ₃) ₂	1466,87 1378,88	Average
$\nu_{\text{C=C}}$	Alkenes	1958,74	Weak	
$\nu_{\text{C=C}}$		1854,84	Weak	
ν_{CH}	Aldehydes (typical only for aldehydes)	2734,09	Weak	
		883,80	Average	
$\nu_{\text{C-O}}$	Ethers	1219,33	Weak	
		1136,02	Weak	
ν_{OH}	Alkohols	1065,23	Average	
		1018,56	Average	
$\nu_{\text{HC-CH}}$	Saturated compounds	905,43	Strong	
		603,46		

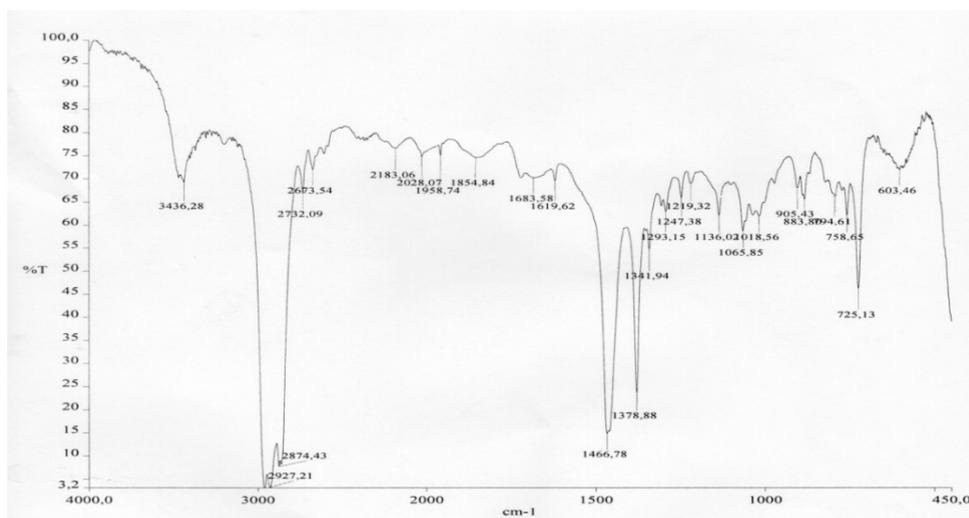


Figure 3 – The IR spectrum of the hexane extract obtained from extraction of coal deposits Maikuben in Soxhlet apparatus

The study of the IR spectra of benzene extract obtained from extraction revealed absorption bands characteristic of aromatic, aliphatic compounds, amines, esters, ketones and saturated compounds.

Conclusions. Thus, as a result of the study of the IR spectra of benzene extract obtained from the extraction of coal from the Maikuben deposit in the Soxhlet apparatus, absorption bands were determined and they are typical for aromatic, aliphatic compounds.

The study of IR spectra of n-hexane extracts obtained from the extraction of coal from the Maikuben deposit in the Soxhlet apparatus revealed absorption bands of caliphate compounds, olefins, naphthenes and saturated compounds.

The process of coal extraction can distinguish valuable organic substances:

a) alkanes, including nonadecane, and naphthalenes are obtained from coal using a benzene solvent;

b) using a hexane solvent from among the aliphate hydrocarbons, decane, undecane, from the aromatic hydrocarbons of benzene are obtained.

REFERENCES

[1] Makitra R.G., Midyana G.G., Alchikova E.Ya. Influencing properties of solvents on the yield of the extract from coal // Chemistry of solid fuel. 2013. N 4. P. 12-15.

[2] Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina Ye.T., Maloletnev A.S. Thermal cracking of fuel Oil in slate mixture // The Bulletin of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2018. P. 42-47. <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.5>

[3] Gulmaliev A.M., Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myttykbaeva Zh.K. Thermodynamic analysis of the gasification of the Kenderliksoye oil shale // Chemistry of Solid Fuel. 2013. N 6. P. 49-53.

[4] Zherebtsov S.A. Extraction and component composition of bitumoids of solid fuels // KSTU Bulletin. 2018. N 1. P. 169-179.

[5] Analysis of the liquid products obtained by extraction processing of brown coal Kairbekov Zh.K., Yershova J.T., Akbaeva D.N. // Beremzansky VIII international congress of chemistry and chemical technology. Almaty, 2014. P. 245-248.

[6] Makitra R.G., Bryk D.V. Influence of the nature of solvents on coal swelling // Chemistry of solid fuel. 2010. N 3. P. 26-30.

[7] Makitra R.G., Pristansky Z.E. Dependence of the degree of coal swelling on the physical and chemical properties of solvents // Chemistry of solid fuel. 2001. N 5. P. 3-7.

Резюме

А. Н. Сабитова, Б. Б. Баяхметова

МАЙКӨБЕ КЕН ОРНЫ КӨМІРІНІҢ ЭКСТРАКЦИЯСЫ ЖӘНЕ КОМПОНЕНТТІК ҚҰРАМЫ

Мақалада Майкүбен кен орнынан бензол және гексан сияқты әртүрлі еріткіштерді пайдалана отырып көмірден маңызды органикалық қосылыстарды алу қарастырылады. Алғашқы рет сығындылардың құрамы ИК-спектроскопиялық әдіспен зерттелді. Гександы және бензолды сығындыларды ИК-спектроскопиялық зерттеу нәтижесінде қаныққан, қанықпаған, ароматты қосылыстар мен аминдер анықталды. Бензол және гексан сығындыларына салыстырмалы талдау жүргізілді.

Түйін сөздер: көмір, экстракция, экстрагиrlenетін заттар, көмір сапасы, еріткіш, ИК-спектроскопия.

Резюме

А. Н. Сабитова, Б. Б. Баяхметова

**ЭКСТРАКЦИЯ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ УГЛЯ
ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЙКУБЕН**

В статье рассматривается получение важных органических соединений путем извлечения угля из месторождения Майкубен с использованием различных растворителей, таких как бензол и гексан. Впервые состав экстрактов был изучен ИК-спектроскопическим методом. В результате ИК-спектроскопического исследования гексановых и бензольных экстрактов были определены насыщенные, ненасыщенные, ароматические соединения и амины. Проведен сравнительный анализ бензольного и гексанового экстрактов.

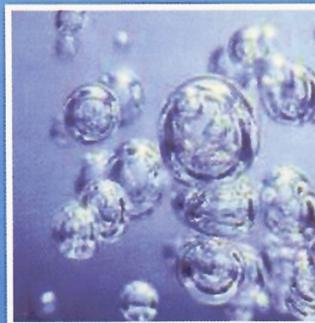
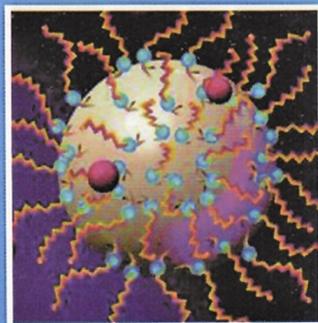
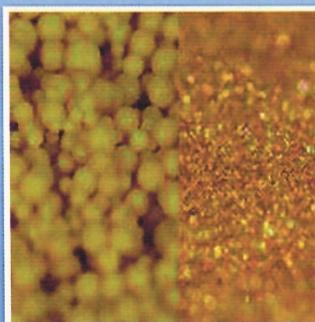
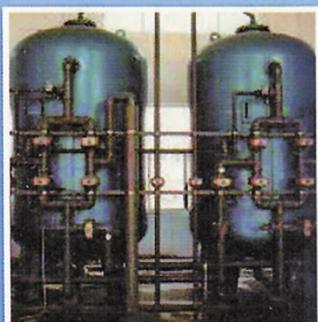
Ключевые слова: уголь, экстракция, экстрагируемые вещества, качество угля, растворитель, ИК-спектроскопия.

**Работы Института химических наук
имени А.Б. Бектурова, вышедшие в 2018–2019 гг.**

**Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химических наук имени А.Б.Бектурова**

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

СИНТЕТИЧЕСКИЕ И ПРИРОДНЫЕ ИОНИТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ



Алматы, 2018

УДК 541.183.12.(64+13)+66.064.66.067.38.+66.071
ББК 24.7
Е 69

Утверждено к печати решением Ученого Совета Ордена Трудового Красного Знамени АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» (протокол № 4 от 28 июня 2018 г.).

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.Б. Умерзакова,
доктор химических наук, доцент В.Д. Кравцова.

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина. **Синтетические и природные иониты для сорбционных технологий.** - Алматы, 2018. - 440 с.; Библ.: 843 назв.

ISBN 978-601-332-041-0

В монографии обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области синтеза и применения ионообменников на основе синтетических и природных исходных соединений, как важнейшей составляющей современных экологически чистых технологий, близких к принципам «зеленой химии». Рассмотрены способы синтеза и модификации ионитов, методы активации органических и неорганических соединений с целью получения заданных свойств природных сорбентов.

Обсужены особенности кинетики и механизма взаимодействия глицидиловых производных ароматических соединений с полиаминами, условия получения сульфокатионитов сульфированием исходных полимеров серной кислотой и олеумом. Показана возможность синтеза полимеров пространственной структуры на основе кислород- и азотсодержащих соединений и изучена их сорбционная способность по ионам металлов и органических соединений.

Освещены методы модификации природных бентонитов, цеолитов, шунгитов, почво- и гуминсодержащих веществ и их применение в сорбционных технологиях.

Особое внимание уделено технологиям очистки воды (как сточных, так и природных), для обеспечения оборотного водоснабжения промышленных предприятий, повышения урожайности сельского хозяйства и улучшения экологической обстановки в Казахстане.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических сотрудников, занятых в области химии и химической технологии высокомолекулярных соединений и ионного обмена, органического синтеза, гидрометаллургии, нефтепереработки и охраны окружающей среды, а также для преподавателей, PhD докторантов, магистрантов и студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

Работа выполнена по гранту Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05131439 на тему «Синтез и модификация наноструктурных ионообменных мембран и создание на их основе инновационных систем водоподготовки».

ISBN 978-601-332-041-0

© Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Т.В. Ковригина

Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химических наук имени А.Б. Бектурова

Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Е.А. Мельников

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ МИРОВОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Алматы 2019

УДК 665.6/.7

ББК 35.514

Е 69

Утверждено к печати решением Ученого Совета Ордена Трудового Красного Знамени АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» (протокол № 9 от 19 июня 2019 г.).

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.К. Курманалиев,
доктор химических наук, профессор Т.К. Джумадилов.

Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А.

Состояние и перспективы мировой нефтеперерабатывающей промышленности. - Алматы, 2019. - 562 с.; Библ.: 336 назв.

ISBN 978-601-80738-9-2

В монографии раскрыта общая тенденция развития нефтяной отрасли в Казахстане, странах СНГ и мире в целом, дана ее характеристика как одной из основных экономик нефтедобывающих стран. Обобщены литературные данные по становлению мировой нефтеперерабатывающей промышленности и ее современное состояние. Показано, что общемировой тенденцией в этой отрасли является уменьшение разведанных запасов легкой нефти и появление альтернативных источников энергии. В связи с этим дальнейшее развитие нефтеперерабатывающей промышленности направлено на повышение глубины переработки нефти и нефтяных остатков. Поиск новых технологий и катализаторов, стойких к высокому содержанию серы, металлоорганики, парафинов и других примесей, является основной задачей ближайшего будущего.

В монографии показано, что нефтеперерабатывающие заводы имеют высочайший уровень водопотребления, который предполагает разработку и внедрение эффективных способов обессоливания сточных вод с целью сокращения их сброса и возвращения части воды в технологический цикл.

Авторами показаны собственные разработки технологий очистки промышленных сточных вод Казахстанских нефтеперерабатывающих заводов и внедрение оборотного водоснабжения на этих предприятиях.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических сотрудников, занятых в области разведки, добычи и переработки нефти и газа, очистки промышленных сточных вод и охраны окружающей среды, а также для преподавателей, PhD докторантов, магистрантов и студентов профильных высших учебных заведений.

ISBN 978-601-80738-9-2

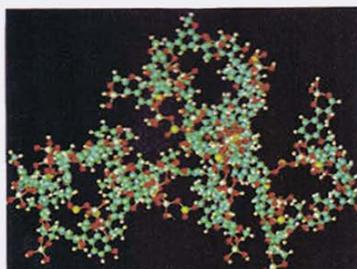
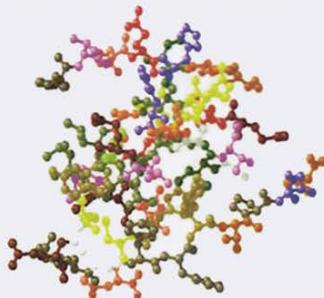
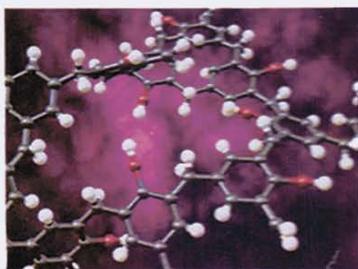
Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А.

Е.Е. Ерғожин
М.Қ. Құрманәлиев



ЖОҒАРЫ

МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР



ӘОЖ 54 (075)**ҚБЖ 24.1я73****E65**

*Баспаға Алматы технологиялық университеті жанындағы
Республикалық оқу-әдістемелік кеңесінің шешімімен ұсынылған
(хаттама № 2, «21» маусым 2019 жыл)*

Пікір жазғандар:

Әбілов Ж.Ә. - х.ғ.д., әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің профессоры;

Тәжібаева С.М., - х.ғ.д., әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің профессоры;

Чалов Т.К. - х.ғ.д., Ә.Б. Бектуров атындағы Химия ғылымдар институтының бас ғылыми қызметкері, профессор

Ерғожин Е.Е.

E65 Жоғары молекулалық қосылыстар. Жоғары оқу орындары студенттеріне арналған оқулық /**Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ.** – Алматы, Альманахъ, 2019 – 452 бет.

ISBN 978-601-7590-33-8

Оқулықта жоғары молекулалық қосылыстардың құрылысы, алыну жолдары, физика-химиялық қасиеттері және негізгі өкілдері қарастырылған. Полимерлерді өңдеу, пайдалану және бұзылу кезінде жүретін физика-химиялық процесстердің рөлі көрсетілген. Арнайы қасиеттерге иеленген полимерлер мен жоғары молекулалық қосылыстар ғылымындағы соңғы жетістіктер мен жаңа бағыттарға ерекше назар аударылған.

Оқулық жоғары оқу орындарының студенттеріне, магистрантар мен ғылыми қызметкерлерге арналған.

E19.1;140.T.28.C

ӘОЖ 54 (075)**ҚБЖ 24.1я73**

Бұл басылымға барлық құқықтар «Альманахъ» баспа үйіне тиесілі.

Авторлық құқық иесінің келісімінсіз кез келген тәсілмен көбейтуге тыйым салынады.

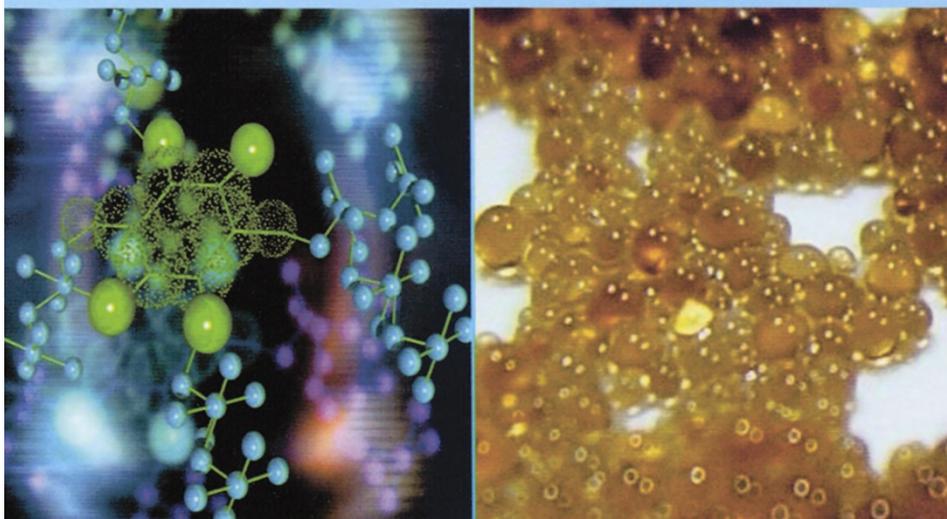
ISBN 978-601-7590-33-8

© Ерғожин Е.Е.,
Құрманәлиев М.Қ., 2019
© Альманахъ, 2019

Еңбек Қызыл Ту Орденді
«Ә.Б.Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты»
Акционерлік қоғамы

Е.Е.ЕРҒОЖИН., Н.Ә. БЕКТЕНОВ

**ЭПОКСИМЕТАКРИЛАТ СОПОЛИМЕРЛЕРІ
НЕГІЗІНДЕГІ КОМПЛЕКС ТҮЗГІШ
ИОНАЛМАСТЫРҒЫШТАР**



УДК 541.64.183.12: 678

ББК 35.71

Е65

«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ
Ғылыми кеңесінің шешімі баспаға бекітілді
(хаттама № 4 28 маусым 2018 ж)

Рецензенттер:

Жұмәділов Т.Қ -химия ғылымдарының докторы, профессор,
Тәжібаева С.М. -химия ғылымдарының докторы, профессор

Е.Е. Ерғожин., Н.Ә. Бектенов.

Эпоксиметакрилат сополимерлері негізіндегі комплекс түзгіш
ионалмастырғыштар . - Алматы, 2019.-232 б.; Библ.:441; Сурет 111;
Кеште 105.

ISBN 978-9965-877-51-3

Бұл монографияда эпоксиметакрилат сополимерлері негізіндегі комплекс тузуші ионалмастырғыштар алудың қазіргі кездегі даму деңгейі мен оның негізінде алынған полиэлектролиттердің практикада қолдану ерекшеліктері көрсетілген.

Кітап ғылыми-педагогикалық, инженер-техникалық мамандарға, жоғары молекулалық қосылыстар, ион алмасу саласын зерттеушілерге, мұнайхимиясы, органикалық және бейорганикалық синтез, химия-технологиялық мекемелері мен ғылыми-зерттеу институттары мамандарына арналған. Химия, қолданбалы экология, гидрометаллургия, атом өнеркәсібінің мамандықтарымен жоғары оқу орындарының студенттеріне, магистранттарына, PhD докторанттарына, дәріс беретін ұстаздарға кең көлемде пайдалануына болады.

Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитетінің қаржылай қолдауымен ҒТБ № BR05234667 «Берілген қасиеттерге ие бейорганикалық, органикалық полимерлі қосылыстарды, жүйелер және материалдарды алудың физика-химиялық негіздері» (шифр Ф. 0796) гранты бойынша орындалды.

ISBN 978-9965-877-51-3

© Е.Е. Ерғожин., Н.Ә. Бектенов.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РК
АО «ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК ИМ. А.Б.БЕКТУРОВА»

Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г.

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ К ИОНАМ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИНТЕРГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ



АЛМАТЫ 2019

УДК 541.4./41
ББК 24.7
Д42

Рекомендовано к печати Ученым советом АО «Института химических наук им. А.Б. Бектурова» МОН РК(протокол № 3 от 04.03.2019 г.)

Ответственный редактор д.х.н., профессор Умерзакова М.Б.

Рецензенты: д.х.н., профессор Чалов Т.К.; д.х.н., профессор Мухитдинова Б.А.

Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г.

Высокоселективные к ионам редкоземельных элементов интергелевые системы: монография / Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г.- Алматы, 2019. – 217с.

ISBN 978-601-80738-7-8

В монографии обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований в области синтеза и применения интергелевых систем. Рассмотрены различные способы получения высокоионизованных редкосшитых полимеров кислотной и основной природы.

Широко представлены результаты исследований сорбции редкоземельных металлов на примере сорбции лантана, церия, неодима, самария. Показаны особенности десорбции на примере десорбции лантана из матрицы полимеров. Представлена возможность селективного извлечения ионов редкоземельных металлов на примере лантана и церия.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов – научных работников, преподавателей вузов, работающих в области химии и технологии высокомолекулярных соединений и гидрометаллургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по грантам AP05131302 и A305131451 (приоритет: Рациональное использование природных, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции; подприоритет: Полимерные материалы со специальными свойствами, прикладные научные исследования) в рамках грантового финансирования научных исследований на 2018-2020 гг.

ISBN 978-601-80738-7-8

© Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

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

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ
ПОЛИИМИДЫ**

**Алматы
2019**

УДК 547
ББК 24.7
М 74

РЕЦЕНЗЕНТЫ

доктор химических наук, профессор Е.О. Батырбеков
доктор химических наук, профессор Мейірова Г.И.

Модифицированные алициклические полиимиды: монография /
Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. – Алматы, 2019. – 222 с., библиограф. 520 назв., табл. 55, ил. 85.

ISBN 978-601-7052-26-3

В монографии систематизированы результаты исследований по модифицированным алициклическим полиимидам, приведены данные по новым смешанным арилалициклическим полиимидам, особенностям модификации алициклических полиимидов некоторыми другими полимерами, пористым арилалициклическим (со)полиимидам, гибридным полимерным системам, металлсодержащим композициям, а также технологии производства нового полимерного лака для выпуска различных изделий технического назначения.

Монография предназначена для специалистов, работающих в области химии и технологии высокомолекулярных соединений, и может быть полезна преподавателям и студентам химических и химико-технологических специальностей.

ISBN 978-601-7052-26-3

© Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б.

МАЗМҰНЫ

<i>Хақимболатова К.Х., Тусупқалиев Е.А., Жұмағалиев С.Ж., Баимбетов М.Н., Қайнарбаева Ж.Н.</i> Ең маңызды мономерлер – кейбір этен туындыларының масс-спектрлерінің зерттеуі.....	24
<i>Мұқанова М.С., Түсіпқалиев Е.А., Жұмағалиев С.Ж., Баимбетов М.Н., Әуезова В.А.</i> Кейбір қысымды төмендететін препараттар және олардың туындыларының молекулалық иондар фрагментациясының масс-спектрлері және ерекшеліктері.....	40
<i>Жұмағалиев С.Ж., Мұқанова М.С., Әнуарбекова И.Н., Рахымбеков Ж.А.</i> 1,2-диаминэтаннің кейбір бірірінбасқан туындыларының масс-спектрлері.....	57
<i>Жұмаділов Т.Қ., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М., Химэрсэн Х., Жора А.Д., Малымбаева З.Б.</i> Неодим, рений және скандий иондарын сорбциялауда өзара өтімді полимерлік торлардың қашықтан әрекеттесу ерекшеліктері.....	68
<i>Михайловская Т.П., Воробьев П.Б., Кадирбеков Қ.А., Курмақызы Р.</i> 4-метилпиридиннің парциалды тотығуындағы оксидванадилді катализаторларымен Тi, Sn, Zn түрлендірілген оксидтерінің каталиткалық белсенділігі.....	77
<i>Жақина А.Х., Тақибәева А.Т., Семенова С.А., Ақжолтай А.Н., Әлжанқызы А.</i> Табиғи биополимерлерден алынған дисперсті жүйенің сорбциялық қасиеттерін зерттеу....	84
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Иманғазы А.М.</i> Каталиткалық тотығу мен тотықтырғыш аммонолиз реакцияларының механизмін зерттеудегі кванттық химияның рөлі.....	92
<i>Жақина А.Х., Тақибәева А.Т., Семенова С.А., Әлжанқызы А., Ақжолтай А.Н.</i> Биополимер негізіндегі поликомплекстер.....	110
<i>Тастанбеков Д.Б., Турсынбекова М.М.</i> Остеосинтезге арналған медициналық импланттарды биобдырайтын полимерлерді қысыммен құю әдісімен дайындау.....	117
<i>Ниязбекова А.Б.</i> Көбікті бетон технологиясына қажетті шикізаттарды зерттеу.....	122
<i>Сатаева С.С., Мукамбетқалиева А.Н.</i> Тура айдау бензин фракциясы негізінде эксплуатациялық көрсеткіштері жақсартылған отындық композициялар алу.....	135
<i>Тургунов Э., Файзуллаева М.Ф.</i> Кейбір ацетилен аминспирттері және галондты аммоний тұздары мен олардың негіздерінің биологиялық белсенділігі.....	142
<i>Ниязбекова А.Б.</i> Бейорганикалық фосфатты композициялардың беттік-белсенді заттардың қатысуымен қорғаныштық қабілеттерін зерттеу.....	150
<i>Жигаленок Я.С., Аметов А.А., Кохметова С.Т., Галеева А.К.</i> LiClO ₄ ПК/ДМЭ шешімдерінде ұсынылған литий коррозиялы фильмдеріндегі ақы ауыстыруды зерттеу.....	161
<i>Камбарова Э.А., Бектенов Н.А., Гавриленко М.А.</i> Полиэтиленполиамин және эпоксидті шайырмен модифицирленген шунгиттер арқылы ағынды сулардан қорғасын ионын экстракциялау.....	170
<i>Жарқынбек Т.Е., Қыстаубаева Н.У., Малмакова А.Е., Фасхутдинов М.Ф., Пірәлиев Қ.Ж., Ю В.К.</i> Екі валентті металл иондары бар пиперидиноксифосфонат кешендерінің синтезі және құрылысы.....	180
<i>Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Манабаева А.М.</i> Әртүрлі еріткіштермен көмірлерді термиялық өңдеу.....	189
<i>Өмірзақова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Еспенбетов А.С.</i> Алициклдік сополиимид және алкилді монтмориллонит негізіндегі композициялар.....	198

<i>Кадирбеков К.А., Алтынбек А.Д., Кадирбеков А.К., Прназарова А.Ж., Абюров А.Ж., Рыспаева А.А., Тилеуханова К.Т., Ажигулова Р.Н.</i> Уран руднигінің қышқылды қайтарма ерітінділерін ионитті ластаушы қоспалардан акрилоамид негізіндегі флокулянттарды пайдалана отырып тазарту.....	207
<i>Утелбаев Б.Т., Сулейменов Э.Н., Утелбаева А.Б.</i> Заттардың атомды молекулалық құрылымындағы «электромагнитті материя».....	220
<i>Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Манабаева А.М.</i> ИҚ-Фурье спектроскопиялық әдіспен қоңыр көмірдің органикалық заттарын зерттеу.....	230
<i>Щепетов А.А., Жигаленок Я.С., Кохметова С.Т., Галеева А.К., Курбатов А.П.</i> Натрий-ионды аккумуляторлар үшін лангбейнит құрылымы бар катод материалын әзірлеу.....	240
<i>Ахметова Г.С., Исаева Ұ.Б., Пірәлиев К.Д., Датхаев У.М., Сейдахметова Р.Б., Омырзаков М.Т., Абдамбаев Д.А., Сейлханов Т.М.</i> Амидтердің фторбензойлы қышқылдарының синтезі және микробқа қарсы белсенділігі.....	248
<i>Бестереков У., Қыдырәлиева А.Д., Петропавловский И.А., Болысбек А.А., Ураков К.Н.</i> Тағамдық заттардың қатынастары реттелінетін NP-тыңайтқыштарын алу бойынша есептік-тәжірибелік зерттеулер нәтижелері.....	257
<i>Ахметова Г.С., Исаева У.Б., Прәлиев К.Д., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Абдамбаев Д.А., Сейлханов Т.М.</i> Микробқа қарсы жаңа АІР-10 препаратының синтезі және фармакологиясы.....	263
<i>Сабитова А.Н., Баяхметова Б.Б.</i> Майкөбе кен орны көмірінің экстракциясы және компоненттік құрамы.....	272
<i>А.Б. Бектуров</i> атындағы химия ғылымдар институтының 2018–2019 жылдары шыққан жұмыстары.....	280

СОДЕРЖАНИЕ

<i>ХакиMBOLATOVA K.X., Тусупкалиев Е.А., Жумагалиев С.Ж., Баимбетов М.Н., Кайнарбаева Ж.Н.</i> Изучение масс-спектров наиболее важных мономеров – некоторых производных этена.....	24
<i>Муканова М.С., Тусупкалиев Е.А., Жумагалиев С.Ж., Баимбетов М.Н., Ауезова Ы.А.</i> Масс-спектры и особенности фрагментации молекулярных ионов некоторых гипотензивных препаратов и их производных.....	40
<i>Жумагалиев С.Ж., Муканова М.С., Ануарбекова И.Н., Рахимбеков Ж.А.</i> Масс-спектры некоторых монозамещенных производных 1,2-диаминоэтана.....	57
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М., Химэрсэн Х., Жора А.Д., Малимбаева З.Б.</i> Особенности дистанционного взаимодействия взаимопроникающих полимерных сеток при сорбции ионов неодима, рения и скандия.....	68
<i>Михайловская Т.П., Воробьев П.Б., Кадирбеков К.А., Курмакызы Р.</i> Каталитическая активность модифицированных оксидами Ti, Sn, Zr оксиднованадиевых катализаторов в парциальном окислении 4-метилпиридина.....	77
<i>Жакина А.Х., Такибаева А.Т., Семенова С.А., Ақжолтай А.Н., Әлжанқызы А.</i> Исследование сорбционных свойств дисперсной системы, полученной из природных биополимеров.....	84
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Имангазы А.М.</i> Роль квантовой химии в изучении механизма реакций каталитического окисления и окислительного аммонолиза.....	92
<i>Жакина А.Х., Такибаева А.Т., Семенова С.А., Әлжанқызы А., Ақжолтай А.Н.</i> Поликомплексы на основе биополимера.....	110
<i>Тастанбеков Д.Б., Турсынбекова М.М.</i> Изготовление медицинских имплантов для остеосинтеза методом литья биоразлагаемых полимеров под давлением.....	117
<i>Ниязбекова А.Б.</i> Исследование сырья, необходимого для технологии пенобетона.....	122
<i>Сатаева С.С., Мукамбеткалиева А.Н.</i> Получение топливных композиций с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе прямогонной бензиновой фракции.....	135
<i>Тургунов Э., Файзуллаева М.Ф.</i> Биологическая активность некоторых ацетиленовых аминоспиртов и галоидаммониевых солей на их основе.....	142
<i>Ниязбекова А.Б.</i> Исследование ингибирующей способности неорганических фосфатных композиций в присутствии поверхностно-активных веществ.....	150
<i>Жигаленок Я.С., Аметов А.А., Кохметова С.Т., Галеева А.К.</i> Исследование переноса заряда в литиевых коррозионных плёнках, образованных в растворах LiClO ₄ в смеси ПК/ДМЭ.....	161
<i>Камбарова Э.А., Бектенов Н.А., Гавриленко М.А.</i> Модифицирование шунгитов полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой для извлечения ионов свинца из сточных вод.....	170
<i>Жарқынбек Т.Е., Кыстаубаева Н.У., Малмакова А.Е., Фасхутдинов М.Ф., Пралиев К.Д., Ю В.К.</i> Синтез и строение комплексов пиперидиноксифосфоната с ионами двухвалентных металлов.....	180
<i>Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Манабаева А.М.</i> Термическая обработка углей различными растворителями.....	189

<i>Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Еспенбетов А.С.</i> Композиции на основе алициклического сополимида и алкилированного монтмориллонита.....	198
<i>Кадирбеков К.А., Алтынбек А.Д., Кадирбеков А.К., Прназарова А.Ж., Абюров А.Ж., Рыспаева А.А., Тилеуханова К.Т., Ажигулова Р.Н.</i> Очистка кислотного оборотного раствора уранового рудника от отравляющих ионит примесей с использованием флокулянтов на основе полиакриламида.....	207
<i>Утелбаев Б.Т., Сулейменов Э.Н., Утелбаева А.Б.</i> «Электромагнитная материя» в атомарно-молекулярной структуре веществ.....	220
<i>Ешова Ж.Т., Каирбеков Ж.К., Манабаева А.М.</i> Исследование органических веществ бурого угля методом ИК-Фурье спектроскопии.....	230
<i>Щепетов А.А., Жигаленок Я.С., Кохметова С.Т., Галеева А.К., Курбатов А.П.</i> Разработка катодного материала со структурой лангбейнита для натрий-ионных аккумуляторов.....	240
<i>Ахметова Г.С., Исаева У.Б., Пралиев К.Д., Датхаев У.М., Сейдахметова Р.Б., Омырзаков М.Т., Абдамбаев Д.А., Сейлханов Т.М.</i> Синтез и противомикробная активность амидов фторбензойных кислот.....	248
<i>Бестереков У., Кыдыралиева А.Д., Петропавловский И.А., Большбек А.А., Ураков К.Н.</i> Результаты расчетно-экспериментальных исследований по получению NP-удобрений с регулируемым соотношением питательных веществ.....	257
<i>Ахметова Г.С., Исаева У.Б., Пралиев К.Д., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Абдамбаев Д.А., Сейлханов Т.М.</i> Синтез и фармакология нового противомикробного препарата АIP-10.....	263
<i>Сабитова А.Н., Баяхметова Б.Б.</i> Экстракция и компонентный состав угля из месторождения Майкубен.....	272
Работы Института химических наук имени А.Б. Бектурова, вышедшие в 2018-2019 гг.	280

CONTENTS

<i>Khakimbolatova K.Kh., Tusupkaliev E.A., Jumagaliev S.J., Baimbetov M.N., Kaynarbaeva J.N.</i> Studying of mass spectra of the most important monomers – some ethene derivatives.....	24
<i>Mukanova M.S., Tusipkaliev E.A., Zhumagaliev S.Zh., Baimbetov M.N., Auyezova V.A.</i> Mass spectra and peculiarities of the fragmentation of molecular ions of some hypotensive drugs and their derivatives.....	40
<i>Zhumagaliev S.Zh., Mukanova M.S., Anuarbekova I.N., Rakhimbekov Zh.A.</i> Mass spectra of some monosubstituted 1,2-diaminoethane derivatives.....	57
<i>Jumadilov T.K., Kondaurrov R.G., Imangazy A.M., Khimersen K., Zhora A.D., Malimbayeva Z.B.</i> Features of remote interaction of interpenetrating polymer networks during sorption of neodymium, rhenium and scandium ions.....	68
<i>Mikhailovskaya T.P., Vorobyev P.B., Kadirbekov K.A., Kurmakyzy R.</i> Catalytic activity of vanadium oxide catalysts modified by Ti, Sn, Zr oxides in the partial oxidation of 4-methylpyridine.....	77
<i>Zhakina A.H., Takibayeva A.T., Semenova S.A., Akzholtai A.N., Alzhankyzy A.</i> Investigation of sorption properties of a dispersed system obtained from natural biopolymers.....	84
<i>Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Imangazy A.M.</i> The role of quantum chemistry in the study of mechanism of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis reactions.....	92
<i>Zhakina A.H., Takibayeva A.T., Semenova S.A., Alzhankyzy A., Akzholtai A.N.</i> Polycomplexes based on biopolymers.....	110
<i>Tastanbekov D.B., Tursynbekova M.M.</i> Manufacture of medical implants for osteosynthesis by injection molding of biodegradable polymers.....	117
<i>Niazbekova A.B.</i> Research of raw materials required for foam concrete technology.....	122
<i>Satayeva S.S., Mukambetkalieva A.N.</i> Obtainment of the fuel compositions with improved orrational performance characteristics based on rectified petrol fraction.....	135
<i>Turgunov E., Faizullayeva M.F.</i> Biological activity of some acetylene amino-alcohols and haloidammonium salts on their basis.....	142
<i>Niyazbekova A.B.</i> Study of the inhibitory ability of inorganic phosphate compositions in the presence of surfactants.....	150
<i>Zhigalyenok Ya.S., Ametov A.A., Kokhmetova S.T., Galeyeva A.K.</i> Research of charge transfer in lithium corrosion films formed in LiClO ₄ solutions in PC/DME mixture.....	161
<i>Kambarova E.A., Bektenov N.A., Gavrilenko M.A.</i> Modified polyethylene polyamine and epoxy resin schungite for the extraction of lead ions from wastewater.....	170
<i>Zharkynbek T.E., Kystaubayeva N.U., Malmakova A.E., Faskhutdinov M.F., Praliyev K.D., Yu V.K.</i> Synthesis and structure of piperidinoxiphosphonate complexes with ions of bivalent metals.....	180
<i>Yeshova Zh.T., Kairbekov Zh.K., Manabayeva A.M.</i> Thermal processing of coals with various solvents.....	189
<i>Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Yespenbetov A.S.</i> Compositions based on alicyclic polyimide and alkylated montmorillonite.....	198
<i>Kadirbekov K.A., Altynbek A.D., Kadirbekov A.K., Prnazarova A.Zh., Abyurov A.Zh., Ryspaeva A.A., Tileukhanova K.T., Azhigulova R.N.</i> Purification of acid reverse solution of uranium mining from poisoning ionite impurities using flocculants based on polyacrylamide....	207

<i>Utelbayev B.T., Suleimenov E.N., Utelbayeva A.B.</i> "Electromagnetic matter" in atomic molecular structure of substances.....	220
<i>Yeshova Zh.T., Kairbekov Zh.K., Manabayeva A.M.</i> The study of organic matter of brown coal by the method of IR Fourier spectroscopy.....	230
<i>Shepetov A.A., Zhigalyenok Ya.S., Kokhmetova S.T., Galeyeva A.K., Kurbatov A.P.</i> Development of cathode material with langbehnite structure for sodium-ion batteries.....	240
<i>Akhmetova G.S., Issayeva U.B., Praliyev K.D., Datkhayev U.M., Seidahmetova R.B., Omyrzakov M.T., Abdambayev D.A., Seilkhanov T.M.</i> Synthesis and antimicrobial activity of fluorobenzoic acid amides.....	248
<i>Besterekov U., Kydralieva A.D., Petropavlovskiy I.A., Bolysbek A.A., Urakov K.N.</i> Results of computational and experimental studies on the production of NP-fertilizers with a regulated ratio of nutrients.....	257
<i>Akhmetova G.S., Issayeva U.B., Praliyev K.D., Datkhayev U.M., Omyrzakov M.T., Abdambayev D.A., Seilkhanov T.M.</i> Synthesis and pharmacology of the new antimicrobial drug AIP-10.....	263
<i>Sabitova A.N., Bayakhmetova B.B.</i> Extraction and component composition of coal from Maikuben deposit.....	272
Works of «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» released in 2018–2019.....	280

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 встроженной 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. Абзацный 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, состоящее 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 представляют ксерокопию или сканверсию 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 12.06.2020.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 18,75 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

Типография ТОО «Luxe Media Group»
г. Алматы, ул. Станиславского, 43