

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 3(71)/2013
Серия **ХИМИЯ**

Шілде–тамыз–қыркүйек
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Июль–август–сентябрь
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП **Қарагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор
Е.К.КУБЕЕВ,
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, редактор д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.П.Прокофьев, д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов, д-р хим. наук (США);
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук (Украина);
Н.У.Алиев, д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук;
В.П.Мальшев, д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук;
А.Б.Татеева, отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 26.09.2013 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 8,75 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 961.

Подписано в печать 26.09.2013 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 8,75 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 961.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2013

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Мұсабаева Б.Х., Яшиқарова М.Ғ., Оразжанова Л.К.</i> Геллан негізінде композициялық гелдер алу	4
<i>Балтабаева Ж.Т., Әзімбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> <i>Arctium lappa</i> өсімдігінің спиртті экстрактілерінің химиялық құрамын газды хроматографиялық әдіспен анықтау	10
<i>Кенжетәева С.О., Әбдіғалимова С.Ш.</i> Металдардың экстракциялануына қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларының әсері.....	18
<i>Кішібаев Қ.Қ., Аққужиев А.С., Қабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.Қ.</i> Фурфурол сополимері негізінде белсендендірілген көмірдің алынуы және физика-химиялық сипаттамасы .	23

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Пустолайкина И.А., Висурханова Я.А., Құтжанова К.Ж.</i> Амидердің негіздік қасиеттерін кванттыхимиялық бағалау	26
<i>Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Тур А.А., Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И.</i> 3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилмен әр түрлі молекулалардың протонирлеу реакция механизмін кванттыхимиялық зерттеу	34

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Сотченко Р.К.</i> Алюминий күлінің карбонаттармен әрекеттесуін термодинамикалық модельдеу.....	43
---	----

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Мейрамов М.Ғ., Хрупов В.А., Ордабаева А.Т., Бәкірова Р.К.</i> Көмір сорбентіне енгізілген темірсульфид катализаторының көмір пиролизі кезіндегі жеңіл өнімнің шығымына әсері.....	51
<i>Ма Фэн Юнь, Ксинтай Су, Татеева А.Б., Ахметкәрімова Ж.С., Балабекова Д.А., Бержанова Р.С., Мейрамов М.Ғ.</i> Модельді объектінің нанокатализаторлар қатынасындағы гидрогенизациясы	57
<i>Әмірханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уәлі А.С.</i> Мұнайды айдау процесіндегі ректификациялық бағананың өнімділігіне әр түрлі факторлар әсерін бағалау.....	60

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Мусабаева Б.Х., Яшиқарова М.Ғ., Оразжанова Л.К.</i> Получение композиционных гелей на основе геллана	4
<i>Балтабаева Ж.Т., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Определение химического состава спиртовых экстрактов растения <i>Arctium lappa</i> газовой хроматографическим методом	10
<i>Кенжетәева С.О., Абдығалимова С.Ш.</i> Влияние природы и концентраций кислот на экстракцию металлов	18
<i>Кішібаев К.К., Аккужиев А.С., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Получение и физико-химические характеристики активных углей на основе сополимеров фурфурола	23

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Пустолайкина И.А., Висурханова Я.А., Құтжанова К.Ж.</i> Квантовохимическая оценка основности аминов	26
<i>Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Тур А.А., Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И.</i> Квантовохимическое исследование механизма реакций протонирования различных молекул 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилем	34

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Sotchenko R.K.</i> Thermodynamic modeling of interaction of aluminous ashes with carbonates	43
---	----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Мейрамов М.Ғ., Хрупов В.А., Ордабаева А.Т., Бакирова Р.К.</i> Влияние железосульфидного катализатора, нанесенного на угольный сорбент, на выход легких продуктов в процессе пиролиза угля.....	51
<i>Fengyun Ma, Xintai Su, Tateyeva A.B., Akhmetkarimova Zh.S., Balabekova D.A., Berzhanova R.S., Meyramov M.G.</i> Hydrogenation of the model object in the presence of nanocatalysts.....	57
<i>Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S.</i> Influence of various factors on productivity of distillation column in distillation process of oil	60

<i>Кочегина Е.В., Халикова З.С., Әбсат З.Б., Қарімова А.Б., Рахымжанова Н.Ж., Түсіпхан А.</i> Сұйық көмірсутегі қатысындағы гравитационды-магниттік концентратының магнетизирленген облысының кинетикасы.....	64	<i>Kochegina E.V., Khalikova Z.S., Absat Z.B., Karimova A.B., Rakhimzhanova N.Zh., Tusipkhan A.</i> Kinetics of magnetizing field of gravitational-magnetic concentrate in the presence of liquid hydrocarbon.....	64
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....	69	СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	69

ӘОЖ 541.64+678

Б.Х.Мұсабаева, М.Ғ.Яшқарова, Л.К.Оразжанова

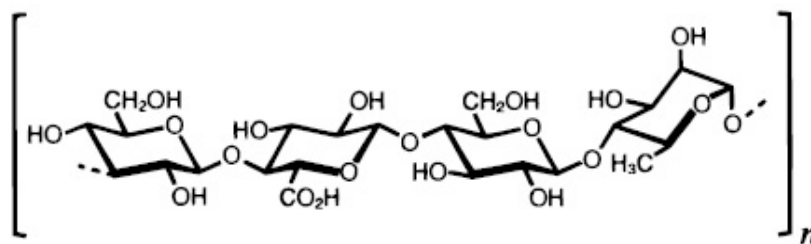
Шәкәрім атындағы Семей мемлекеттік университеті
(E-mail: l_orazhanova@mail.ru)

Геллан негізінде композициялық гелдер алу

Гелланның физикалық гелдерінің бейорганикалық тұздармен және синтетикалық акриламид негізінде композициялық гелдері алынды. Гидрогельдердің судағы, су-органикалық еріткіштегі көлемдік-фазалық ауысулары, сонымен қатар ерітіндінің иондық күшіне тәуелділігі зерттелді. Иондық күштің өсуімен композициялық гелдердің біртіндеп ісінуі байқалды. Қоспада (су:спирт) органикалық еріткіштің көлемдік үлесі артқан сайын композициялық гелдер сығылады. Гидрогель көлеміне су диффузиясының механизмі анықталды. Еріткіш молекулаларының гидрогель көлеміне диффузиясы Фик заңы бойынша және сұйықтықтың аномалды тасымалдануы жолымен іске асатыны анықталды.

Кілтті сөздер: геллан, бейорганикалық тұздар, композициялық гелдер, көлемдік-фазалық ауысулар, органикалық еріткіш, иондық күші, диффузия механизмі, Фик заңы.

Геллан — табиғи полисахарид, ферментативтік жолмен *Sphingomonas* (кейде *Pseudomonas elodea*) бактериясы көмегімен өндіріледі, макромолекулалық құрылымындағы буыны 4 полисахарид: 2β-D-глюкоза, β-D-глюкурон қышқылы және α-L-рамнозаның қалдықтарынан тұратын бейионгенді полимер болып табылады [1]. Гелланның молекулалық буынының құрылымы 1-суретте көрсетілген.



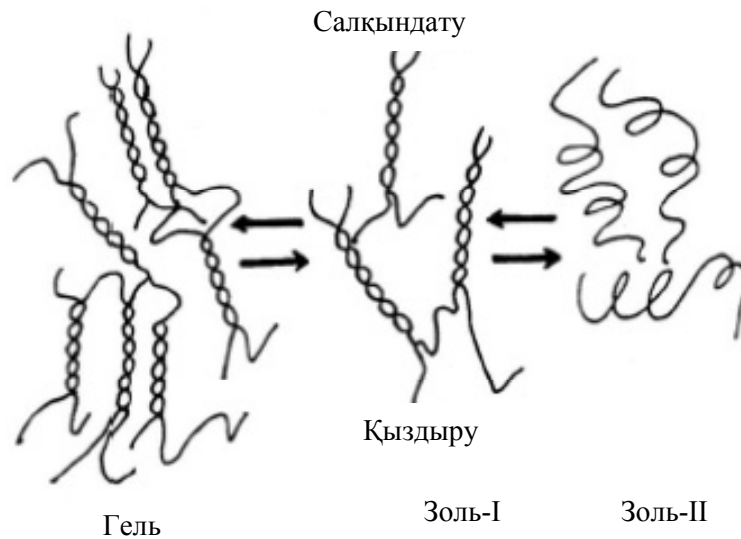
1-сурет. Деацирленген геллан буынының құрылымы

Катиондар қатысында геллан гельге айналады. Гелланның гель түзуін жылдамдатуда моновалентті катиондардың әсерлігі келесі ретпен өзгереді: $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ және катиондар радиусының өзгерулерімен бірқатар сәйкес келеді. Сонымен қатар берілген қатар катиондардың геллан макромолекулаларының айналу радиусын арттыру қабілеттігімен қанағаттанарлық сәйкестікте болады [2]. Мысалы, натрий катиондары қатысында гель түзу реттелмеген күйіндегі тізбек ұзындығы 9,4 нм құрайтын гелланның молекулалық массасын анықтау үшін қолданылады. Бивалентті катиондар қос спираль түзілуіне қатысады, бірақ гелланның молекулалық массасын анықтау үшін оларды пайдаланбайды, себебі микрогельдер түзіледі [3].

Гелланның гель түзуі кезінде параллель қатардан тұратын реттелген аймақтар (блоктар) пайда болады [4, 5].

Гелланның гель түзу механизмі көптеген пікірталас тудырды. Осыған қарамастан, жоғары температурада дара құрылымнан неғұрлым реттелген қос құрылымға термоқайтымды конформациялық ауысу жүреді деген сәйкес пікір бар [6].

Төменде 2-суретте көрсетілгендей, жоғары температурада геллан макромолекулалары өрілген бірлік шумақтар түрінде болады (золь-I). Салқындатқанда геллан тізбектері қос спираль түзіп және реттелген құрылым түзіп ассоциацияланады. Бірақ мұндай реттелген құрылым әлі торлардың түзілуіне әкелмейді (золь-II). Гель түзілу тек катиондар қатысында жүреді. Бұл золь-гель фазалық ауысуының спираль-шумақ конформациялық ауысу температурасынан төмен болатындығымен байланысты. Бірақ екі жеке ауысуды (золь-I, золь-II және гель) беретін геллан үшін салқындату мен қыздыру кезіндегі термиялық гистерезис тән емес. Спираль-шумақ және золь-гель ауысу температурасы арасындағы айырма енгізілген тұз концентрациясының артуымен кемиді.



2-сурет. Моновалентті катиондар қатысында және қатысынсыз гелланның золь-гель ауысуының сызбалық көрінісі

Гелланның сулы ерітіндісі 30–35 °C температурада 90 °C-та балқитын гелге өтеді. Ацилді топтың қатысы бойынша геллан екі формада болады: төмен және жоғары ацилді. Жоғары ацилді формасынан өте иілгіш және берік емес гельдер алынады, ал төмен ацилдіден — қатты, берік және иілгіш емес [7–9].

Біздің мақаламызда гелланның бейорганикалық тұздармен алынған физикалық гельдерін химиялық гель ішіне енгізу арқылы композициялық гидрогельдер алу нәтижелері қарастырылады.

Қолданылған материалдар

Геллан (Г) — «CNAS» фирмасының (Қытай) сауда үлгісі, элементарлы буынының $M = 662$.

Акриламид (АА), $M = 71,08$ — фирма «Aldrich Chemical Co.» (АҚШ), «т» маркалы қосымша тазартусыз қолданылды ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$).

N,N-метилен-бис-акриламид (МБАА), $M = 146$ — фирма «Reanal» (Венгрия) қосымша тазартусыз қолданылды ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Аммоний персульфаты (АПС) — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ «х.т.» маркалы қосымша тазартусыз қолданылды.

Этил спирті $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ («т» маркалы) айдалды, $T_{\text{қайнау}} = 75,8 \text{ }^\circ\text{C}/91,992 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1,3608$ ($T_{\text{қайнау}} = 78,39 \text{ }^\circ\text{C}/101,325 \text{ кПа}$, $n_D^{20} = 1,3615$, $d_4^{20} = 0,7893$).

Композициялық гидрогельдерді алу келесі әдістемелер бойынша жүргізілді:

а) гелланның 0,2 және 0,3 %-тік ерітінділерінің 5 мл көлемінде қажетті концентрацияларда тұздар [NaCl (0,1 н.), KCl (0,05 н.), CaCl_2 (0,004 н.), MgCl_2 (0,004 н.), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,002 н.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (0,002 н.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,003 н.)] ерітілді, физикалық гель бір тәулік ішінде түзілді. Алынған физикалық гельді химиялық байланыстармен тігу мақсатында гельді алдын ала даярланған ерітінді қоспасына, яғни АА (0,4118 г), МБАА (0,088 г), АПС (0,015 г) енгізіп, 5 мин аргон үрленді және 50–60 °C-та термостатқа 10 мин қойылды;

б) гелланның әр түрлі концентрациялы (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 %) 5 мл ерітінділерінде АА (0,4 г), БИС (0,020 г) және АПС (0,010 г) ерітіп, аргонмен үрлеп, 50–60 °С-та 10–20 мин термостатта гель алынды.

Алынған үлгілер бір апта бойы реакцияға түспеген қалдықтардан тазарту үшін дистильденген сумен шайылды.

Полимерлі гелдердің ісіну дәрежесі гравиметриялық жолмен анықталды. Гидрогельдердің тепе-теңдік ісіну дәрежесін анықтау үшін гидрогельдер үлгісі тепе-теңдікке жеткенге дейін еріткіште болды және белгілі уақыт өткен сайын ісінген гелдің массасы өлшеніп отырды. Еріткіштің гелдегі үлесі төмендегі теңдеумен анықталды:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

мұндағы m және m_0 сәйкесінше кептірілген және ісінген үлгінің массалары (г). Құрғақ гель массасы тұрақты салмаққа дейін бірінші бөлме температурасында және вакуумдық шкафта кептірілді.

Әр түрлі еріткіштер қоспасындағы (су–этанол) гидрогельдің ісіну дәрежесі гравиметриялық әдіс бойынша суда ісінген гель массасы ($m_{c,i}$) мен еріткіштер қоспасында ісінген гель массасы ($m_{\kappa,i}$) өлшеніп, сәйкесінше келесі формула бойынша есептелді: $(m_{c,i}/m_{\kappa,i}) \times 100$.

Гидрогельдің ісінуіне иондық күштің (μ) әсері әр түрлі концентрациядағы КСІ ерітіндісінде зерттелді. Гельдің ісіну дәрежесі толық тепе-теңдік күйге жеткенде, үлгілер массалары өлшеніп, $(m_{c,i}/m_{\mu}) \times 100$ формуласымен есептелді.

Гидрогель үлгісінің ісіну жылдамдығы

$$kt^n = M_t / M_\infty$$

формуласы бойынша есептелді, мұндағы k — гидрогельдің сипаттамалық константасы; n — гел көлеміндегі сұйықтың диффузиялық механизмін сипаттайтын экспонента; t — сорбция уақыты; M_t — t уақыт аралығындағы сорбцияланған сұйықтың массасы; M_∞ — белгісіз уақыт аралығында сорбцияланған, яғни $t \rightarrow \infty$ болғандағы сұйықтық массасы. Константа k — $\ln(M_t/M_\infty)$ -тің $\ln t$ -ға тәуелділік қисығындағы ордината осімен қиылысатын нүкте алынды, константа n — $\ln(M_t/M_\infty)$ -тің $\ln t$ -ға тәуелділік қисығындағы тангенс бұрышы, $M_t/M_\infty < 0,6$ шарты орындалған жағдайда.

Ісіну және $\ln(M_t/M_\infty)$ -ң $\ln t$ -ға тәуелділік қисығынан сұйық диффузиясы механизмін көрсететін n және k параметрлері анықталды. Төмендегі кестеде көрсетілгендей, $n = 0,5$ болғанда гел ішіндегі диффузия процесі Фик заңына бағынады, $n > 0,5$ болғанда сұйықтың аномалды тасымалдануы жүреді, ал $n = 1$ кезінде тор көлемінде судың релаксациялық-бақыланатын тасымалдануы жүзеге асады. Біздің жағдайымызда тасымалданудың екі түрі де байқалды.

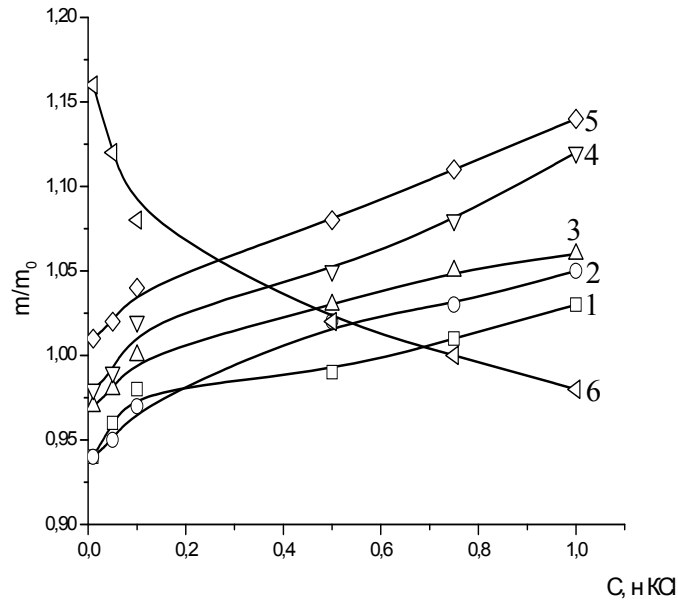
К е с т е

Композициялық гидрогельдерге есептелген n және k параметрлері мен диффузия коэффициенттері

Гидрогель атауы	Құрамы		M_∞	n	$k \cdot 10^{-2}$ л·моль ⁻¹ × ×мин ⁻¹	Су молекуласының диффузия механизмі
	геллан ерітіндісі, %	тұз концентрациясы				
АА:Г:NaCl	0,3	0,1	12,9	0,68	2,5	Аномалды
АА:Г:КСІ	0,3	0,05	10,21	0,78	2,8	Аномалды
АА:Г:CaCl ₂	0,3	0,004	11,72	0,42	9,3	Аномалды
АА:Г:MgCl ₂	0,3	0,004	10,07	0,6	4,2	Аномалды
АА:Г:Zn(NO ₃) ₂	0,3	0,002	12,95	0,48	7,5	Фик заңы орындалады
АА:Г:CaCl ₂	0,2	0,004	9,72	0,61	6,3	Аномалды
АА:Г:MgCl ₂	0,2	0,005	9,35	0,65	3,9	Аномалды
АА:Г:Zn(NO ₃) ₂	0,2	0,003	13,85	0,54	8,1	Фик заңы орындалады
АА:Г:Cu(NO ₃) ₂	0,2	0,002	15,69	0,53	7,8	Фик заңы орындалады
АА:Г:Ni(NO ₃) ₂	0,2	0,003	12,23	0,46	7,2	Фик заңы орындалады
АА	–	–	9,37	0,81	2,4	Аномалды
Г	0,2	–	11,77	0,92	1,1	Аномалды
Г	0,4	–	11,99	1,09	0,9	Аномалды
Г	0,6	–	12,06	0,89	1,8	Аномалды
Г	0,8	–	12,76	0,81	1,6	Аномалды
Г	1,0	–	11,32	0,87	1,8	Аномалды

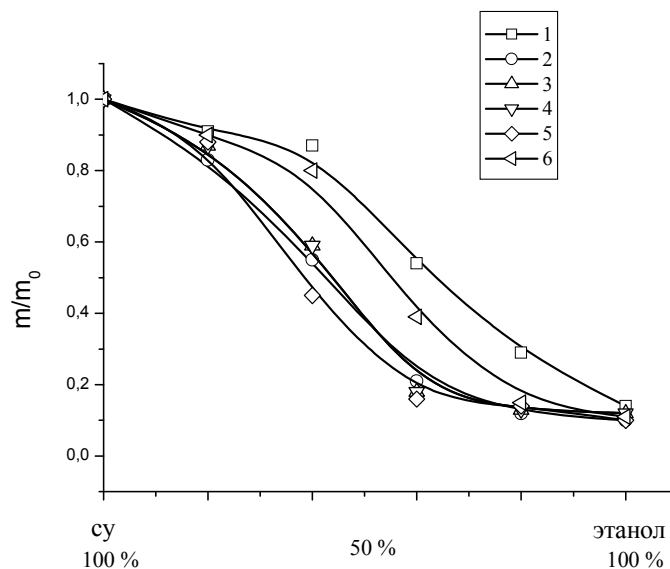
Гидрогельдердің көлемдік-фазалық қасиетіне концентрациясы әр түрлі КСІ ерітінділерінің және су–спирт қоспасының әсері зерттелді. Ерітіндінің иондық күші артқан сайын гелдер көлемі біртіндеп ісінеді (3-сур.).

Су–этанол қоспаларында тордың біртіндеп сығылуы (қоллапс) байқалады (4-сур.). Таза суда және органикалық еріткіште, сәйкесінше, гидрогель жоғары ісінген және жиырылған күйінде болады. Ерітіндіде органикалық еріткіш мөлшері біртіндеп артқан сайын гидрогель үлгілері біртіндеп жиырылады.



1 — АА:Г (0,3 %) : NaCl (0,1 н.); 2 — АА:Г (0,3 %) : KCl (0,05 н.); 3 — АА:Г (0,3 %) : CaCl₂ (0,004 н.);
4 — АА:Г (0,3 %) : MgCl₂ (0,004 н.); 5 — АА:Г (0,3 %) : Zn(NO₃)₂ (0,002 н.); 6 — АА

3-сурет. Гидрогельдерге ерітіндінің (КСІ) иондық күшінің әсері



1 — АА:Г (0,3 %) : NaCl (0,1 н.); 2 — АА:Г (0,3 %) : KCl (0,05 н.); 3 — АА:Г (0,3 %) : CaCl₂ (0,004 н.);
4 — АА:Г (0,3 %) : MgCl₂ (0,004 н.); 5 — АА:Г (0,3 %) : Zn(NO₃)₂ (0,002 н.); 6 — АА

4-сурет. Гидрогельдерге органикалық еріткіш әсері

Сонымен, қорыта келгенде:

1. Табиғи полисахарид — геллан және синтетикалық АА негізінде композициялық гидрогельдер алынды.
2. Гелланның төмен молекулалық тұздар қатысындағы золь-гельдік ауысуы анықталып, түзілген физикалық гель АА-пен химиялық тігіліп, өзара өтімді торлы гидрогель синтезделді.
3. Гидрогельдердің ісінуінің, жиырылуының, көлемдік-фазалық қасиеттерінің ерітіндінің иондық күшіне және су-органикалық еріткіш қоспа құрамына тәуелділігі қарастырылды. Су диффузиясын сипаттайтын n мәнінің бірге тең болуы су диффузиясының түрі релаксациялық-бақылаушы болуын дәлелдесе, $0,5 < n < 1,0$ мәндері гидрогель матрицасына су диффузиясының аномалды сипатын көрсетеді, $n \leq 0,5$ болғанда Фик заңына бағынады.
4. Алынған композициялық гидрогельдер иондық күштің өсуімен біртіндеп ісінеді.
5. АА:Г:Тұз композициялық гидрогельдері аралас еріткіште (су:спирт) органикалық еріткіштің көлемдік үлесі артқан сайын сығылады. Оның себебі ионизацияға түскен полимер тізбегіне ерітіндінің термодинамикалық сапасының әсерінен болады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Yoko N., Rheo T., Katsuyoshi N. Viscoelasticity and Phase Separation of Aqueous Na-Type Gellan Solution // School of Human Science and Environment, University of Hyogo, Hyogo 670-0092, Japan, Graduate. — 2010. — P. 187-191.
- 2 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. Sol-gel phase transition of natural polysaccharide gellan in the presence of inorganic salts // Bull. of Semey State University named after Shakarim. — 2012. — № 1(57). — P. 132-134.
- 3 Mariella D., Pasquale D., Vittorio C., Yoshiaki Y., Hiroshi U., Kanji K. Synthesis and Physicochemical Characterization of Gellan Gels // Department of Chemistry, University «La Sapienza», P. le A. Moro 5, Box 34, Roma 62, 00185 Rome, Italy; and Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Kyoto, 606-8585 Japan. — 2001. — Vol. 34. — P. 1449-1453.
- 4 Desideri P., Crescenzi V., Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K. Solution and gelling properties of gellan benzyl esters // Macromolecules. — 1999. — Vol. 32. — P. 7109-7115.
- 5 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. Sol-gel phase transition of natural polysaccharide gellan in the presence of inorganic salts // Modern problems of biomaterials, nanomaterials, nanomedicine: Materials of the I international scientific-practical conference. — Semey, 2012. — P. 113-116.
- 6 Tanaka S., Nishinari K. Unassociated molecular chains in physically crosslinked gellan gels // Polymer Journal. — 2007. — Vol. 39. — P. 397-403.
- 7 Shinnosuke K., Yoko N., Katsuyoshi N. Large deformation analysis of gellan gels // Journal of Applied Physics. — 2007. — Vol. 102. — Iss. 4.
- 8 Urakawa H., Kajiwara K. Conformational transition of polysaccharide sodium-gellan gum in aqueous solutions // Technical Evaluation Report Page Compiled by ICF Consulting for the USDA National Organic Program. — 2006.
- 9 Нурахметова Ж., Жумалы А., Татыханова Г., Яшқарова М., Кудайбергенов С. Золь-гель переход геллана и образование интерполимерных комплексов с его участием // Современные проблемы науки о полимерах: 7-я Санкт-Петербургская междунар. конф. молодых ученых. — СПб., 2011. — С. 74.

Б.Х.Мусабаева, М.Г.Яшқарова, Л.К.Оразжанова

Получение композиционных гелей на основе геллана

Получены композиционные гели на основе физических гелей геллана с неорганическими солями и синтетического акриламида. Изучены объемно-фазовые переходы гидрогелей в воде, в водно-органическом растворителе, а также в зависимости от ионной силы раствора. С ростом ионной силы наблюдается постепенное набухание композиционных гидрогелей. С увеличением содержания органического растворителя в смеси (вода:спирт) гели коллапсируют. Определен механизм диффузии воды в объем гидрогелей. Выявлено, что процесс диффузии молекул растворителя внутрь гидрогелей реализуется по закону Фика и путем аномального транспорта жидкости.

B.Kh.Musabayeva, M.G.Yashkarova, L.K.Orazzhanova

Preparation of composite gels based on gellan

Composite gels based on physical gels of gellan with inorganic salts and synthetic acrylamide are obtained. There are studied volume-phase transitions of hydrogels in water, in a water-organic solvent, and also depending on the ionic force of solution. A gradual swelling of composite hydrogels is observed with increasing ionic strength. Gels collapse with increase of an organic solvent in the mixture (water:alcohol). The mechanism of water diffusion in the volume of hydrogels is determined. It is found that the process of diffusion of the solvent molecules into the hydrogel is implemented by Fick's law and abnormal fluid transport.

References

- 1 Yoko N., Rheo T., Katsuyoshi N. *School of Human Science and Environment, University of Hyogo*, 2010, p. 187–191.
- 2 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. *Bulletin of Semey State University named after Shakarim*, 2012, 1(57), p. 132–134.
- 3 Mariella D., Pasquale D., Vittorio C., Yoshiaki Y., Hiroshi U., Kanji K. *Department of Chemistry, University «La Sapienza»; Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology*, 2001, 34, p. 1449–1453.
- 4 Desideri P., Crescenzi V., Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K. *Macromolecules*, 1999, 32, P. 7109–7115.
- 5 Nurakhmetova Zh.A., Yashkarova M.G., Tatyhanova G.S., Orazzhanova L.K. *Modern problems of biomaterials, nanomaterials, nanomedicine: Materials of the I international scientific-practical conference*, Semey, 2012, p. 113–116.
- 6 Tanaka S., Nishinari K. *Polymer Journal*, 2007, 39, p. 397–403.
- 7 Shinnosuke K., Yoko N., Katsuyoshi N. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102, 4.
- 8 Urakawa H., Kajiwara K. *Technical Evaluation Report Page Compiled by ICF Consulting for the USDA National Organic Program*, 2006.
- 9 Nurakhmetova Zh., Zhumaly A., Tatykhanova G., Yashkarova M., Kudaibergenov S. *Modern problems of science about polymers: The 7th St. Petersburg international conference for young scientists*, St.-Petersburg, 2011, p. 74.

Ж.Т.Балтабаева, Г.Е.Әзімбаева, Б.М.Бутин

Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы
(E-mail: mirjadi_89.88@mail.ru)

***Arctium lappa* өсімдігінің спиртті экстрактілерінің химиялық құрамын газды хроматографиялық әдіспен анықтау**

Қазақстанда өсетін дәрілік өсімдік *Arctium lappa* жер үсті бөлігінің (жапырақ, сабақ, жеміс) құрамындағы ББЗ-тар анықталды. Оның құрамында илегіш заттар, полифенолдар, клетчатка және белок көп мөлшерде болады. 40 және 90 % этил спиртіндегі ерітінділерінің химиялық құрамы Agilent 7890A/5975C хромато-масс спектрометрінде газды хроматографиялық әдіспен анықталды. Жапырағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамында ең көп мөлшерде қанықпаған дитерпенді спирт фитол болса, ал сабағының 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамында ең көп мөлшерде май қышқылдары болады.

Кілмми сөздер: *Arctium lappa*, өсімдіктің құрамы, полифенолдар, клетчатка, ақуыздар, каротин.

Қазіргі кезде медицинада қолданылатын препараттардың көпшілігі өсімдіктерден алынады. Өсімдіктер — әр түрлі органикалық қосылыстарды алудың негізгі көзі. Сондықтан өсімдіктерден ББЗ-ды іздестіру және бөлу, сондай-ақ медицинада қолданылу жолдарын іздестіру теориялық және практикалық тұрғыдан қызығушылық туғызуда [1, 2].

Қазақстанның барлық аймағы дәрілік өсімдіктерге өте бай. Сондай өсімдіктердің бірі — *Arctium lappa*. Медицинада және ауыл шаруашылығында кеңінен қолданылатын *Arctium lappa* өсімдігі күрделігүлділер тұқымдасына жатады [3].

Arctium lappa өсімдігінен жасалған препараттар көптеген ауруларды емдеу үшін қолданылады. Оның дәрілік құндылығы туралы мәліметтер әлі толық зерттелмеген. Сондықтан да осы өсімдіктің химиялық құрамын толығырақ зерттеп, фармакология үшін оның құндылығын ғылыми түрде анықтау қажет. Өйткені біздің елімізде қолданылатын дәрі-дәрмектердің барлығы шет елдерден тасымалданады. Оның ішінде біздің отанымыз тек 10–12 % ғана өндіреді. Өз елімізде халыққа қажетті дәрілік препараттарды *Arctium lappa* өсімдігінен алу қазіргі таңдағы өзекті мәселенің бірі болып отыр [4, 5].

Зерттеудің мақсаты: Қазақстанда өсетін *Arctium lappa* өсімдігінің құрамындағы ББЗ-ды анықтау және 40 және 90 % этил спиртіндегі ерітінділерінің құрамын газды хроматографиялық әдіспен зерттеу.

Зерттеудің нысаны: Алматы қаласында өсетін *Arctium lappa* өсімдігінің жер үсті бөлігі, яғни жапырағы, сабағы, жемісі.

1 - к е с т е

***Arctium lappa* жер үсті бөлігінің құрамындағы ББЗ мөлшері**

№	ББЗ	<i>Arctium lappa</i> өсімдігі			
		жапырақ	сабақ	жеміс	
1	Аскорбин қышқылы, мг%	4,7	3,2	5,4	
2	Илегіш заттар, %	15,83	19,3	3,32	
3	Пектинді заттар, %	Суда еритін	4,6	1,6	3,11
		Суда ерімейтін	4,13	5,46	6,22
4	Антоциандар, %	0,094	0,06	0,03	
5	Флаваноидтар, %	1,92	0,46	0,38	
6	Полифенолдар, %	14,50	11,4	9,54	
7	Фенол қышқылдары, %	Галл қышқылы	7,84	1,43	1,30
		Кофеин қышқылы	8,62	1,58	1,43
8	Кумариндер, %	2,12	0,19	0,17	
9	Белок, %	27	5,63	18,8	
10	Клетчатка, %	35,4	58,7	49,7	
11	Май, %	1,68	0,94	12,3	
12	Каротин, мкг/100 г	328	94	289	

Ең алдымен *Arctium lappa* өсімдігінің жер үсті бөлігінің судағы рН-ы «Аквилон-410» рН-метрінде анықталды. Жапырағы, сабағы және жемісінің рН мәндері 5,81–6,42 аралағында өзгереді.

Arctium lappa өсімдігінің ылғалдылығы мен күлділігі гравиметриялық әдіспен анықталды. Зерттеу нәтижесінде жемісіне (64 %) қарағанда сабағы (70 %) және жапырағының (72 %) ылғалдылығы жоғары. Күлділігі жемісі (3,05 %) мен сабағында (3,26 %) шамалас болса, ал жапырағында (4,12 %) жоғары. Күлі арқылы құрамындағы макро- (Ca, Mg, K, Na) және микро- (Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Cd) элементтердің мөлшері анықталды.

Экстрактивтілігі суда және 80 % этил спиртінде 2 сағат уақытта жүргізілді. Судағы (35,87–38,23 %) экстрактивтілігі спиртегіге қарағанда жоғары.

Аскорбин қышқылы, пектинді заттар және илегіш заттар титриметриялық әдіспен анықталды. 1-ші кестеде көрсетілген мәліметтерге сүйенсек, аскорбин қышқылының (С дәрумені) мөлшері жемісінде жоғары. Илегіш заттардың мөлшері жемісіне қарағанда жапырағында 5 есе, ал сабағында жемісімен салыстырғанда 6,5 еседей жоғары. *Arctium lappa* жер үсті бөлігінде суда ерімейтін пектинді заттар суда еритін пектинді заттарға қарағанда көп мөлшерде болады. Суда еритін пектиннің мөлшері сабағына қарағанда жемісінде 3 есе, ал жапырағында сабағымен салыстырғанда 4 есе көп. Ал суда ерімейтін пектиннің мөлшері жапырағы мен сабағына қарағанда жемісінде көп. Пектинді заттар адам ағзасынан радиоактивті заттар мен ауыр металдарды ығыстырып шығарады.

Arctium lappa жер үсті бөлігінің құрамындағы антоциандар, флаваноидтар, полифенолдар, каротин, кумариндер және фенол қышқылдары фотоколориметрлік әдіспен «КФК-2» маркалы фотоколориметрінде анықталды. Флаваноидтар жапырағында көп. Полифенолдардың мөлшері көп, яғни *Arctium lappa* өсімдігінің жер үсті бөлігі полифенолдар қоры екенін көруге болады. Фенол қышқылдары әсіресе жапырағында көп кездеседі. Мысалы, галл қышқылы жемісі және сабағымен салыстырғанда жапырағында 7 есе көп. Ал кофеин қышқылы жемісі және сабағымен салыстырғанда жапырағында 8 есе көп. Кумариндердің мөлшері жемісі мен сабағына қарағанда жапырағында 2 есе көп.

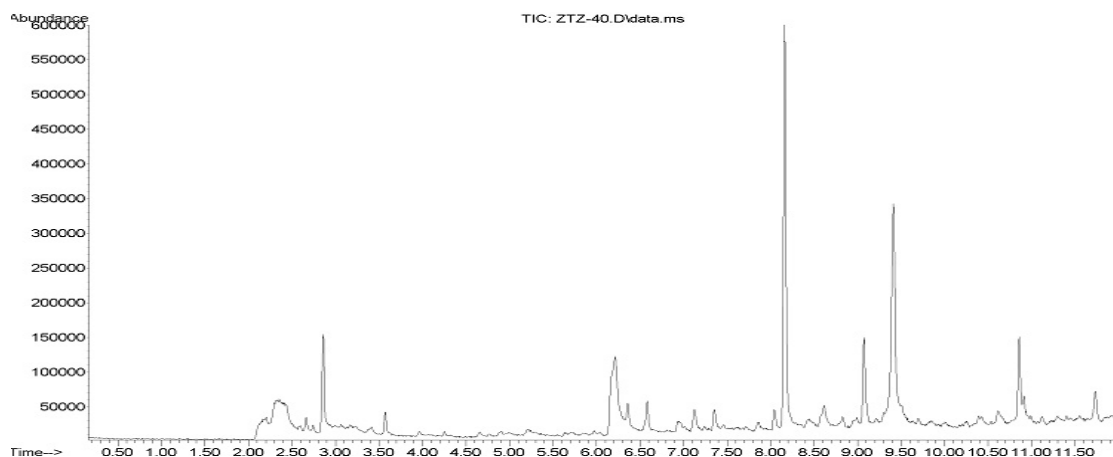
Белок Кьельдаль әдісімен анықталды. Зерттеу нәтижесінде көрсетілгендей, белоктың мөлшері жапырағы мен жемісінде көп.

Клетчатка, А.Е.Ермаковтың модификациясы бойынша, салмақтық әдіспен анықталды. Оның мөлшері жапырағы және жемісімен салыстырғанда, әсіресе сабағында өте көп.

Arctium lappa жер үсті бөлігінің құрамындағы шикі май мөлшері Сокслет аппаратының көмегімен салмақтық әдіспен анықталды. Шикі майдың мөлшері жапырағында сабағымен салыстырғанда 1,5 есе көп, жемісінде жапырағымен салыстырғанда 12 есе көп.

Каротин жапырағында көп мөлшерде болады [6, 7].

Arctium lappa өсімдігінің 40 және 90 % этил спиртіндегі ерітінділерінің құрамы Agilent 7890A/5975C хромато-масс спектрометрінде газды хроматографиялық әдіспен анықталды (1–6-сызбалар).

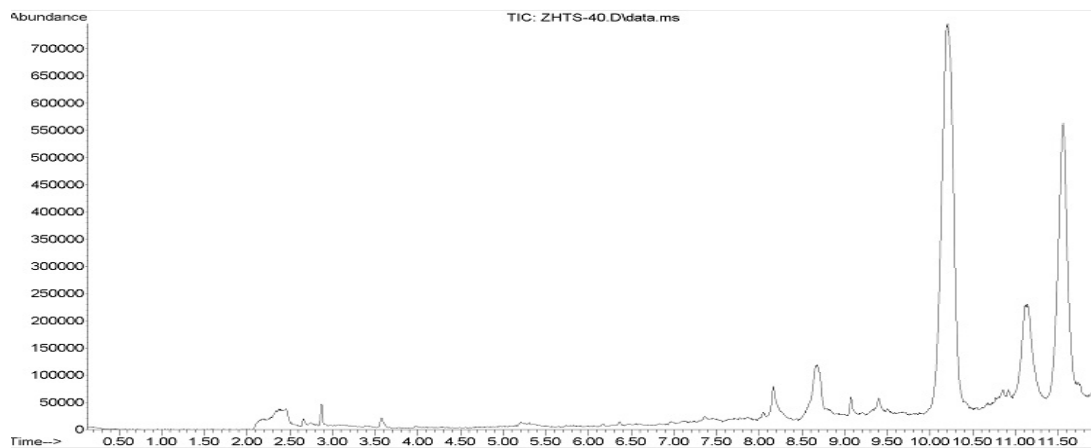


1-сызба. *Arctium lappa* жапырағының 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінің хроматограммасы

Arctium lappa жапырағының 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінде 126 қосылыс бар екендігі анықталды. Төменде 2-ші кестеде ең көп мөлшерде болатын қосылыстар түрлері көрсетілген.

Arctium lappa жапырағының 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамындағы кейбір қосылыстардың мөлшері

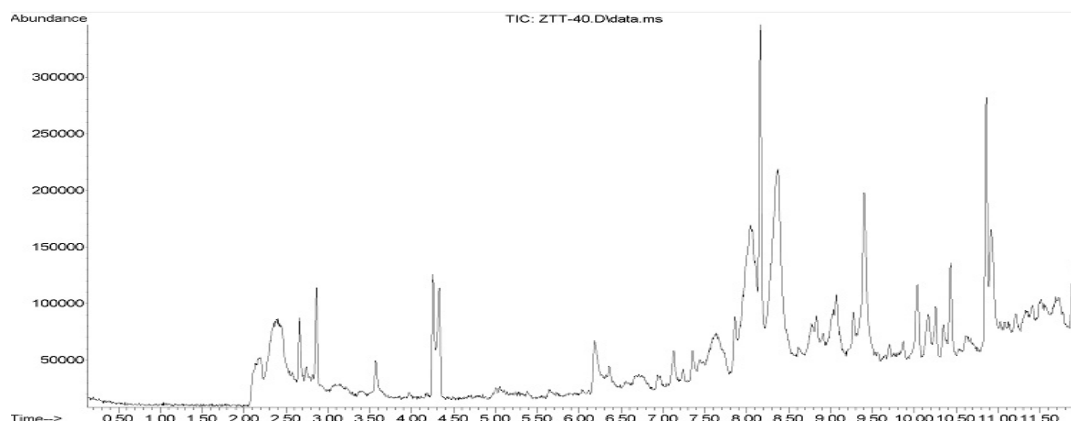
№	T_R , мин	Мөлшері, %	Қосылыстар	МФ	М, г/моль
1	2,858	5,46	Urea	CH_4N_2O	60,06
			Hydrazine, 1,1-dimethyl-	$C_2H_8N_2$	60,098
			Acetic acid	$C_2H_4O_2$	60,05
2	6,217	13,26	Glycerin	$C_3H_8O_3$	92,09
			Glycerin		
			Methanamine, N-methoxy-	C_2H_7NO	61,083
3	8,162	22,30	4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl	$C_6H_8O_4$	144,125
			4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl		
			4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl		
4	9,072	4,90	2-Dimethylsilyloxypentane	$C_7H_{18}OSi$	146,302
			Ethanethioamide, N,N-dimethyl-	$C_4H_9N_S$	103,20
			2-Pentanone, 5-(acetyloxy)-	$C_7H_{12}O_3$	144,168
5	9,410	17,76	3-(2-Hydroxyethyl) imidazole-2-thione	$C_5H_8N_2OS$	144,194
			1-Piperidinethiocarboxamide	$C_6H_{12}N_2S$	144,24
			1,3-Benzenediol, 2-chloro-	$C_6H_5ClO_2$	144,56

2-сызба. *Arctium lappa* сабағының 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінің хроматограммасы

Arctium lappa сабағының 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінде 33 қосылыс бар екендігі анықталды. 3-ші кестеде ең көп мөлшерде болатын қосылыстар көрсетілген.

Arctium lappa сабағының 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамындағы кейбір қосылыстардың мөлшері

№	T_R , мин	Мөлшері, %	Қосылыстар	МФ	М, г/моль
1	10,207	49,20	Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268,52
			Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	296,57
			Eicosane	$C_{20}H_{42}$	282,55
2	11,134	10,83	9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	$C_{20}H_{36}O_2$	308,498
			Linoleic acid ethyl ester		
			Linoleic acid ethyl ester	$C_{20}H_{36}O_2$	308,498
3	11,557	26,28	Ethyl 9,12,15-octadecatrienoate	$C_{20}H_{34}O_2$	306,49
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-	$C_{20}H_{34}O_2$	306,49
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-		



3-сызба. *Arctium lappa* жемісінің 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінің хроматограммасы

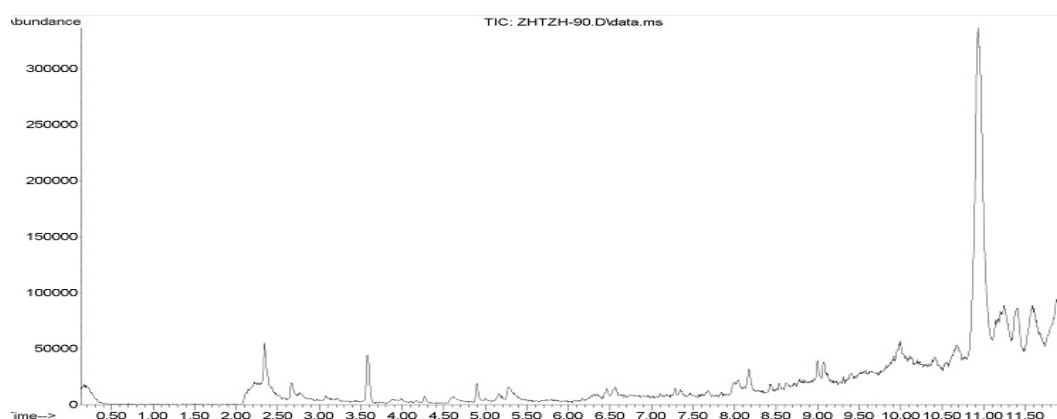
Arctium lappa жемісінің 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінде 81 қосылыс бар екендігі анықталды. Бұл қосылыстардың ішінен негізі құрылмаған жаңа қосылыстар табылды. Белгілі болған қосылыс тек жоғары алкан — додекан.

4 - кесте

***Arctium lappa* жемісінің 40 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамындағы кейбір қосылыстардың мөлшері**

№	T_R , мин	Мөлшері, %	Қосылыстар	МФ	M , г/моль
1	4,256	4,32	Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170,33
2	4,330	4,55	Dodecane		
3	7,128	1,69	Dodecane		
4	10,035	3,23	Dodecane		
5	10,167	2,64	Dodecane		
6	11,895	3,84	Dodecane		

Зерттеу нәтижелерінен *Arctium lappa* өсімдігінің жер үсті бөлігінің 40 % этил спиртіндегі ерітінділерінде май қышқылдары, эфир майлары, алкалоидтар және пиранды қосылыстардың көп болатындығын көрдік.

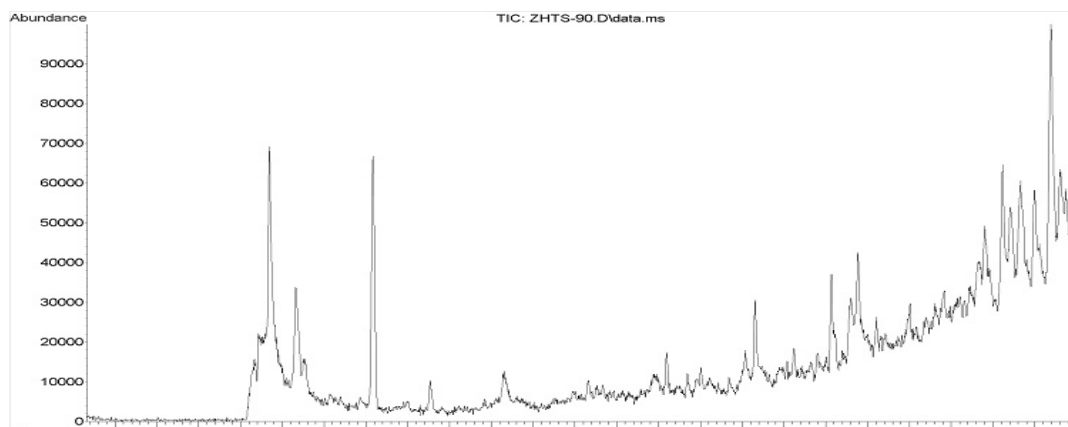


4-сызба. *Arctium lappa* жапырағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің хроматограммасы

Arctium lappa жапырағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінде 78 қосылыс бар екендігі анықталды. 5-ші кестеде ең көп мөлшерде болатын қосылыстар көрсетілген.

Arctium lappa жапырағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамындағы кейбір қосылыстардың мөлшері

№	T_R , МИН	Мөлшері, %	Қосылыстар	МФ	M , г/моль
1	2,340	5,51	2-Chloromethyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole	$C_9H_7ClN_2O$	194,618
			Sulfone, methyl phenyl	$C_7H_8O_2S$	156,202
			Sulfone, methyl phenyl		
2	3,576	3,04	Ethane, 1,1-diethoxy-	$C_6H_{14}O_2$	118,174
			Ethane, 1,1-diethoxy-		
			Carbamic acid, ethyl-, methyl ester	$C_4H_9NO_2$	103,119
3	10,671	2,48	3-Heptadecene, (Z)-	$C_{17}H_{34}$	238,451
			3 (2H)-Furanone, dihydro-5-isopropyl-	$C_7H_{12}O_2$	128,168
			8-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238,45
4	10,929	53,43	Phytol	$C_{20}H_{40}O$	296
			Phytol		
			Phytol		
5	11,581	8,14	Cyclohexane, 2-propenyl-	C_9H_{16}	124,223
			Cyclohexane, 1,1-(1,4-butanediyl)bis-	$C_{16}H_{30}$	222,409
			9-Nonadecene	$C_{19}H_{38}$	266,505

5-сызба. *Arctium lappa* сабағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің хроматограммасы

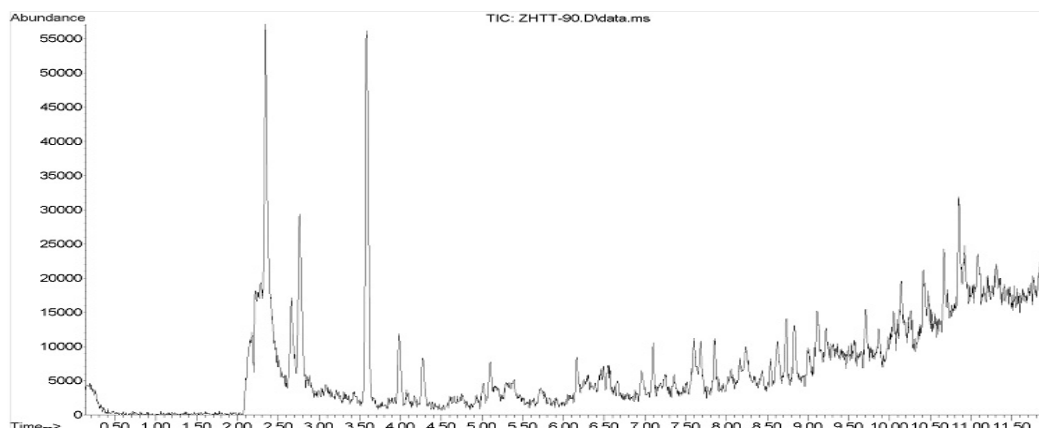
Arctium lappa сабағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінде 210 қосылыс бар екендігі анықталды. 6-шы кестеде ең көп мөлшерде болатын қосылыстар көрсетілген.

Arctium lappa сабағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамындағы кейбір қосылыстардың мөлшері

№	T_R , МИН	Мөлшері, %	Қосылыстар	МФ	M , г/моль
1	2	3	4	5	6
1	2,348	9,31	2(1H)-Naphthalenone, 4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-7a-isopropyl-4a β , 8a β -	$C_8H_4F_3NO_4$	235,1169
			Acetic acid, trifluoro-, 4-nitrophenyl ester		
			Cyclododecane, ethyl-	$C_{14}H_{28}$	196
2	2,657	5,19	Hexane	C_6H_{14}	86
			Hexane		
			Hexane, 3-ethyl-4-methyl-	C_9H_{20}	128,2551
3	3,584	9,69	Formamide, N,N-dimethyl-	C_3H_7NO	73,0938
			N-Ethyl formamide		
			Formamide, N,N-dimethyl-		

6 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
4	11,114	6,60	Hexadecane	C ₁₃ H ₃₄	226,44
			Hexadecane		
			Hexadecane		
5	11,692	12,27	1H-Benzimidazole, 1-methyl-5-nitro	C ₈ H ₇ N ₃ O ₂	177,162
			Undecane	C ₁₁ H ₂₄	156,31
			1-Naphthalenamine, 4-chloro-	C ₁₀ H ₈ ClN	177,6302

6-сызба. *Arctium lappa* жемісінің 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің хроматограммасы

Arctium lappa жемісінің 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінде 229 қосылыс бар екендігі анықталды. 7-ші кестеде ең көп мөлшерде кездесетін қосылыстар көрсетілген.

7 - кесте

***Arctium lappa* жемісінің 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамындағы кейбір қосылыстардың мөлшері**

№	T _R , мин	Мөлшері, %	Қосылыстар	МФ	M, г/моль
1	2,177	3,46	Cyclooctyne	C ₈ H ₁₂	108,180
			Preg-4-en-3-one, 17α-hydroxy-17β-cyano-	C ₂₀ H ₂₇ NO ₂	313,433
			5,7-Dodecadiyn-1,12-diol	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194,273
2	2,343	16,53	Benzenesulfonic acid, 4-methyl-	C ₇ H ₈ O ₃ S	172,202
			Imidazole, 4-[N-[4-methylphenyl] amino]-4-Nitrophenantrene		
3	2,658	3,80	Hexane	C ₆ H ₁₄	86,45
			Hexane		
			Hexane		
4	2,761	6,00	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88,11
			Ethyl acetate		
			Ethyl acetate		
5	3,579	9,52	Formamide, N,N-dimethyl-	C ₃ H ₇ NO	73,093
			Formamide, N,N-dimethyl-		
			Formamide, N,N-dimethyl-		

Arctium lappa өсімдігінің жер үсті бөлігінің 90 % этил спиртіндегі ерітінділерінде фитол, алкалоидтар, май қышқылдары және эфир майларының көп болатындығы анықталды.

Қорытынды

Емдік профилактикалық өнімдер даярлаудағы болашағы зор шикізаттың бірі — *Arctium lappa* өсімдігі. *Arctium lappa* жер үсті бөлігі биологиялық белсенді заттардың мол қоры болып табылатындығы зерттеулер нәтижесінде анықталды. Оның құрамында әсіресе клетчатка, полифенолдар, илегіш заттар, белок, фенол қышқылдары көп мөлшерде болады.

Газды хроматография әдісімен *Arctium lappa* жер үсті бөлігінің (жапырақ, сабақ, жеміс) әр түрлі концентрациялы этил спиртінің құрамындағы компоненттер анықталды.

Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде көрсетілгендей, *Arctium lappa* жер үсті бөлігінің 40 және 90 % этил спиртіндегі ерітінділерінің құрамында май қышқылдары, эфир майлары, алкалоидтар, пиранды қосылыстар және фитол көп мөлшерде болады.

Жапырағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінің құрамында ең көп мөлшерде кездесетін қосылыс — фитол (53,43 %) болды. Фитол — бір атомды қанықпаған дитерпенді спирт. Табиғатта кең таралған. Ол хлорофилл, Е және К1 дәрумендерінің құрамында болады.

Соңғы медициналық статистика деректеріне сүйенсек, 18–45 жас аралығындағы әйелдердің 80 % мастопатия ауруларынан зардап шегеді екен. Қазіргі таңда мастопатия ауруларын емдеуде қолданылатын бірден-бір таптырмайтын өнім фитол болып табылады.

Алдағы мақсат — Қазақстанда өсетін дәрілік өсімдік *Arctium lappa* жапырағының 90 % этил спиртіндегі ерітіндісінен фитолды бөлудің тиімді жолдарын қарастыру және технологиялық әдістемесін жасау.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. 15-е изд., перераб., испр. и доп. — М.: Новая волна, 2005.
- 2 *Михайлов И.В.* Современные препараты из лекарственных растений. — М.: Дом МСП, 1999. — С. 336.
- 3 *Соколов С.Я.* Фитотерапия и фитофармакология: Руководство для врачей. — М.: Мед. информ. агентство, 2000. — С. 976.
- 4 *Куреннов И.* Энциклопедия лекарственных растений. — М.: Мартин, 2008.
- 5 *Лавренов В.К., Лавренова Г.В.* Современная энциклопедия лекарственных растений. — М.: ОЛМА Медиа Групп, 2009. — С. 272.
- 6 *Балтабаева Ж.Т., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.* *Arctium lappa* жер үсті бөлігінің химиялық құрамын зерттеу // Химический журн. Казахстана. Спец. вып. — Алматы, 2012. — 187–192 б.
- 7 *Григорьевский В.Г., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е.* Биологически активные вещества лекарственных растений. — Новосибирск: Наука, 1990.

Ж.Т.Балтабаева, Г.Е.Азимбаева, Б.М.Бутин

Определение химического состава спиртовых экстрактов растения *Arctium lappa* газовой-хроматографическим методом

Определено содержание БАВ в надземной части (листья, ветки, ягоды) лекарственного растения *Arctium lappa*, которое произрастает в Казахстане. В его составе найдено большое содержание дубильных веществ, полифенолов, клетчатки и белков. В дальнейшем газовой-хроматографическим методом, с использованием хромато-масс спектрометра Agilent 7890A/5975C, определено содержание химических веществ в 40 и 90 % спиртовых экстрактах. В составе 90 % спиртового экстракта листьев в большом количестве содержится непредельный дитерпеновый спирт — фитол, а в составе 40 % спиртового экстракта веток растения обнаружено большое содержание масляной кислоты.

Zh.T.Baltabayeva, G.Ye.Azimbayeva, B.M.Butin

Determination of the chemical composition of alcoholic extracts of *Arctium lappa* by gas-chromatographic method

It was determined the content of active substances in the above-ground parts (leaves, twigs, berries) of medicinal plant *Arctium lappa*, growing in Kazakhstan. A large amount of tannins, polyphenols, fiber and proteins were found. Chemical content of 40 % and 90 % alcohol extracts was determined by gas-chromatographic method, using gas chromatography-mass spectrometer Agilent 7890A/5975C. A large amount of the unsaturated diterpene alcohol phytol was found in a 90 % alcoholic extract of the leaves. A high amount of oleic acid was found in a 40 % alcoholic extract of plant twigs.

References

- 1 Mashkovskiy M.D. *Medicines*, Moscow: Novaya volna, 2005.
- 2 Mikhailov I.V. *Modern medicines from medicinal plants*, Moscow: Dom MSP, 1999, 336 p.
- 3 Sokolov S.I. *Phytotherapy and phytopharmacology: A Guide for Physicians*, Moscow: Med. Inform. Agency, 2000, 976 p.
- 4 Kurenov I. *Encyclopedia of Medicinal Plants*, Moscow: Martin, 2008.
- 5 Lavrenov V.K., Lavrenova G.V. *Modern Encyclopedia of Medicinal Plants*, Moscow: OLMA Media Group, 2009, 272 p.
- 6 Baltabayeva Zh.T., Azimbayeva G.E., Butin B.M. *Chemical Journal of Kazakhstan. Special issue*, Almaty, 2012, p. 187–192.
- 7 Grigor'yevsky V.G., Komissarenko N.F., Dmitruk S.E. *Biologically active substances of medicinal plants*, Novosibirsk: Nauka, 1990.

С.О.Кенжетаева¹, С.Ш.Әбдіғалимова²

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;
²Ж.Әбишев атындағы химия-металлургиялық институты, Қарағанды
 (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)

Металдардың экстракциялануына қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларының әсері

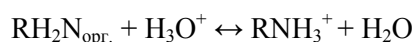
Минералдық қышқылдардың қатысында металдарды аминдермен экстракциялау үрдісі жүргізілді және оған қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларының әсері зерттелді. Экстракциялау үрдісі аниондар алмасу механизмі бойынша жүретіні анықталды. Экстракциялану күкірт қышқылынан тұз қышқылына және соңынан азот қышқылына көшкенде нашарлайтыны табылды. Минералдық қышқыл концентрациясының артуы сулы фазада металдың экстракциялануына қатысатын сутек катиондарының құрамы артуымен ілесетіні, яғни металдардың таралу коэффициентінің өсуіне бейімдейтіні, анықталды.

Кілтті сөздер: металдарды экстракциялау, аниондар алмасуы, минералдық қышқылдар, таралу коэффициенті, негіздік қасиеттері.

Ғылыми әдебиеттерде жоғарғы алкиламиндердің жоғарғы алкилгалогенидтердің аммиакпен әрекеттесуі арқылы алынуы туралы бірқатар жұмыстар бар [1]. Бірақ бұл жағдайларда реакция біріншілік, екіншілік, үшіншілік аминдердің және төртіншілік аммоний тұздарының қоспасы түзілуімен жүреді. Жоғарғы алкиламиндерді майлы қышқылдардың аммонолизі және соңынан жоғарғы қышқылдардың нитрилдерін катализаторлардың қатысында тотықсыздандыру арқылы алу үрдісі көпсатылы және энергияны көп талап етеді, сонымен қатар жоғарғы карбон қышқылдарының жетіспеушілігі бұл әдісті кеңінен қолдануға мүмкіндік бермейді.

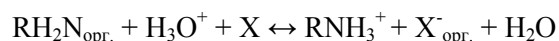
Органикалық өнімдерді альтернативалық синтездеу саласындағы зерттеулер соңғыларды қарапайым қолжетімді бастапқы заттардан алуға бағытталған [2]. Негізгі шикізат көздері ретінде мұнайдың көмірсутектері, нақтылап айтқанда, олефиндер және жалпы формулалары C_nH_{2n} және C_nH_{2n-2} қанықпаған көмірсутектер қарастырылған. Олефиндер бастапқы шикізатта жоқ, бірақ олар айдау, крекинг үрдістерін комбинациялау нәтижесінде алынуы мүмкін. Бұл көмірсутектер өте арзан және қолжетімді, сол себептерден әр түрлі синтездерде шикізат ретінде маңызды болып табылады.

Органикалық сұйылтқыштарда ерітілген амин мен қышқылдың сулы ерітіндісі арасындағы реакцияның қарапайым бейнеленуі төменде көрсетілген:



Бұл өте қарапайым теңдеу аминдермен экстракциялауда ілесетін барлық күрделі құбылыстарды түсінуге мүмкіндік бермейді, бірақ ол реакцияның қышқылдық-негіздік табиғатын анықтап, зерттеулердің дұрыс бастапқы нүктесі болып табылады. Амин протонды судан көрі күштірек байланыстырады, осы жағдай экстракцияның негізгі жылжытатын күші болып табылады.

Бірақ әр түрлі қышқылдардың бөліп алынуы бірдей емес, яғни экстракция анионның табиғатына да тәуелді болады. Экстракция бірдей мөлшерде аммоний комплекстерінің табиғатына және сұйылтқыштың табиғатына тәуелді болады. Сұйытылған ерітінділерде, диэлектрлік өткізгіштігі төмен әдеттегі сұйылтқыштарда, тұз иондық жұптар түрінде болады, нәтижесінде жоғарыда көрсетілген теңдеудің түрі төмендегідей болады:



Иондардың ассоциациялануы таза электростатикалық үрдіске жатпайды, бірақ аммоний катионы мен анион арасында әлсіз сутектік байланыс түзілуіне әкелеуі мүмкін. Соңғы әрекеттесу, анион кіші және оның негіздігі жоғары болған сайын күштірек болады. Бірақ экстракциялану деңгейі қарама-қарсы тенденция көрсетеді, мысалы, $Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$. Оны иондардың органикалық емес, сулы фазада әрекеттесуімен түсіндіруге болады және осы жағдай көрсетілген қатарды анықтайды. Су аниондарды сольваттайтын ең қолайлы реагент болғандықтан, иондарды бөліп алу реті гидратацияланудың өсу ретіне қарсы болады.

Органикалық фазада әрекеттесулердің ажыратылуы осы қышқылдың әр түрлі жағдайларда экстракциялануын қарастырғанда көрінеді. Қарапайым қышқылдар үшін аминдермен экстракциялану реті келесі түрде көрінерлік болады: біріншілік > екіншілік > үшіншілік. Ол аммонийдегі сутек атомдарына аниондардың жақындауына кеңістіктік кедергі туғызатын алкил топтарының көбеюімен және сонымен қатар азот бойында әрекеттесетін сутек атомдарының саны азаюымен түсіндіріледі. Катионды-анионды әрекеттесу екі себептерден де әлсізденеді, нәтижесінде экстракция нашарлайды. Сол себептерден біріншілік аминдерден екіншіліктерге, үшіншіліктерге және әрі қарай төртіншілік аммоний тұздарына көшкенде селективтігінің артуын күтуге болады. Катион мен анион арасындағы әрекеттесу жартылай, олардың аниондары сулы фазада гидритациялануымен анықталатын, қышқылдардың бөліну деңгейімен жабылады. Осы себептен гидратацияланудың әсері ең жоғары деңгейде төртіншілік аммоний негіздерінің тұздарымен экстракциялағанда байқалады; селективтілік біріншілік аминдермен экстракциялағанда минималды болады.

Металдарды аминдермен экстракциялауды біз минералдық қышқылдардың қатысында жүргіздік. Біз қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларының әсерін зерттедік. Рений (VII) сулы ерітінділерде күшті қышқылға HReO_4 сәйкес келетін ReO_4^- анионы түрінде болады. Бұл қышқыл бейтарап экстрагенттермен экстракцияланады. Ондай экстрагенттерге аминдер жатады, экстракциялану аниондар алмасу механизмі бойынша іске асады. Зерттеулердің нәтижелері әрбір қышқылдардың бөліп алынуы сулы ерітіндіде бар екінші қышқылдың концентрациясы артқанда төмендейді деген белгілі қағиданы дәлелдеді. Тұздардан басқа аниондарды ығыстыру қабілеті бойынша зерттелген аниондар, сәйкес қышқылдардың аминдермен бейтараптану реакцияларының нәтижесінде түзілген қосылыстарының тұрақтылығына сәйкес, келесі қатарға орналасады: $\text{ReO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

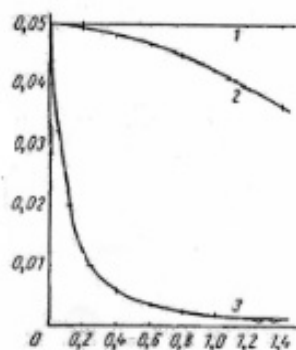
Әдебиеттерде кейбір қышқылдардың аминдермен экстракциялануы туралы мәліметтер бар және біз де бұрын осындай зерттеулер жүргізгенбіз [3]. Күшті қышқылдар өздерінің тұздарымен әлсіз қышқылдарға қарағанда нашарлау бөліп алынады. Қышқылдың күші артқан сайын аниондардың сутек иондарымен диссоциацияланбайтын қосылыстар түзу қабілеті төмендейтін болғандықтан, бұл заңды. Сондықтан қышқылдың күші артқан сайын, бір жағынан, экстракцияланатын қосылыстың құрамына кіретін қышқылдың диссоциацияланбайтын молекулаларының түзілуі қиындайды. Екінші жағынан, амин тұзының құрамына кіретін қышқылдар аниондарының қосылатын қышқылдар молекуласымен сутектік байланыстар түзуі де қиындайды.

Қышқылдардың бос аниондарының протондарды қосып алып диссоциацияланбайтын молекулалар түзу қабілеті, сонымен қатар тұздар құрамына кіретін қышқыл аниондарының қышқылдардың диссоциацияланбайтын молекулаларымен сутектік байланыстар түзу қабілеті осы аниондардың нуклеофилділігімен анықталады. Сондықтан осы қышқылдар аниондарының нуклеофилділігін сипаттайтын белгілі параметрлері бойынша қышқылдардың аминдер тұздарымен экстракциялану константаларының корреляциясын күтуге болады. Әдебиетте белгілі Н. Эдвардстың нуклеофильділік параметрін қолданып, екі негізді қышқылдар аниондарына, бір негізді қышқылдармен ортақ $\lg K_{\text{HnA}}$ мәнінің нақты сызықты корреляциясын күту қиын. Соған қарамастан, сульфат ионының салыстырмалы жоғары Н саны сапалық күкірт қышқылының амин сульфатымен бөліп алыну жоғары бейімділігімен келіседі.

Қышқылдарды аминдер тұздарымен қосылу реакциясы бойынша экстракциялау, анионды комплекстерді немесе металдар тұздарының бейтарап молекулаларын бөліп алу үшін қатысуға қажет, тұздың анионын байланыстыруға әкеледі. Соның салдарынан қышқыл экстракциялануының артуы ерітінділерден басқа комплекстерді экстракциялауға теріс әсер етеді. Төменде 1-суретте аминнің бос тұзының концентрациясы, сулы фазада қышқылдар концентрациясының артуы нәтижесінде олардың экстракциялануы төмендейтіні көрсетілген.

Бұл мәліметтерден экстракцияланатын қышқылдардың бәсекелесуі олардың аниондарының нуклеофилділігі жоғарылаған сайын күштірек болатыны белгілі. Сондықтан металдар тұздарын нуклеофилділігі жоғары ($\text{H} > 2$) аниондары бар қышқылдар ерітінділерінен соңғылардың тек төмен концентрацияларында, бұл қышқылдар амин тұзының үлкен бөлігін әлі салыстырмалы аз байланыстырғанда тиімді жүруі мүмкін. Бұл суреттен күкірт қышқылы амин тұзының үлкен бөлігін қышқылдығы 1 н. жуық болғанда байланыстыратыны көрініп тұр. Нуклеофильділігі төмен ($\text{H} < 1$) аниондары бар қышқылдар ерітінділерінен металдар тұздарын сулы фазаның салыстырмалы жоғары қышқылдығында да жүргізуге болады, себебі мұндай қышқылдардың экстрагент-амин тұзы үшін бәсекелесуі салыстырмалы төмен. Аминдер тұздарының қышқылдармен байланысуын есепке алу металдар тұздарының аминдер тұздарымен экстракцияланудың сандық заңдылықтарын түсіндіруде маңызды болып табы-

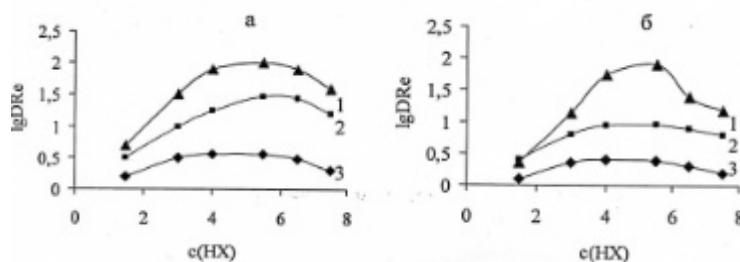
лады. Қышқылдар экстракциялануының заңдылықтарын дұрыс түсіну металдар тұздарының реакцияларын дұрыс түсінудің негізі болады. Қышқылдар экстракциялануы туралы мәліметтердің жетіспеушілігі металдар тұздарының экстракциялану механизмі туралы қате қорытындылар жасауға әкелуі мүмкін. Мысалы, соңғы жылдарға дейін кейбір жұмыстарда күкіртқышқылды ерітінділерден металдарды экстракциялау реакцияларының стехиометриясы қате көрсетілген, себебі [(амин·Н)₂SO₄]₂ күкірт қышқылымен экстракциялауда есепке алынбаған.



1 — амин·HCl; 2 — амин·HNO₃; 3 — (амин·H)₂SO₄

1-сурет. Амин тұзы концентрациясының органикалық фазада минералды қышқыл концентрациясынан тәуелділігі

Жоғарыда көрсетілгенге байланысты синтезделген алифатты аминдердің экстракциялық қабілетін ренийге қатысты күкіртқышқылды, тұзқышқылды және азотқышқылды ерітінділерден жүргіздік. Ренийдің (VII) таралу коэффициентінің көрсетілген қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларынан тәуелділігі зерттелді. 2-суретте алифатты біріншілік аминдермен экстракциялаудағы ренийдің таралу коэффициентінің (D_{Re}) минералды қышқылдардың қышқылдығынан тәуелділігі көрсетілген. Алифатты аминдер минералды қышқылдарды экстракциялауға қабілетті болғандықтан, оларды алдын ала минералды қышқылдармен қанықтырдық. Ол үшін органикалық фазаны сәйкес қажетті концентрациядағы минералды қышқылмен (О:С) 5 мин жанастырдық. Ол амин-минералды қышқыл жүйесінде тепе-теңдік орнауына жеткілікті.



а — эк.-дециламин; б — эк.-гексиламин;

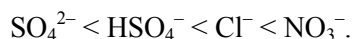
1 — H₂SO₄-тен экстракция; 2 — HCl-дан экстракция; 3 — HNO₃-тен экстракция

2-сурет. Алкиламиндермен экстракциялауда минералды қышқыл концентрациясының ренийдің таралу коэффициентіне әсері

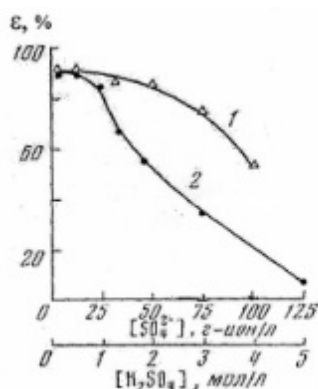
Ренийді (VII) минералды қышқылдар ерітінділерінен экстракциялау заңдылықтары екі фактормен анықталады. Бір жағынан, минералды қышқыл концентрациясының артуы сулы фазада ренийдің экстракциялануына қатысатын сутек катиондарының құрамы артуымен ілеседі, яғни оның таралу коэффициенті өседі. Екінші жағынан, минералды қышқылдың экстракциялануы экстрагенттің байланысуына әкеледі және минералды қышқылдың жоғары концентрацияларында бұл маңызды әсер болып табылады. Нәтижесінде таралу коэффициентінің минералды қышқыл концентрациясынан тәуелділігі максимум арқылы өтеді. Максимумның жағдайы минералды қышқылдың экстракциялану бейімділігі-

мен анықталады. Экстракциялану күкірт қышқылынан тұз қышқылына және соңынан азот қышқылына көшкенде нашарлайды. Ол, бәлкім, экстракция барысында қышқылдардың бәсекелестік әрекетімен байланысты. Алифаттық аминдермен экстракциялау тұзқышқылды ерітінділерден күкіртқышқылды ерітінділермен салыстырғанда төмен болатыны анықталды. Азотқышқылды ерітінділерден рений одан да төмен таралу коэффициентінің мәнімен бөліп алынады.

Сонымен, элементтерді аминдермен экстракциялау аниондардың бәсекелестік әсерінен төмендейді. Анионның табиғатына қарай олардың әсері келесі қатарда төмендейді:



Бірақ қышқылдар концентрациясының өзгеруі күкірт қышқылы мен сульфат иондарының концентрациялары жеке әсер етуін сулы фазада бақылауға мүмкіндік бермейді. Ол үшін бұл иондар концентрацияларының тәуелсіз өзгерту қажет. Сульфат иондарының әсерін зерттеу үшін күкіртқышқылды ерітіндіге натрий сульфатының қажетті мөлшерін қостық. Сульфат иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын ренийді бөліп алу төмендейтіні байқалды (3-сур.).



1 — экстракцияның сульфат-иондарынан тәуелділігі;
2 — экстракцияның сулы фазаның қышқылдығынан тәуелділігі

3-сурет. Ренийдің алкиламинмен экстракциялануына H₂SO₄ және SO₄²⁻ концентрациясының әсері

Осыдан аминдермен экстракциялау бәсекелескен үрдістерін күшейту, перренат иондарының экстракциясын басады деген қорытындыға келуге болады. Бұл жағдайда D_{Re} төмендеуі ренийдің сулы фазаның жоғары қышқылдығында комплекс түзуімен байланысты болуы мүмкін.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Barton, Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. — М.: Khimiya, 1982. — Vol. 3. — 736 p.
- 2 Токмурзин А.К., Токмурзин К.Х. Способы получения высших N-втор-алкиламинов / Предпатент РК № 17752. — 15.09.2006. — 2006. — Бюллетень № 9.
- 3 Кенжетаева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е. Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2011. — № 2. — С. 61–64.

С.О.Кенжетаева, С.Ш.Абдыгалимова

Влияние природы и концентрации кислот на экстракцию металлов

Проведен процесс экстракции металлов аминами в присутствии минеральных кислот и исследовано влияние природы и концентраций кислот. Установлено, что процесс экстракции протекает по анионообменному механизму. Найдено, что при переходе от серной кислоты к соляной, затем к азотной, экстракция ослабевает. Установлено, что увеличение концентрации минеральной кислоты сопровождается повышением содержания в водной фазе ионов водорода, т.е. способствует росту коэффициента распределения металла.

S.O.Kenzhetayeva, S.Sh.Abdygalimova

Influence of nature and concentrations of the acids on extraction of metals

The extraction of metals with amines in the presence of mineral acids has been done and the influence of the nature and concentration of the acids has been studied. It has been established that the extraction process goes by anionic-exchange mechanism. It has been found out that when changing acids from sulphuric to hydrochloric acid and then to hydrogen nitrate the extraction goes down. It has been determined that the increase of the concentration of mineral acid is accompanied by the increase of hydrogen-ions in the water phase, so that it helps to increase of distribution coefficient of the metal.

References

- 1 Barton, Ollis W.D. *Comprehensive Organic Chemistry*, Moscow: Chemistry, 1982, 3, 736 p.
- 2 Tokmurzin A.K., Tokmurzin K.H. *Bulletin № 9. Provisional Patent of the Republic of Kazakhstan № 17752*, 15.09.2006.
- 3 Kenzhetayeva S.O., Abdygalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E. *Karaganda State University Bulletin, Chemistry series*, 2011, 2. p. 61–64.

К.К.Кишибаев¹, А.С.Аккужиев¹, А.Т.Кабулов¹, Р.Р.Токпаев¹,
С.В.Нечипуренко², С.А.Ефремов², М.К.Наурызбаев²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби;

²Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Алматы
(E-mail: kanagat_kishibaev@mail.ru)

Получение и физико-химические характеристики активных углей на основе сополимеров фурфурола

Для защиты окружающей среды от различных загрязнителей и извлечения редких и благородных металлов используют различные активированные угли. Производство активированных углей является приоритетной задачей для Республики Казахстан. Активированные угли на основе сополимеров фурфурола имеют высокие удельные поверхности и прочностные характеристики.

Ключевые слова: активированный уголь, фурфурол, удельная поверхность, микроскопия, прочность.

Введение

Активные угли — пористые углеродные тела (сферические, зерненные, порошкообразные и гранулированные), развивающие при контакте с газообразной или жидкой фазами значительную площадь поверхности, для протекания сорбционных явлений. По своим структурным характеристикам активные угли относятся к группе микрокристаллических разновидностей углерода — это графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью 2–3 нм, которые в свою очередь образованы гексагональными кольцами.

Интенсивное развитие промышленности и повышенное внимание к проблемам экологии приводит к поиску новых высокоэффективных материалов для адсорбции токсичных соединений из различных сред, а также для извлечения редких и благородных металлов. Эффективными материалами для решения такого рода проблем являются сорбенты на основе органического вещества фурфурола [1].

Активированный (активный) уголь применяется во многих случаях, когда требуется очистка воды или других жидкостей, очистка воздуха, газов. Ниже приведены некоторые области применения активированного угля:

- 1) очистка сточных вод на производстве и в быту;
- 2) водоподготовка и очистка питьевой воды;
- 3) дехлорирование воды, деозонирование воды (водопроводной, в бассейнах и аквапарках);
- 4) водоподготовка промышленной и бытовой воды;
- 5) производство фильтров для очистки воды (бытовые фильтры, промышленные фильтры);
- 6) очистка спирта, очистка спиртовых растворов, доочистка водки;
- 7) очистка крахмальной патоки, осветление соков, очистка лимонной и молочной кислоты;
- 8) очистка и осветление растительных и минеральных масел;
- 9) очистка воздуха, очистка газов (газо- и воздухоочистка);
- 10) производство фильтров для очистки воздуха и газов;
- 11) регенерация (рекуперация) растворителей и летучих углеводородов;
- 12) извлечение редких и благородных металлов [1].

Фурфурол (от лат. *furfur* — отруби) — альдегид, производное фурана. Представляет собой жидкость с запахом свежего ржаного хлеба или миндаля.

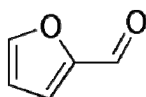


Рисунок 1. Структурная формула фурфурола

Фурфурол получают при кипячении с серной кислотой различных сельскохозяйственных отходов (стебли подсолнечника, соломы, отрубей), а также древесины. При этом происходит гидролиз гемицеллюлозы (одного из полисахаридов клеточных стенок растения), образующиеся пентозы

(главным образом ксилоза) под действием серной кислоты подвергаются дегидратации, ведущей к образованию фурфурола. Фурфурол отгоняется вместе с парами воды [2].

Экспериментальная часть

Сферические углеродные адсорбенты получали смешиванием раствора полиэфирной смолы в фурфуроле с серной кислотой и диспергированием смеси в слой моторного масла, при комнатной температуре, с обеспечением желатинизации смеси, выдержкой полученных сферических гранул под слоем масла в течение 10 ч, их карбонизацию при 850±50 °С и последующую активацию водяным паром.

Были получены сорбенты ФАС-1, ФАС-2, ФАС-3, ФАС-4, ФАС-5 и ФАС-6. Внешний вид сорбентов — сферы диаметром 2–4 мм, цвет — от серого матового до глянцевого черного.

В таблице представлены физико-химические характеристики сорбентов.

Т а б л и ц а

Физико-химические характеристики сорбентов

Сорбент	Сырье	Удельная поверхность, м ² /г	Прочность, %
ФАС-1	Фурфурол	575,9	95
ФАС-2		587,2	
ФАС-3		734,8	
ФАС-4		652,8	
ФАС-5		687,7	
ФАС-6		644,5	

Согласно данным таблицы, полученные сорбенты имеют достаточно высокую удельную поверхность, но наибольшую удельную поверхность имеет сорбент ФАС-3. Методика эксперимента проводилась согласно ГОСТу 25699.4 [3]. Из таблицы также видно, что все полученные сорбенты имеют достаточно высокую прочность. Методика эксперимента по определению прочности проводилась согласно ГОСТу 16188–70 [4].

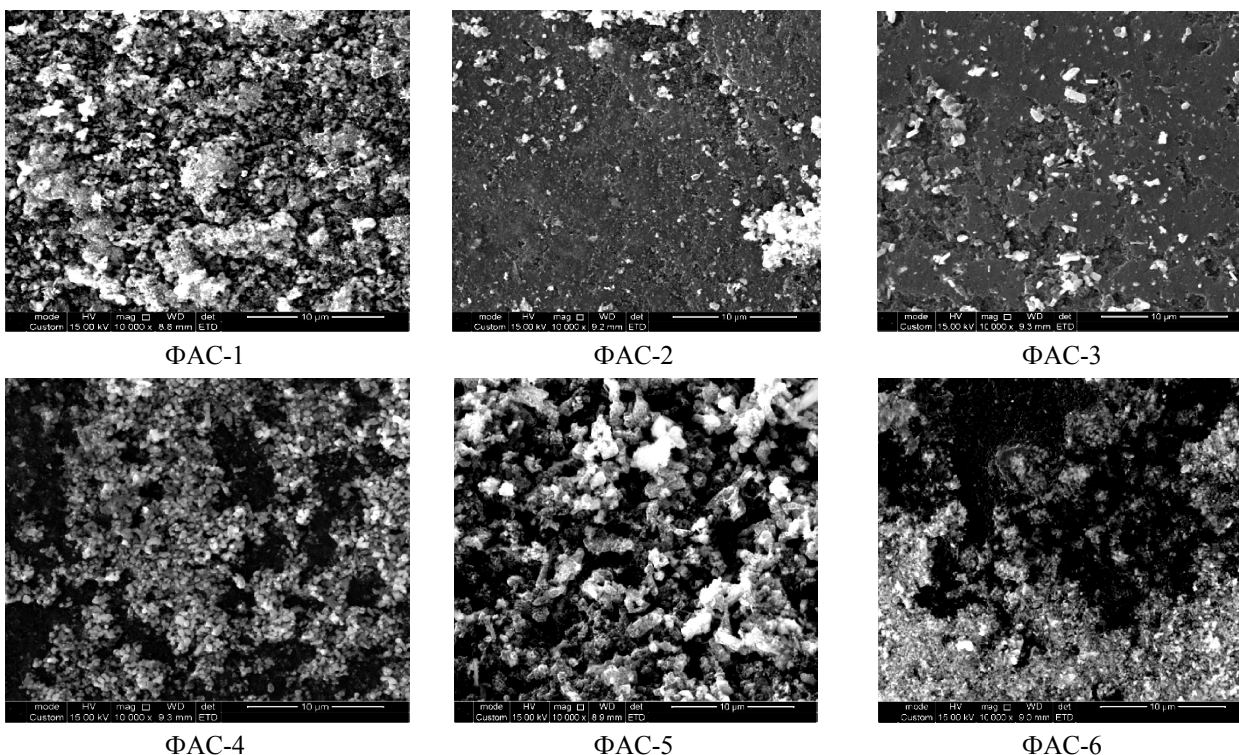


Рисунок 2. Микроснимки сорбентов на основе сополимеров фурфурола

Данные о структурных характеристиках образцов при различном увеличении получены в Нанолaborатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби методом растровой электронной микроскопии на оптическом микроскопе МЕИИ и электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

Результаты электронно-микроскопического исследования образцов сорбентов показали, что их структура представлена хлопьевидными включениями в углеродной матрице с большим количеством пор на поверхности (рис. 2).

Размер пор варьируется в пределах от 20 нм до 2 мкм. Это обусловлено неоднородностью состава, способом получения и природой происхождения сорбентов.

Выводы

1. Получены сорбенты на основе сополимеров фурфурола с различными процентными содержаниями компонентов.
2. Установлено, что полученные сорбенты имеют высокую удельную поверхность и прочность.
3. Полученные сорбенты могут быть использованы для очистки окружающей среды от различных загрязнителей, а также для извлечения редких и благородных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного Банка Реконструкции и Развития и МОН РК, проект № 184 (Создание опытно-промышленного производства наноструктурированных углеродсодержащих материалов для химико-технологических процессов).

Список литературы

1. Нечипуренко С.В., Духницкий В.Н., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Производство углерод-минеральных сорбентов на основе шунгитовых пород // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы II Всерос. науч. конф. — Белгород, 2006. — С. 170–173.
2. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1996. — С. 160.
3. ГОСТ 25699.4. Метод определения удельной адсорбционной поверхности.
4. ГОСТ 16188–70. Метод определения прочности.

Қ.Қ.Кішібаев, А.С.Аққұжиев, А.Т.Қабұлов, Р.Р.Тоқпаев,
С.В.Нечипуренко, С.А.Ефремов, М.Қ.Наурызбаев

Фурфурол сополимері негізінде белсендендірілген көмірдің алынуы және физика-химиялық сипаттамасы

Қоршаған ортаны түрлі ластағыштардан қорғау және сирек кездесетін және асыл металдарды шығару үшін әр түрлі белсендендірілген көмір алынды. Белсендендірілген көмір өндіру — Қазақстан Республикасының алдына қойған басты мақсаттарының бірі. Фурфурол сополимері негізінде алынған белсендендірілген көмірде бетінің меншіктігі жоғары және өте берік екендігі байқалды.

K.K.Kishibayev, A.S.Akkuzhiyev, A.T.Kabulov, R.R.Tokpayev,
S.V.Nechipurenko, S.A.Yefremov, M.K.Nauryzbayev

Obtaining and physico-chemical characteristics of active carbons based on copolymers of furfural

Different activated carbons are used for protection of the environment from different pollutants and extraction of rare and noble metals. Production of activated carbon is a priority for the Republic of Kazakhstan. Activated carbons are based on copolymers of furfural have high specific surface and strength characteristics.

References

1. Nechipurenko S.V., Dukhnitsky V.N., Yefremov S.A., Nauryzbayev M.K. *Sorbents as a factor of the quality of life and health*, Materials of II All-Russian Scientific. Conf., Belgorod, 2006, p. 170–173.
2. Gilchrist T. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Moscow: Mir, 1996, p. 160.
3. GOST 25699.4. Method of determining the specific adsorption surface.
4. GOST 16188–70. Method for the determination of strength.

УДК 541.515

И.А.Пустолайкина, Я.А.Висурханова, К.Ж.Кутжанова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: irinamorozo@mail.ru)

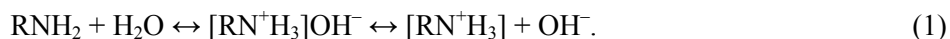
Квантовохимическая оценка основности аминов

Квантовохимически исследована основность ряда аминов. Показана возможность применения энергии сродства к протону для теоретической оценки силы оснований. Выявлены обратная пропорциональная зависимость между сродством к протону и показателем основности pK_b для ряда исследуемых аминов и прямая пропорциональная зависимость между сродством к протону аминов и их показателем кислотности pK_a . Отмечена высокая корреляция между этими величинами. Полученные на основании квантовохимически оцененной энергии сродства к протону значения показателя кислотности ряда исследованных аминов имеют количественное соответствие со справочными данными.

Ключевые слова: протолитические свойства, основания, амины, квантовохимические расчеты, показатель кислотности, pK_a , показатель основности, pK_b , сила кислот, сила оснований, сродство к протону.

Кислотно-основные свойства химических соединений являются важнейшей физико-химической характеристикой, позволяющей оценить их химическую и биологическую активность. Возможность теоретической оценки кислотно-основных свойств химических соединений представляет значительный практический интерес, так как позволяет априори на основании данных о строении молекулярной единицы исследуемого вещества прогнозировать его реакционную способность и фармацевтический потенциал.

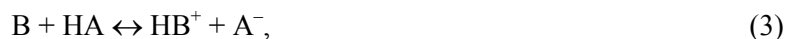
Ранее нами на основании установленной прямой пропорциональной зависимости между энергией депротонирования кислоты и величиной показателя кислотности pK_a была показана возможность квантовохимической оценки протолитических свойств кислот [1–3]. Целью настоящего исследования ставилось изучение возможности квантовохимической оценки протолитических свойств оснований. В качестве модельных объектов нами были выбран ряд аминов, так как для аминов характерны ярко выраженные основные свойства, за что их часто называют органическими основаниями. Основность аминов обусловлена способностью атома азота присоединять протон к неподеленной паре электронов с образованием катиона аммониевого типа [4]. Основность аминов измеряется константой равновесия реакции гидратации:



При этом наблюдается щелочная среда водного раствора. Основность амина тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота. Константа равновесия реакции (1) называется константой основности (K_b) амина:

$$K_b = ([\text{RN}^+\text{H}_3][\text{OH}^-]) / [\text{RNH}_2] \quad (2)$$

С позиции протонной теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури [5], основание — это частица вещества, способная принимать протон, а кислота — это водородсодержащая частица вещества, способная отдавать протон. Кислотно-основные реакции как реакции, в которых происходит передача протона от кислоты НА к основанию В, именуются протолитическими реакциями и в общем виде могут быть записаны с помощью уравнения:



где В — основание; НА — кислота.

В протолитической реакции всегда присутствуют две сопряженные пары «кислота»/«основание» — HA/A^- и HB^+/B . Для количественной характеристики силы кислот и оснований служат константа кислотности K_a :

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (4)$$

и константа основности K_b :

$$K_b = \frac{a_{\text{HB}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}} \quad (5)$$

На силу кислот и оснований большое влияние имеет растворитель и его природа [6]. Влияние воды в качестве растворителя учитывается в формулах (4) и (5) в виде величины ионного произведения воды K_w , входящей в состав величин K_a и K_b . Чем больше значение K_a , тем более сильной кислотой считается протолит HA . И аналогично, чем больше значение K_b , тем более сильным основанием считается протолит B .

Между величинами K_a , K_b и K_w существует зависимость:

$$K_a \times K_b = K_w = \text{const} = f(T). \quad (6)$$

Это позволяет рассчитывать значение K_b для сопряженного с кислотой HA основания A^- , если известны значения K_a и K_w .

Так как величины K_a и K_b принимают значения в диапазоне от 10^{-1} до 10^{-16} , то часто вместо самой константы диссоциации K используют величину $\text{p}K$, которая определяется как отрицательный десятичный логарифм самой константы:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a; \quad (7)$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b. \quad (8)$$

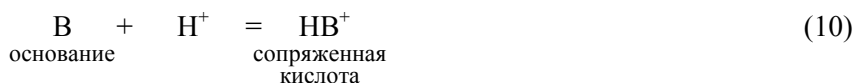
Для величин $\text{p}K$ зависимость (6) при комнатной температуре имеет вид:

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14, \quad (9)$$

используя которую, всегда можно рассчитать величину $\text{p}K_a$, зная значение $\text{p}K_b$ и наоборот.

Оценку основности аминов предполагалось делать на основании квантовохимических расчетов энергетического параметра, способного характеризовать протолитические свойства химического соединения. Было сделано предположение, что основность химических соединений с энергетической позиции можно характеризовать сродством к протону. Ожидалось, что чем сильнее основание, тем больше сродство к протону. Для выполнения расчетов нами был взят произвольный ряд аминов, основность которых представлена в довольно широком диапазоне от $\text{p}K_b = 0,55$ (гуанидин — сильное основание) до $\text{p}K_b = 8,05$ (гидроксиламин — слабое основание) [7].

Сродство к протону амина ΔE оценивали как разницу в полной энергии основания и сопряженной кислоты:



Протонирование амина проводили по атому азота. Ранее было показано, что *ab initio* расчеты в максимально возможном базисе с учетом сольватации дают наиболее приближенные к экспериментальным данные при оценке величины показателя кислотности химических соединений [8]. Поэтому для выполнения квантовохимических расчетов нами была выбрана программа Gaussian-2009 [9], которая предназначена для выполнения именно неэмпирических расчетов. В программе Gaussian-2009 для учета сольватации используется метод самосогласованного реакционного поля SCRF на основе модели поляризуемого континуума PCM (Polarisable Continuum Model), для которой характерно представление растворителя как поляризуемого континуума и помещение растворяемого вещества в полость внутри растворителя [10, 11]. Модель поляризуемого континуума, успешно развиваемая на протяжении двух десятилетий Дж. Томази и другими, включает, наряду с электростатической составляющей, дисперсионный и репульсивный члены, оцениваемые по методу, использующему атомные потенциалы, а также энергию кавитации, вычисляемую по схеме Пьеротти. Полость в классической модели PCM определяется как совокупность перекрывающихся сфер, размер которых пропорционален ван-дер-ваальсовым радиусам соответствующих атомов.

Квантовохимические расчеты были выполнены с помощью программы Gaussian-2009 [9] неэмпирическим методом *ab initio* в базисе STO-3G с учетом влияния среды на основании континуальной

модели сольватации CPCM (Conducting Polarizable Continuum Model, модель поляризованного проводящего диэлектрического континуума), растворитель — вода. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1

Сродство к протону ΔE и справочное значение показателя основности pK_b для ряда исследуемых аминов

№ п/п	Основание	Формула	Полная энергия		ΔE , А.У.	pK_b
			основание, А.У.	кислота, А.У.		
1	Гуанидин	$(H_2N)_2C=NH$	-201,4761	-202,0368	0,5607	0,55
2	Диизопропиламин	$(C_3H_7)_2NH$	-286,9392	-287,4781	0,5389	2,85
3	Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	-209,7795	-210,3151	0,5356	2,91
4	Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	-286,9315	-287,4644	0,5329	2,99
5	Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	-132,6196	-133,1503	0,5306	3,19
6	Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	-132,6151	-133,1460	0,5309	3,27
7	Метиламин	CH_3NH_2	-94,0366	-94,5654	0,5288	3,34
8	Триметиламин	$(CH_3)_3N$	-171,1942	-171,7255	0,5313	4,19
9	Гидразин	N_2H_4	-109,7553	-110,2706	0,5153	6,03
10	Гидроксиламин	NH_2OH	-129,2667	-129,7694	0,5026	8,05

На рисунке 1 для наглядной иллюстрации представлены геометрии расчетных структур для гуанидина. Визуализация расчетных структур выполнена с помощью графической оболочки GaussView 5.0.8 [12].



Рисунок 1. Геометрия расчетных структур гуанидина

На рисунке 2 представлен график зависимости между показателем основности pK_b и сродством к протону ΔE для ряда исследуемых аминов.

Анализ графических зависимостей между сродством к протону ΔE и показателем основности pK_b (справочное значение) (рис. 2) позволил установить, что для ряда исследуемых аминов между сродством к протону и показателем основности pK_b , как и ожидалось, прослеживается обратная пропорциональная зависимость (коэффициент корреляции Пирсона $R = 0,97$). На основании полученных данных можно заключить, что сродство к протону может служить энергетической характеристикой основности аминов, с помощью которой в результате квантовохимических расчетов можно оценивать их кислотно-основные свойства.

Представлялось интересным проследить, какой будет зависимость между сродством к протону и показателем кислотности pK_a для исследуемого ряда кислот. Показатель кислотности был вычислен, исходя из существующей зависимости (9). Откуда:

$$pK_a = 14 - pK_b. \quad (11)$$

Вычисленные таким образом значения показатели кислотности для ряда исследуемых аминов представлены в таблице 2.

На рисунке 3 представлен график зависимости между показателем кислотности pK_a и сродством к протону ΔE для ряда исследуемых аминов.

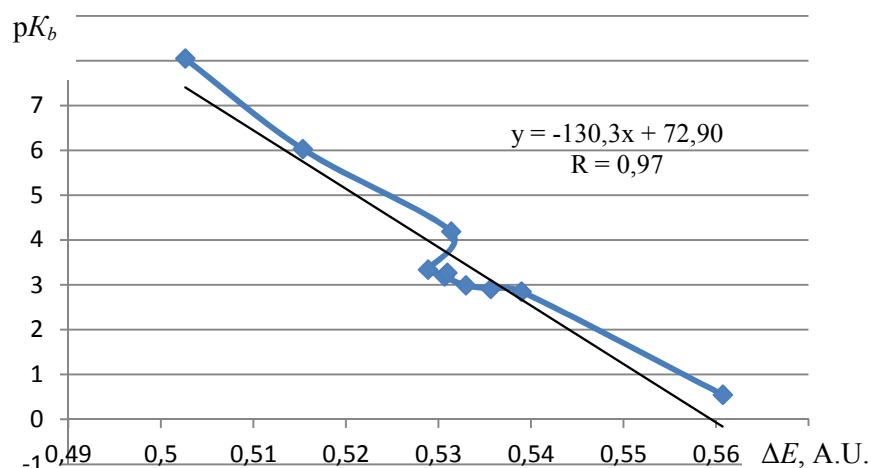


Рисунок 2. Зависимость между средством к протону ΔE и показателем основности pK_b для ряда исследуемых аминов

Таблица 2

Средство к протону ΔE и значения показателя основности pK_b и кислотности pK_a для ряда исследуемых аминов

№ п/п	Основание	Формула	ΔE , ккал/моль	pK_b	pK_a
1	Гуанидин	$(H_2N)_2C=NH$	351,8649	0,55	13,45
2	Диизопропиламин	$(C_3H_7)_2NH$	338,1999	2,85	11,15
3	Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	336,1192	2,91	11,09
4	Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	334,4332	2,99	11,01
5	Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	332,9953	3,19	10,81
6	Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	333,1715	3,27	10,73
7	Метиламин	CH_3NH_2	331,8688	3,34	10,66
8	Триметиламин	$(CH_3)_3N$	333,4348	4,19	9,81
9	Гидразин	N_2H_4	323,3756	6,03	7,97
10	Гидроксиламин	NH_2OH	315,4056	8,05	5,95

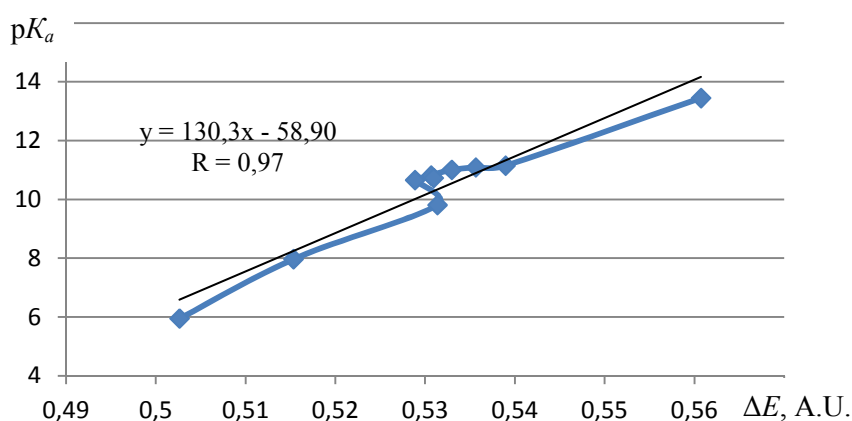


Рисунок 3. Зависимость между средством к протону ΔE и показателем кислотности pK_a для ряда исследуемых аминов

Анализ графических зависимостей между средством к протону ΔE и показателем кислотности pK_a (рис. 3) позволил установить, что для ряда исследуемых аминов между средством к протону и показателем основности pK_b прослеживается прямая пропорциональная зависимость (коэффициент корреляции Пирсона $R = 0,97$).

Для количественной оценки основности ряда исследуемых аминов нами было использовано уравнение

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = \frac{1}{2,3RT} \left(\Delta E - \frac{5}{2} RT - 260,5 \text{ ккал/моль} \right), \quad (12)$$

полученное на основании рассмотрения термодинамического цикла диссоциации кислоты НА в растворах с учетом сольватации. В уравнении (12) ΔE — энергия сродства к протону, оцененная квантовохимически; 260,5 ккал/моль — энергия сольватации протона в водной среде при комнатной температуре.

Переходя к атомным единицам (А.У.) измерения энергетических характеристик и с учетом значений констант и температуры, из уравнения (12) получаем выражение (13) для оценки расчетного значения величины $(pK_a)_{\text{расчет}}$:

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = \left(\Delta E - 0,415133229 - \frac{5}{2} \cdot 0,000943203 \right) / (2,3 \cdot 0,000943203). \quad (13)$$

Подставив в выражение (13) значения энергии сродства к протону ΔE ряда исследуемых аминов, полученные при УНФ *ab initio*-расчетах данной величины в базе 6–31G с учетом сольватации в рамках модели поляризуемого континуума CPCM, были получены найдены величины $(pK_a)_{\text{расчет}}$, представленные в таблице 3. На рисунке 4 показан график зависимости справочного значения величины pK_a от расчетного $(pK_a)_{\text{расчет}}$.

Таблица 3

Расчетные и справочные значения величины pK_a для ряда исследуемых аминов.
Метод расчета — УНФ6–31G CPCM

№ п/п	Основание	Формула	$(pK_a)_{\text{расчет}}$	$(pK_a)_{\text{спр}}$
1	Гуанидин	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$	66,02473	13,45
2	Диизопропиламин	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	55,98666	11,15
3	Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	54,45823	11,09
4	Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	53,21971	11,01
5	Этиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	52,16351	10,81
6	Диметиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	52,29294	10,73
7	Метиламин	CH_3NH_2	51,33601	10,66
8	Триметиламин	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	52,48636	9,81
9	Гидразин	N_2H_4	45,09705	7,97
10	Гидроксиламин	NH_2OH	39,24244	5,95

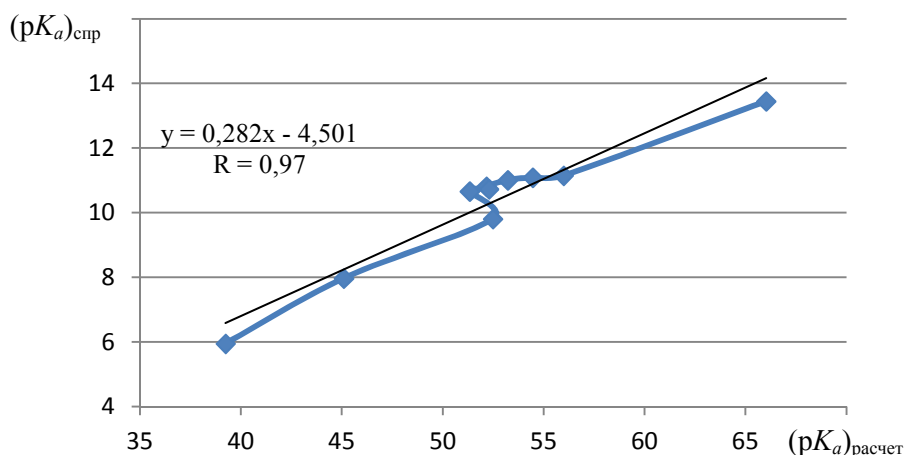


Рисунок 4. График зависимости справочного значения величины $(pK_a)_{\text{спр}}$ от расчетного значения $(pK_a)_{\text{расчет}}$ для исследуемого ряда аминов

Как видно из представленных в таблице 3 и на рисунке 4 данных, точного количественного соответствия между расчетными и справочными значениями величины pK_a не наблюдается.

Для более точной оценки величины pK_a воспользуемся уравнением линейной аппроксимации, отражающим зависимость справочного значения величины $(pK_a)_{спр}$ от расчетного значения $(pK_a)_{расчет}$ (рис. 5):

$$y = 0,282x - 4,501. \quad (14)$$

Подставляя в данное уравнение (14) вместо x значение $(pK_a)_{расчет}$, для каждого из 10 исследуемых аминов получим окончательное расчетное значение величины $pK_a - (pK_a)_{теор}$. Полученные в результате решения уравнения (14) значения $(pK_a)_{теор}$ для ряда исследуемых аминов представлены в таблице 4. На рисунке 5 даны графики зависимости справочного значения величины pK_a от теоретически оцененного $(pK_a)_{теор}$ для исследуемого ряда аминов.

Т а б л и ц а 4

**Теоретически оцененные показатели кислотности $(pK_a)_{теор}$
и справочные значения величины pK_a для ряда исследуемых аминов**

№ п/п	Основание	$(pK_a)_{расчет}$	$(pK_a)_{спр}$	$(pK_a)_{теор}$	Погрешность $(pK_a)_{теор}$	
					абсолют.	относит., %
1	Гуанидин	66,02	13,45	14,11	0,66	4,96
2	Диизопропиламин	55,98	11,15	11,28	0,13	1,23
3	Диэтиламин	54,45	11,09	10,85	0,23	2,10
4	Триэтиламин	53,21	11,01	10,50	0,50	4,56
5	Этиламин	52,16	10,81	10,20	0,60	5,55
6	Диметиламин	52,29	10,73	10,24	0,48	4,51
7	Метиламин	51,33	10,66	9,97	0,68	6,41
8	Триметиламин	52,48	9,81	10,30	0,49	4,99
9	Гидразин	45,09	7,97	8,21	0,24	3,09
10	Гидроксиламин	39,24	5,95	6,56	0,61	10,34
	Среднее значение					4,78

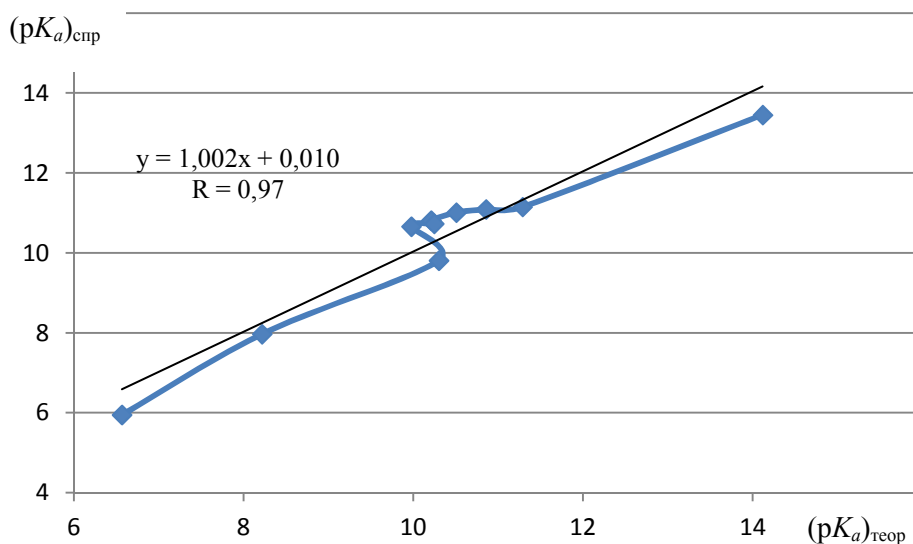


Рисунок 5. График зависимости справочного значения величины pK_a от теоретически оцененного $(pK_a)_{теор}$ для исследуемого ряда аминов

Как видно из представленных в таблице 4 и на рисунке 5 данных, хорошая согласованность расчетных и справочных данных величины pK_a достигнута практически для всех аминов. Так, для диизопропиламина относительная погрешность величины pK_a составила 1,23 %. Максимальное отклонение от справочного значения наблюдается для величины pK_a гидроксиламина. Среднее значение относительной погрешности оценки кислотности исследуемого ряда аминов составило 4,78 %, что гораздо меньше, чем такой же показатель для ряда исследованных ранее ОН-кислот (17,82 %) [12].

На рисунке 5 четко прослеживается линейная зависимость между теоретическими и справочными значениями величины pK_a в широком диапазоне значений: от 6 до 14. При этом коэффициент корреляции Пирсона весьма велик ($R = 0,97$), что говорит о наличии значительной корреляции между двумя рассматриваемыми величинами.

В целом, проведенные исследования показали возможность применения энергии сродства к протону для теоретической оценки силы оснований. Выявлены обратная пропорциональная зависимость между сродством к протону и показателем кислотности для ряда исследуемых аминов и прямая пропорциональная зависимость между сродством к протону аминов и их показателем кислотности. Отмечена высокая корреляция между этими величинами. Полученные на основании квантовохимически оцененной энергии сродства к протону значения показателя кислотности ряда исследованных аминов имеют количественное соответствие со справочными значениями. Это имеет практическую значимость, так как позволяет предсказать значение величины pK_a на основании данных о структуре соединения без его синтеза, что важно при разработке новых лекарственных веществ и предварительном прогнозировании их биологической активности.

Список литературы

- 1 Пустолайкина И.А. Квантовохимический подход к предсказанию показателя кислотности ОН-кислот // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2010. — № 1(57). — С. 28–33.
- 2 Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Ембергенова А.К. Оценка протолитической способности ряда ОН-кислот полуэмпирическими методами квантовой химии // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2011. — № 1(61). — С. 4–9.
- 3 Пустолайкина И.А. Квантовохимическая оценка протолитической способности ряда ОН-кислот *ab initio*-методами // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2011. — № 3(63). — С. 3–8.
- 4 Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.
- 5 Геворкян А.А. Обобщенная теория кислот и оснований. Новое воззрение на реакционную способность атомов и молекул. — Гитутюн, 2006. — 158 с.
- 6 Амиц Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. — М.: Мир, 1968. — 523 с.
- 7 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
- 8 Пустолайкина И.А., Ембергенова А.К. Оценка величины pK_a различными методами квантовой химии // Молодежь и инновации в области химии: Тез. докл. I Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых АСХи (17–18 марта 2011 г.) / КБТУ. — Алматы: Изд-во КБТУ, 2011. — С. 125–127.
- 9 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 09, Revision C.01. — Wallingford: Gaussian, Inc., 2009. — 245 p.
- 10 Tomasi J., Persico M. Molecular interaction in solution: an overview of methods based on continuous distribution of the solvent // Chem. Rev. — 1994. — Vol. 94. — P. 227–294.
- 11 Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. — 2005. — Vol. 105. — P. 299–393.
- 12 Dennington R., Keith T., Millam J. GaussView, Version 5. — Semichem Inc., Shawnee Mission KS., 2009. — 102 p.

И.А.Пустолайкина, Я.А.Висурханова, К.Ж.Кутжанова

Аминдердің негіздік қасиеттерін кванттыхимиялық бағалау

Аминдер қатарының негізділігі кванттыхимиялық зерттелген. Энергияның протонға жақындығын негіз күшін теориялық бағалау үшін қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Зерттеліп отырған аминдер қатарының негізділік көрсеткіші pK_b мен протонға жақындылықтың кері пропорционалды тәуелділігі және протонға жақындылықтың қышқылдық көрсеткішіне pK_a тура пропорционалдығы анықталған. Осы шамалардың арасындағы үлкен корреляция байқалған. Кванттыхимиялық бағаланып алынған энергияның протонға жақындығының зерттеліп отырған аминдер қатарының қышқылдылық көрсеткішінің мәндері анықтамалық берілгендермен сандық сәйкестікте екендігі дәлелденген.

I.A.Pustolaikina, Ya.A.Visurkhanova, K.Zh.Kutzhanova

Quantum chemical evaluation of the amines basicity

The basicity of a number of amines was investigated by quantum chemistry methods. The possibility of the theoretical estimation of amines basicity by using of proton affinity energy was shown. The inverse proportional relationship between the proton affinity and the pK_b basicity index was found for a number of studied

amines. Direct proportionality between the proton affinity of amines and its pK_a acidity index was shown. High correlation between these values was found. The calculated values of the acidity index are in quantitative agreement with reference data.

References

- 1 Pustolaikina I.A. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*, 2010, 1(57), p. 28–33.
- 2 Pustolaikina I.A., Kurmanova A.F., Embergenova A.K. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*, 2011, 1(61), p. 4–9.
- 3 Pustolaikina I.A. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*, 2011, 3(63), p. 3–8.
- 4 Morrison R., Boyd R. *Organic Chemistry*, Moscow: Mir, 1974, 1132 p.
- 5 Gevorgyan A. *Generalized theory of acids and bases. A new conception of the reactivity of atoms and molecules*, Gitutyun, 2006, 158 p.
- 6 Amis E. *Influence of solvent on the rate and mechanism of chemical reactions*, Moscow: Mir, 1968, 523 p.
- 7 Lurie J.J. *Handbook of Analytical Chemistry*, Moscow: Khimiya, 1989, 448 p.
- 8 Pustolaikina I.A., Embergenova A.K. *Youth and innovation in the field of chemistry: Abstracts of I Intern. scientific and practical conf. of students and young scientists ASH (17–18 March 2011)*, KBTU, Almaty: KBTU Publishing House, 2011, p. 125–127.
- 9 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. *Gaussian 09, Revision C.01*, Wallingford: Gaussian, Inc., 2009, 245 p.
- 10 Tomasi J., Persico M. *Chem. Rev.*, 1994, 94, p. 227–294.
- 11 Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. *Chem. Rev.*, 2005, 105, p. 299–393.
- 12 Dennington, R., Keith, T., Millam, J. *GaussView, Version 5, Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009, 102 p.

А.С.Масалимов¹, Э.М.Ергалиева¹, А.А.Тур¹, Р.Р.Рахимов², А.И.Прокофьев³

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Норфолкский государственный университет, США;

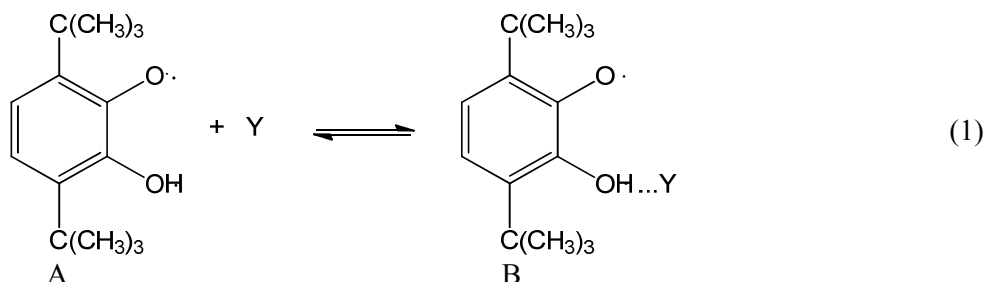
³Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, Россия
(E-mail: masalimov-as@mail.ru)

Квантовохимическое исследование механизма реакций протонирования различных молекул 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил

Предпринята попытка теоретической интерпретации экспериментальных данных методами современной квантовой химии, в частности, с использованием *ab-initio* — расчетных технологий программного пакета Gaussian-2009 (Pittsburgh, USA). Приведены результаты неэмпирических расчетов в неограниченном Хартри-Фоковском приближении с использованием базисного набора 3–21G профили ППЭ межмолекулярной реакции протонного переноса от семихинонного радикала I к триэтиламину, а также реакций образования солевых продуктов с гексаметаполом и водой.

Ключевые слова: семихинонные радикалы, Н-кислоты, перенос протона, протолитические реакции, кинетическая кислотность, квантово-химические расчеты, ЭПР-спектроскопия.

Ранее ЭПР-спектроскопически было показано, что семихинонные радикалы и, в частности, стабильный 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I) обладают высокой подвижностью гидроксильного атома водорода, который с наносекундными временами внутримолекулярно мигрирует между атомами кислорода пятичленного хелатного мостика НОССО [1–4]:



Здесь буквой Y обозначена молекула растворителя, которая может выполнять различные физико-химические функции, начиная от роли индифферентной среды как молекулы гексана или толуола, сильного сольватирующего агента — эфиры, фосфаты и гексаметапол (гексаметилтриамидофосфат), так и отрывающих или обменивающих гидроксильный протон — различные амины и ОН-кислоты.

Частота водородотропии в I ν , рассчитываемая из ширин линий СТС динамических спектров ЭПР радикала по уравнениям Ф.Блоха, будет зависеть от координирующих свойств среды и представляется соотношением:

$$\nu = \alpha \nu_A + \beta \nu_B, \quad (2)$$

где ν_A — частота радикальной водородотропии в среде индифферентного растворителя толуола; ν_B — частота радикальной водородотропии в среде чистого растворителя Y; α и β — мольные доли указанных частиц, причем $\alpha + \beta = 1$.

Константу равновесия (1) $K_p = [B]/[A][Y]$ и мольную долю частиц A $\alpha = [A]/([A] + [B])$, учитывая что $[B] = K_p [Y] [A]$ и $\beta = 1 - \alpha$, можно связать соотношением $\alpha = 1/(1 + K_p[Y])$. Отсюда можно вывести, что

$$\nu = (\nu_A + \nu_B K_p[Y]) / (1 + K_p[Y]). \quad (3)$$

Из последней вытекает рабочая формула $K_p[Y] = (\nu_A - \nu) / (\nu - \nu_B)$, которую можно использовать для оценки термодинамических параметров сольватации радикала I, например, в смесях типа толуол-гексаметапол, оценивая графические зависимости анаморфоз $(\nu_A - \nu) / (\nu - \nu_B)$ от концентрации координирующего агента Y при различных температурах.

В таблице 1 представлены ЭПР-спектроскопически оцененные частоты внутримолекулярной миграции атома водорода в I в среде различных органических растворителей, обладающих как поляризуемыми, так и координирующими свойствами.

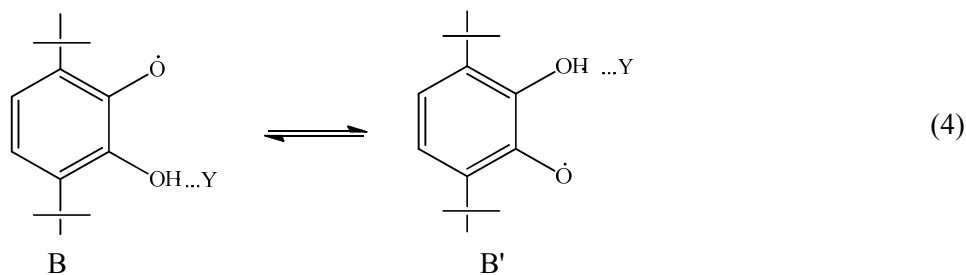


Таблица 1

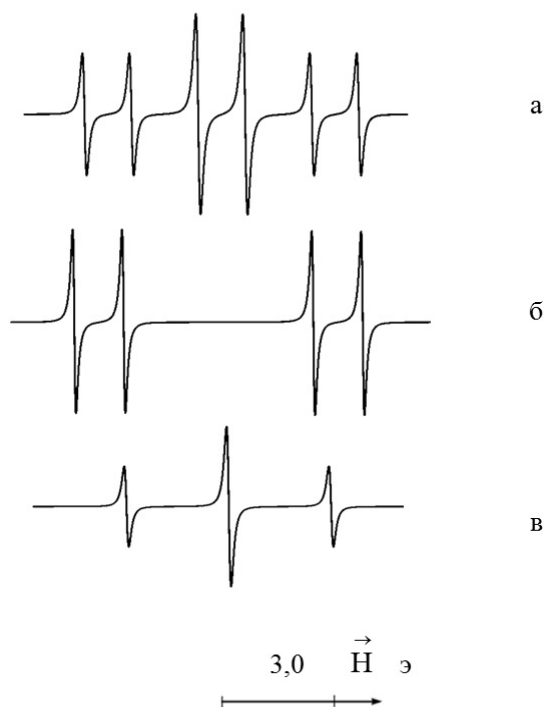
**Кинетические параметры внутримолекулярной водородотропии
в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиде в среде органических растворителей**

Растворитель	$\nu \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$	$\nu_0 \cdot 10^{-12} \text{ c}^{-1}$	$E_a \cdot 0,5 \text{ ккал/моль}$
Метанол	0,8	7,1	5,3
Этанол	0,6	2,2	4,8
Изопропанол	0,9	2,0	4,6
Диэтиловый эфир	1,35	4,0	4,7
Тetraгидрофуран	0,95	0,8	4,0
Диметоксиэтан	1,1	3,2	4,7
Диоксан	0,52	2,8	5,0
Ацетон	1,13	10,8	5,3
Диметилсульфоксид	0,18	2,65	5,6
Хлорбензол	3,0	0,46	2,0
Нитробензол	2,4	0,43	3,2
Толуол	2,4	0,3	2,9
Нитрометан	1,43	0,9	3,8
Бензол	3,5	1,7	3,7
Гептан	2,4	0,3	2,0
Вазелиновое масло	4,7	2,2	3,6
Трибутилфосфиноксид	0,12	76,5	8,0
Дибутилбутилфосфонат	0,36	91,2	7,2
Трибутилфосфат	0,29	83,0	5,9
Тетрабутилметилефосфонат	0,05	13500,0	11,2
Гексаметапол	0,08	680,0	9,5

Данные таблицы 1 иллюстрируют тот факт, что на скорость миграции атома водорода влияет не полярность среды, а специфическая сольватация радикала I по гидроксильной группе молекулами протоноакцепторных растворителей. Данный факт можно привести в качестве аргумента в пользу гомолитического характера внутримолекулярной водородотропии в радикале I.

Спектр ЭПР I в среде индифферентного толуола представляет собой триплет дублетов с константами СТВ неспаренного электрона с двумя магнитно-эквивалентными кольцевыми протонами радикала $a_H = 3,92$ э и с гидроксильным протоном $a_H = 1,62$ э. Магнитная эквивалентность или спектральная неразличимость кольцевых протонов обусловлена быстрой наносекундной таутомерией в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиде (I). Однако многие сольватирующие растворители координационно связывают кислый фенольный протон I в прочные комплексы за счет водородной связи (КВС) и в среде такого мощного реагента, как гексаметапол, магнитная неэквивалентность кольцевых протонов исчезает уже при комнатной температуре. Другими словами, таутомерия замедляется до микросекундной и более медленной (см. рис. 1).

В таблице 2 приведены термодинамические параметры КВС-связывания I молекулами различных веществ. Видно, что гексаметапол обладает самой сильной связывающей или координирующей способностью из всех представленных в таблицах 1 и 2 органических молекул.



а — толуольный раствор I при $T = 303$ К;
 б — раствор I в гексаметаполе при $T = 293$ К;
 в — раствор I в смеси гексаметаполя с триэтиламиноном при $T = 293$ К

Рисунок 1. Спектры ЭПР

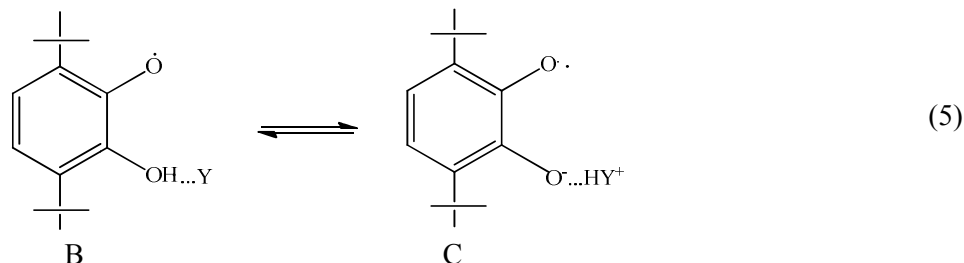
Т а б л и ц а 2

Термодинамические параметры сольватации I различными органическими молекулами

Комплексообразователь	$K_p(293 \text{ К}),$ л/моль	$-\Delta H,$ ккал/моль	$-\Delta S,$ э. ед.
Тetraгидрофуран	0,63	$4,9 \pm 1,0$	19,6
Диоксан	0,30	$4,1 \pm 1,0$	16,4
Метанол	0,16	$2,25 \pm 1,0$	11,3
Диметилсульфоксид	1,98	$2,65 \pm 1,0$	7,7
Дибутилбутилфосфонат	2,5	$4,5 \pm 1,0$	13,6
Трибутилфосфат	6,7	$5,7 \pm 1,0$	15,7
Тетрабутилметилendifосфонат	6,13	$5,7 \pm 1,0$	17,3
Гексаметапол	34,0	$11,1 \pm 1,0$	30,9

Из спектра ЭПР на рисунке 1в также видно, что молекула триэтиламина отрывает гидроксильный протон от I даже в среде гексаметаполя, несмотря на указанную мощную координацию радикала за счет КВС-связывания. Спектр ЭПР анион-радикала, остающегося при потере I кислого протона, представляет собой триплет от кольцевых протонов с $a_H = 3,35$ э. Магнитная эквивалентность этих протонов обусловлена быстрой миграцией уже аммониевого катиона в ионной паре семихинонного анион-радикала [3, 4]. Доводом в пользу мономолекулярности водородотропии в семихинонном радикале I может служить отсутствие концентрационной зависимости скорости быстрой таутомерии в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле, а также тот факт, что если наносекундная водородотропия в I была бы бимолекулярной, то в спектре ЭПР радикала исчезло бы гидроксильное расщепление за счет быстрого межмолекулярного протонного обмена.

В настоящей работе предпринята попытка теоретической интерпретации приведенных выше экспериментальных данных методами современной квантовой химии, в частности, с использованием *ab-initio* расчетных технологий программного пакета Gaussian-2009 (Pittsburgh, USA) [5–7]. Обычно принято считать, что элементарный перенос протона осуществляется внутрикомплексно по цепи водородной связи в КВС типа В с образованием солевого продукта реакции, т.е. ионной пары семихинонного анион-радикала с аммониевым катионом С:



На рисунке 2 приведены результаты неэмпирических расчетов в неограниченном Хартри-Фоковском приближении с использованием базисного набора 3–21G профили ППЭ межмолекулярной реакции протонного переноса (1) от семихинонного радикала I к триэтиламину (ТЭА).

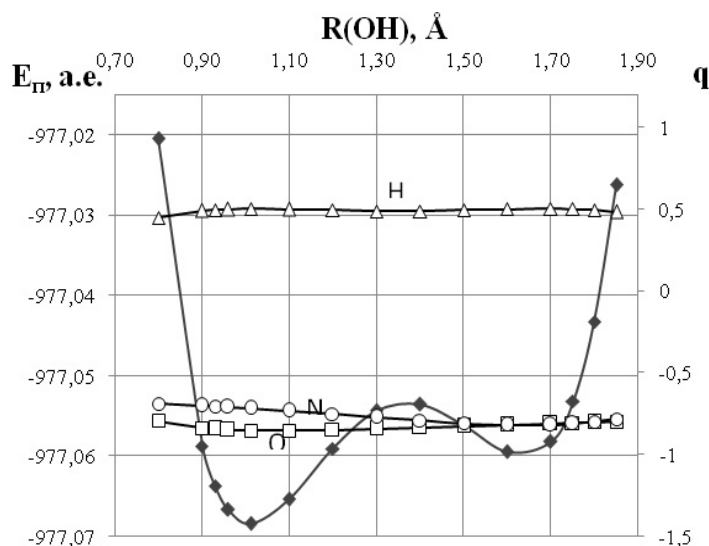
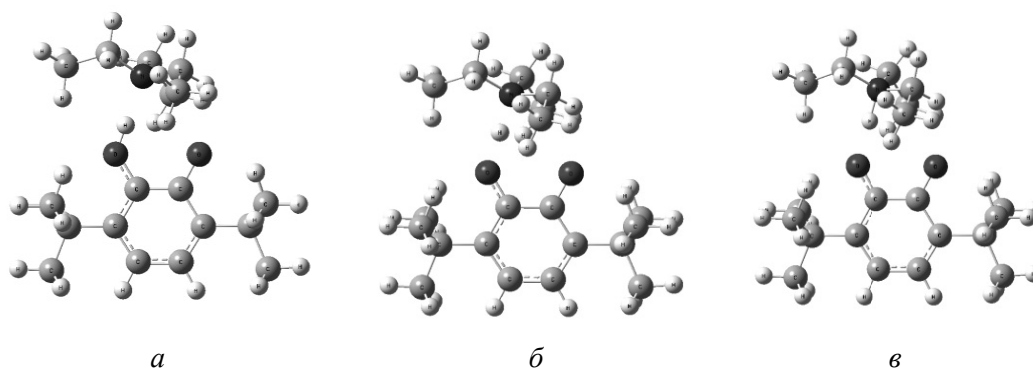


Рисунок 2. Профиль ППЭ и зарядовые динамики на атомах реакции протонного переноса в системе I – ТЭА по данным UHF *ab-initio* расчетов в базисе 3–21G

Длина водородного мостика в комплексе типа В между I и триэтиламино, полученная при полной оптимизации его геометрии в рамках указанного квантово-химического расчетного метода, оказалась равной $R_{OH...N} = 2,72 \text{ \AA}$ и она фиксировалась такой при моделировании реакции. Длина ОН-связи в такой КВС варьировалась с шагом $\Delta = 0,1\text{--}0,2 \text{ \AA}$. Как видно из расчетного графика на рисунке 2, реакции протонного переноса соответствует двухъямный профиль ППЭ, эндотермичность этой реакции обусловлена отсутствием учета эффектов среды при моделировании. Вместе с тем активационный барьер прямой реакции $B \rightarrow C$ (см. схему 5) составил величину 9,3 ккал/моль, а обратной реакции $C \rightarrow B$ — 3,7 ккал/моль. Тепловой эффект реакции протонного переноса получился равным $\Delta H = 5,6$ ккал/моль. Зарядовые изменения на реперных атомах рассматриваемого КВС показывают, что при внутрикомплексном растяжении ОН-связи в радикале на протоне сохраняется степень его поляризации и величина заряда на нем равна $q = 0,50$, тогда как в отдельном радикале I он составляет $q = 0,42$.

На рисунке 3 представлены электронные структуры исходных, переходных и конечных состояний реакционных пар описываемого протолитического процесса.



a — исходное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,01 \text{ \AA}$); *б* — переходное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,4 \text{ \AA}$);
в — конечное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,6 \text{ \AA}$)

Рисунок 3. Геометрические структуры состояний протолитической системы I – ТЭА по данным UHF 3–21G *ab-initio* расчетов

В системе I – гексаметапол (GMP) ЭПР-спектроскопически не фиксируется продукт протонирования растворителя и это имеет место и в других органических фосфатах и эфирах, хотя в этих средах образуются прочные КВС с оксифеноксидом I. Одной из причин такого эффекта могут быть малые времена жизни соответствующих солевых продуктов. На рисунке 4 представлен аналогичный расчетный профиль поверхности потенциальной энергии полученный неэмпирическим методом UHF 3–21G для реакционной пары I – GMP.

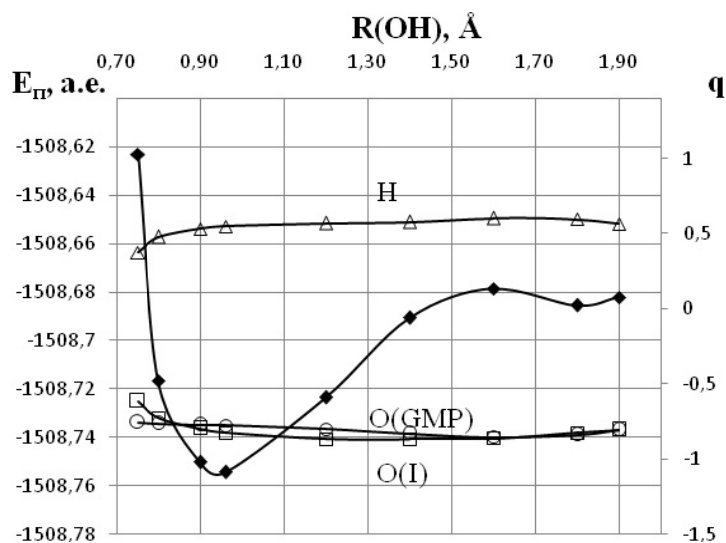
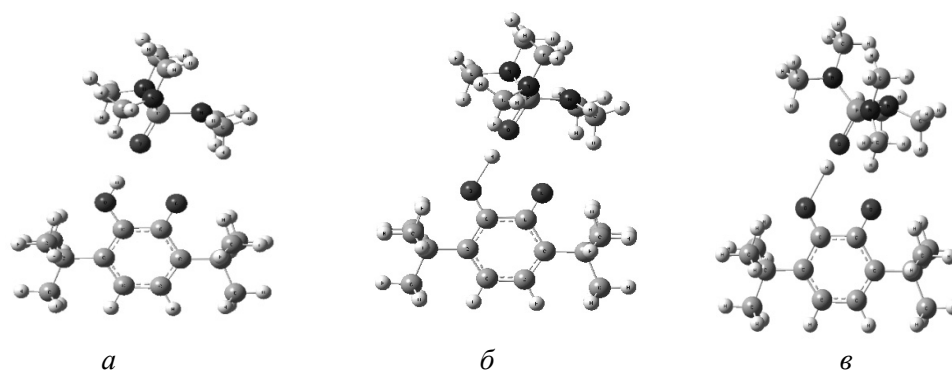


Рисунок 4. Профиль ППЭ и зарядовые динамики на атомах реакции протонного переноса в системе I – GMP по данным UHF *ab-initio* расчетов в базисе 3–21G

Длина водородного мостика в КВС системы I – GMP получилась равной $R_{\text{OH}\dots\text{O}} = 2,84 \text{ \AA}$. Из расчетного графика ППЭ протонирования GMP видно, что конечный продукт реакции характеризуется относительно неглубокой потенциальной ямой с активационным барьером распада $E_{\text{СВ}} = 4,3 \text{ ккал/моль}$, тогда как барьер его протонирования составил довольно большую величину $E_{\text{ВС}} = 47,6 \text{ ккал/моль}$. Эта величина активационного барьера в 5 раз превышает таковую для протонирования триэтиламина кислым спиновым зондом 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксидом.



a — исходное состояние ($r_{\text{OH}} = 0,96 \text{ \AA}$); *б* — переходное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,60 \text{ \AA}$);
в — конечное состояние ($r_{\text{OH}} = 1,80 \text{ \AA}$)

Рисунок 5. Геометрические структуры состояний протолитической системы I – GMP по данным UHF 3–21G *ab-initio* расчетов

На рисунках 3 и 5 представлены электронные структуры исходных, переходных и конечных состояний реакционных пар протолитического процесса, т.е. протонного переноса от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиды к триэтиламину и гексаметаполу соответственно, полученные графическим драйвером квантово-химической программы Gaussian-2009. Эти геометрические структуры отчетливо демонстрируют, что если в первой реакционной смеси триэтиламин присоединяет протон с образованием ионной пары триэтиламмониевого катиона с семихинонным анион-радикалом, то гексаметапол, как это видно из рисунка 5, не способен присоединить к себе протон и образует с семихинонным спиновым зондом только бинарный КВС молекулярного типа. Данные расчетные результаты согласуются с проведенными нами ранее ЭПР-спектроскопическими исследованиями этих реакционных систем в толуольной среде (см. рис. 1б). Гексаметапол не является, в отличие от щелочных металлов и аминов, в частности триэтиламина, хорошим электронодонором и не способен образовывать соответствующие ионные КВС со стабильным оксифеноксидом I. Можно лишь констатировать, что второму неглубокому минимуму на ППЭ в системе I – GMP, при $r_{\text{OH}} = 1,80 \text{ \AA}$, также будет соответствовать молекулярный, но сильно поляризованный КВС, который является уже артефактом использованного нами расчетного квантово-химического подхода.

На рисунке 6 приведен профиль ППЭ модельной реакции протонирования семихинонным радикалом I молекулы воды, полученный расчетным методом UHF *ab-initio* квантовохимического программного пакета Gaussian-2009 в базе 3–21G. При проведении расчетов фиксировалась компланарность плоскости пятичленного хелатного мостика оксифеноксиды HOCCO и атома кислорода молекулы воды. Длина межмолекулярного водородного мостика также фиксировалась постоянной и принималась равной по величине расчетному значению $R_{\text{OH}_2} = 2,63 \text{ \AA}$. В расчетах осуществлялась вариация длины связи гидроксильной группы I с шагом $\Delta = 0,01 \text{ \AA}$ от равновесного значения $r_{\text{OH}} = 0,96 \text{ \AA}$ до величины $r_{\text{OH}} = 1,90 \text{ \AA}$.

На рисунке 6 представлены профили ППЭ и зарядовые динамики на атомах реакции протонного переноса в системе I – H₂O по данным UHF *ab-initio* расчетов в базе 3–21G. Как видно из этого рисунка, реакция протонного переноса от I к молекуле воды является эндотермическим процессом, что связано примерно одинаковыми значениями у обоих реагентов термодинамических основностей ($pK_a \approx 7$). Тепловой эффект эндотермической прямой реакции протонирования молекулы воды оксифеноксидом, по указанным расчетным данным, составил величину: $\Delta H = 6,5 \text{ ккал/моль}$. Активационный барьер прямой реакции протонирования молекулы воды получился равным: $E_1 = 32,9 \text{ ккал/моль}$. Следует помнить, что данная расчетная модель не учитывает роль влияния жидкой среды на кинетику и термодинамику рассматриваемой протолитической реакции.

На рисунке 7 представлены геометрические конфигурации исходного и конечного продуктов, образующихся при межмолекулярной обратимой реакции протонного переноса в системе I – H₂O, а также активированного комплекса в этом химическом процессе.

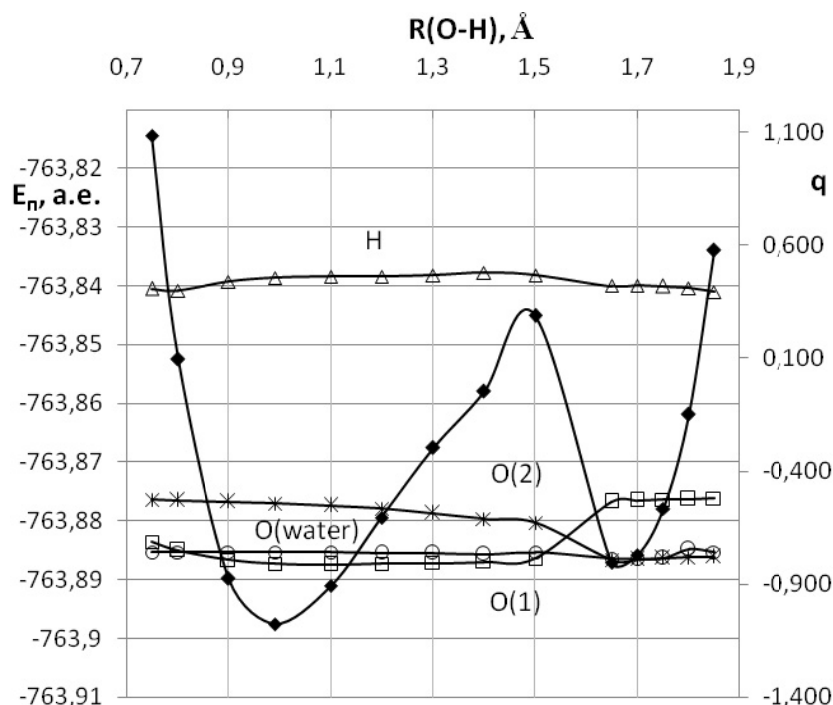


Рисунок 6. Профиль ППЭ и зарядовые динамики на атомах в реакции протонного переноса в системе I – H₂O по данным UHF *ab-initio* расчетов в базисе 3–21G



Рисунок 7. Геометрические конфигурации состояний протолитической реакции между оксифеноксилем I и молекулой воды

На рисунках 7*a* и 7*в* показаны геометрические строения исходного и конечного продуктов протолитической реакции, которые характеризуются величинами радикальной ОН-связей в КВС, равными соответственно: $r_{\text{ОН}} = 0,99$ и $1,65 \text{ \AA}$. Рисунок 7*б* отражает строение переходного состояния с величиной ОН-связи в КВС, равной $r_{\text{ОН}} = 1,65 \text{ \AA}$. Из рисунка 7 можно заметить, что в системе I – H₂O так же, как и в смеси I – GMP, не регистрируется протонированная структура диамагнитного основания и процесс присоединения протона молекулой воды сопровождается синхронным перемещением одного из ее атомов к радикальному центру 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила. Следует отметить, что такое протекание процесса протонирования молекулы воды оксирадикалом на практике может проявляться в катализе водородотропии в I или в изменении ориентации спина гидроксильного протона радикала, т.е. протекание уже межмолекулярной реакции протонного обмена между указанными реакционными партнерами. Следует отметить, что подобная реакция быстрого протонного обмена между спиновым зондом I и толуольным раствором воды была ранее нами ЭПР-спектроскопически изучена и показано, что вода обменивается протоном с 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилем с удельной скоростью $k_{\text{обм}}(293 \text{ K}) = 6,1 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ [8]. Признаков ускорения внутримолекулярной таутомерии в I под влиянием молекул воды спектрально обнаружено не было.

В то же время, если бы вода обладала бы более высокой термодинамической кислотностью, чем 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, то она могла бы сама протонировать I, который обладает также несколькими реакционными центрами по координации чужого кислого протона. На рисунке 8 представлена суперпозиция спектров ЭПР парамагнитных частиц, полученная при растворении I в толуольной смеси воды с тетрагидрофураном [9].

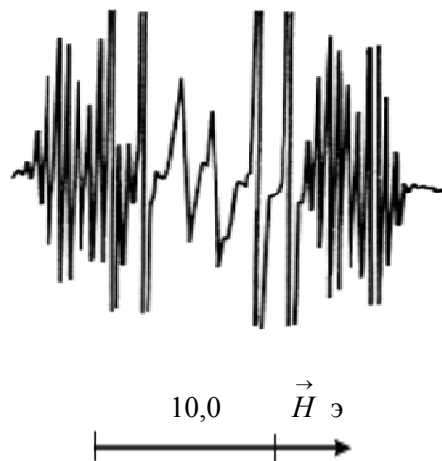


Рисунок 8. Суперпозиция спектров ЭПР различных типов КВС I с водой, регистрируемая в смеси тетрагидрофурана с толуолом, при температуре 233 К

Квантовохимически нами было показано, что координация молекулы воды по атомам кислорода I с образованием бимолекулярных КВС типа $n-\sigma$ не вносит заметных возмущений в распределение спиновой плотности в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле. Однако протонирование последнего по радикальному центру приводит к существенным изменениям в СТС его спектра ЭПР. На рисунке 8 представлено наложение спектров ЭПР двух типов парамагнитных частиц, один из которых описан выше и относится к КВС I с молекулами воды $n-\sigma$ типа, а второй соответствует структуре протонированного водой по радикальному центру I, т.е. катион-радикалу 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила, специфически стабилизированному в растворе молекулами ТГФ [9].

Анализ зарядовой динамики на реперных атомах реакционной пары I–H₂O показывает, что атомы кислорода радикала претерпевают заметную поляризацию при водородотропии, тогда как мигрирующий атом водорода и атомы молекулы воды не испытывают подобного эффекта.

Список литературы

- 1 *Atkins P.W., de Paula J.* Physical chemistry: 8th Edition. — Oxford University Press, W.H. Freeman & Co, 2006. — P. 1097.
- 2 *Weil J.A., Bolton J.R.* Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications. — J.Wiley, 2007.
- 3 *Масалимов А.С., Прокофьев А.И., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И.* Перенос протона от 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила к третичным аминам // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1976. — С. 190.
- 4 *Прокофьев А.И., Масалимов А.С., Бубнов Н.Н., Солодовников С.П., Кабачник М.И.* Влияние растворителя на внутри-молекулярную миграцию атома водорода в 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1976. — № 2. — С. 310.
- 5 *Foresman J.B.* Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods — Gaussian. — Pittsburgh Inc., 1996. — P. 300.
- 6 *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. — New York: Wiley&Sons, 2001. — P. 222.
- 7 *Young D.C.* Computational Chemistry. — New York: Wiley&Sons, 2001. — P. 398.
- 8 *Масалимов А.С., Бажиков К.Т., Мельбардис Л.Э., Прокофьев А.И.* ЭПР-исследование влияния добавок воды на кинетику протонного переноса и обмена в растворах семихинонных радикалов // Изв. РАН. Сер. хим. — 1994. — № 6. — С. 2305–2310.
- 9 *Масалимов А.С., Бочарова А.В., Гудун К.А., Кушекбаева А.С., Никольский С.Н.* Квантово-химическая интерпретация спектров ЭПР комплексов 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с молекулами воды // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 2(54). — С. 4–10.

А.С.Масалимов, Э.М.Ергалиева, А.А.Тур, Р.Р.Рахимов, А.И.Прокофьев
**3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилмен әр түрлі молекулалардың
протонирлеу реакция механизмін кванттыхимиялық зерттеу**

Gaussian-2009 *ab-initio* — есептеу технологиясы бағдарламасы қолданылып, қазіргі заманғы квантты-химиялық әдіспен тәжірибелік нәтижелерді теориялық интерпретациялау мүмкіндігі жүзеге асты. Сонымен қатар семихинонды I радикалдың триэтиламинге, сумен және гексаметаполмен тұзды өнімдер түзілу реакциясы арқылы UHF 3-21G әдісін эмпирикалық емес есептеу нәтижелері келтірілген.

A.S.Masalimov, E.M.Yergaliyeva, A.A.Tur, R.R.Rakhimov, A.I.Prokofiev
**Quantum-chemical investigation of the protonation reaction mechanism
of different molecules by 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl**

Theoretical interpretation of the experimental data was carried out by methods of modern quantum chemistry, in particular with the application of *ab-initio* calculations of software package Gaussian-2009 (Pittsburgh, USA). The results of *ab-initio* calculations in unrestricted Hartree-Fock approximation are given with using the basis set 3-21G profiles of PES intermolecular proton transfer reaction from semiquinone radical I to triethylamine, and the reactions of salt products with hexametapol and water.

References

- 1 Atkins P.W., de Paula J. *Physical chemistry*, 8th Edition, Oxford University Press, W.H.Freeman & Co, 2006, p.1097.
- 2 Weil J.A., Bolton J.R. *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications*, J.Wiley, 2007.
- 3 Masalimov A.S., Prokofiev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1976, 9, p. 190–196.
- 4 Prokofiev A.I., Bubnov N.N., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. *Russian Chemical Bulletin*, 1974, 10, p. 2213–2219.
- 5 Foresman J.B. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods — Gaussian*, Pittsburgh Inc., 1996, p. 300.
- 6 Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*, New York: Wiley&Sons, 2001, p. 222.
- 7 Young D.C. *Computational Chemistry*, New York: Wiley&Sons, 2001, p. 398.
- 8 Masalimov A.S., Bazhikov K.T., Melbardis L.E., Prokofiev A.I. *Russian Academy of Sciences Bulletin, Chemical series*, 1994, 6, p. 2305–2310.
- 9 Masalimov A.S., Bocharova A.V., Gudun K.A., Kushekbayeva A.S., Nikolskiy S.N. *Bulletin of Karaganda State University, Chemistry series*, 2009, 2(54), p. 4–10.

R.K.Sotchenko

Karaganda State Medical University
(E-mail: karina.s.67@mal.ru)

Thermodynamic modeling of interaction of aluminous ashes with carbonates

There was obtained the equilibrium phase composition for systems of mullite-sodium carbonate-calcium carbonate, sillimanite-sodium carbonate-calcium carbonate, ash-sodium carbonate-calcium carbonate at different variations of relations of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. The optimal temperature range for the interaction of aluminous ashes with carbonates was determined.

Key words: sintering products, aluminous ashes, mullite, sillimanite, nepheline, gehlenite, tricalcium aluminate, tricalcium silicate, tricalcium aluminum silicate.

The urgency of solving the problem of ash processing forming at combustion of coal in thermal power plants increases due to the continuing pace of consumption of coal and increase of the proportion of low-grade coal in the overall balance of coal mining. Ashes of thermal power plants are complex materials by their composition. They are characterized by high content of alumina (24–35 %) and silica (55–60 %), relatively low content of iron and calcium oxides. They may relate to the aluminous type. Aluminium oxide is combined to form mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) and partially to form sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) according to X-ray and crystal optic analysis.

Thermodynamic analysis of systems, modeling the sintering of alumina ashes of thermal power plants with sodium and calcium carbonates, was performed using computer software and the automated system of thermodynamic data and calculations of equilibrium states «ASTC» [1, 2].

The task of the thermodynamic analysis was to determine the equilibrium parameters of the system. The conditions of optimization of the future technological process were determined by varying the conditions of the initial state of the thermodynamic system (the content of chemical elements and the values of two specified characteristics).

The automated system of thermodynamic data and calculations of equilibrium states «ASTC» is based on the principle of maximum entropy of an isolated thermodynamic system that has a number of advantages in a logical, methodological and practical level compared to other methods of calculating the equilibrium states, in particular, to the method based on the law of mass action which makes it necessary to use values of equilibrium constants of chemical reactions in calculations [3, 4].

The Lagrangian function is used to solve the problem of finding the extreme thermodynamic entropy in relation to the degree of freedom which includes the concentration of the equilibrium mixture components, temperature and pressure. Certain restrictions were imposed at finding extreme values on the unknowns. The resulting system of equations is solved using the Newton's method which is the method of successive approximations.

The algorithm provides for the formation of the software design of the system of equations and, therefore, allows the calculation of equilibrium for an arbitrary set of chemical elements and components forming the system. The mathematical model is built for complex multi-component systems which include individual gas and condensed chemicals and their solutions. The initial content of chemical elements and the numerical value of the two thermodynamic parameters were given to characterize the equilibrium state of the system

studied. An isolated or a closed system in which a balance is achieved through the internal phase and chemical transformations is considered to find the extremum of entropy. Mechanical and energy balance with the environment is presupposed to be reached. It is assumed that the system under study is heterogeneous, consisting of several homogeneous parts of certain visible boundaries. Thus all individual gaseous substances are in the same gas phase and condensed material may form a separate phase and the condensed solution. Number of condensed solutions is limited to two, so as not to complicate the algorithm.

Database of the thermodynamic data of substances properties of the «ASTC» program whose formation is possible in the system under the specified conditions is used to obtain the results.

There were calculated the equilibrium parameters and the equilibrium phase composition of systems with different molar ratios of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

1) $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$;

2) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$.

The calculations are performed in the temperature range 473–1673 K at 1 atm pressure. Thermodynamic data for the calculations are taken from reference books.

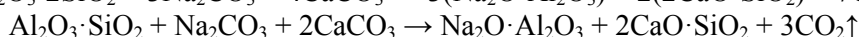
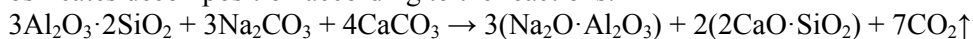
The initial composition of the systems is shown in the Table 1.

Table 1

The initial phase composition

Number of composition	The components content, %			
	Al_2O_3	SiO_2	Na_2CO_3	CaCO_3
1	26.75	10.49	27.80	34.96
2	14.01	16.48	14.56	54.94

Initial concentrations of sodium carbonate and calcium carbonate correspond to stoichiometric quantities of aluminosilicates decomposition according to the reactions:



It was interesting to obtain the thermodynamic characteristics of mullite heating in the absence of sodium and calcium carbonates. The results of the thermodynamic analysis of the process of the mullite heating are given in Fig. 1. Consideration of the results is showed that two phases Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ are at equilibrium in the temperature range 573–1173 K. At temperatures above 1173 K mullite is formed which is thermodynamically stable compound.

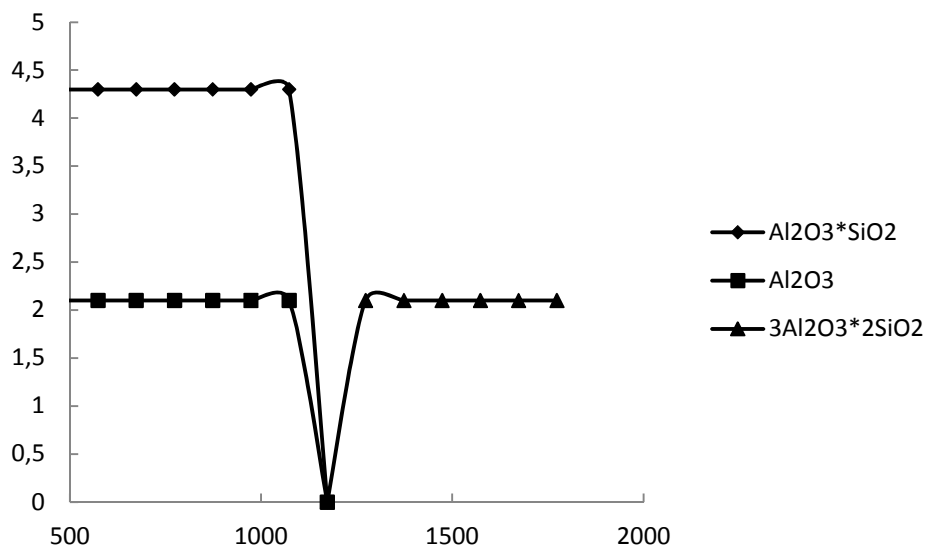


Figure 1. The phase composition of mullite thermal heating

The data on the thermodynamic modeling of the system 1 are shown by the values of the equilibrium phase composition (Fig. 2). From figure 2 it follows that in this system in the temperature range 673–973 K mullite reacts with sodium carbonate to form NaAlSiO_4 .

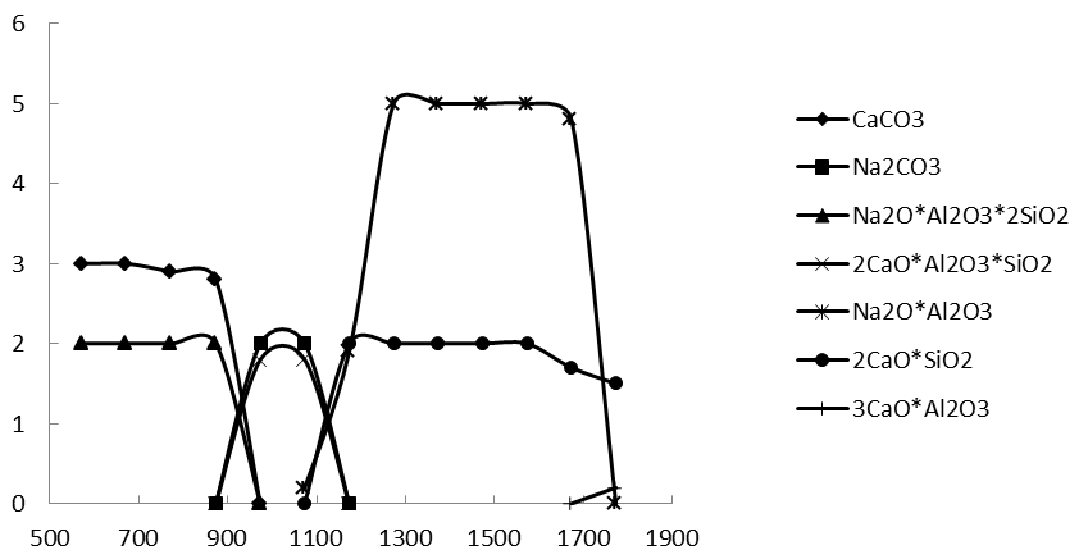


Figure 2. The dependence of the equilibrium phase composition of mullite-sodium-calcium carbonate from the sintering temperature

Such conversion is explained by features of the crystal structure of mullite which is close to the structure of sillimanite. The structure is paired chains $[\text{SiO}_2\text{O}_5]_\infty$ where Si^{4+} ion partially substituted for isomorphous aluminum ion Al^{3+} . In turn, mullite has an aluminum ion as six- $[\text{AlO}_6]$, and fourfold- $[\text{AlO}_4]$ coordination on oxygen. The lattice of mullite is constructed of $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_6]$ groups and $[\text{SiO}_4]$ island groups. The structural formula of mullite is as follows $\text{Al}_4^{\text{VI}}\text{O}_3[\text{Al}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ or $\text{Al}_4^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{IV}}(\text{Si}_2\text{Al}^{\text{IV}})\text{O}_{13}]$ [5].

There are voids with radius 0.67 nm in the lattice of mullite. The ions of the smaller and close ionic radius (Ca^{2+} и Na^+) can penetrate in to the voids, resulting in destruction of the lattice and formation of mullite and nepheline at a temperature below 673 K by reacting with sodium carbonate.

When the sintering temperature is increased up to 773 K nepheline interacts with calcium carbonate to form gehlenite ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) by reacting:



Gehlenite which is stable in the temperature range 873–1073 K is fully decomposed with sodium carbonate at 1173 K with the formation of the main products such as sodium aluminate and dicalcium silicate according to the reaction:



There is a wide region of stability of sodium aluminate and dicalcium silicate from 1173 to 1573 K. When the temperature rises to 1673 K staple sintering products interact to form secondary phases such as tricalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) and nepheline (NaAlSiO_4). Occurrence in equilibrium sinter of sintering byproducts leads to reduction of sodium aluminate phase which is soluble in an alkaline solution. Consequently, the sintering byproducts formation is undesired because aluminum oxide is hardly to be isolated by leaching as evidenced by the paper [6], in which the author indicates a significant reduction in the degree of extraction of alumina by leaching with soda alkaline solutions, in case the sintering process of high silicon-containing aluminum containing raw materials by soda and limestone is carried out at high temperatures 1573–1698 K.

The results of thermodynamic simulation of system 2 are shown in Figure 3. It shows the equilibrium phase composition. Processes occurring during sintering sillimanite with sodium and calcium carbonate are similar to the described above for mullite. Basic products of sintering which are dicalcium aluminate and sodium silicate are produced at 1073 K. They are stable in the temperature range of 1173–1573 K. At 1673, 1773 K dicalcium aluminate interacts with sodium silicate to form nepheline, tricalcium aluminate and a new phase sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$).

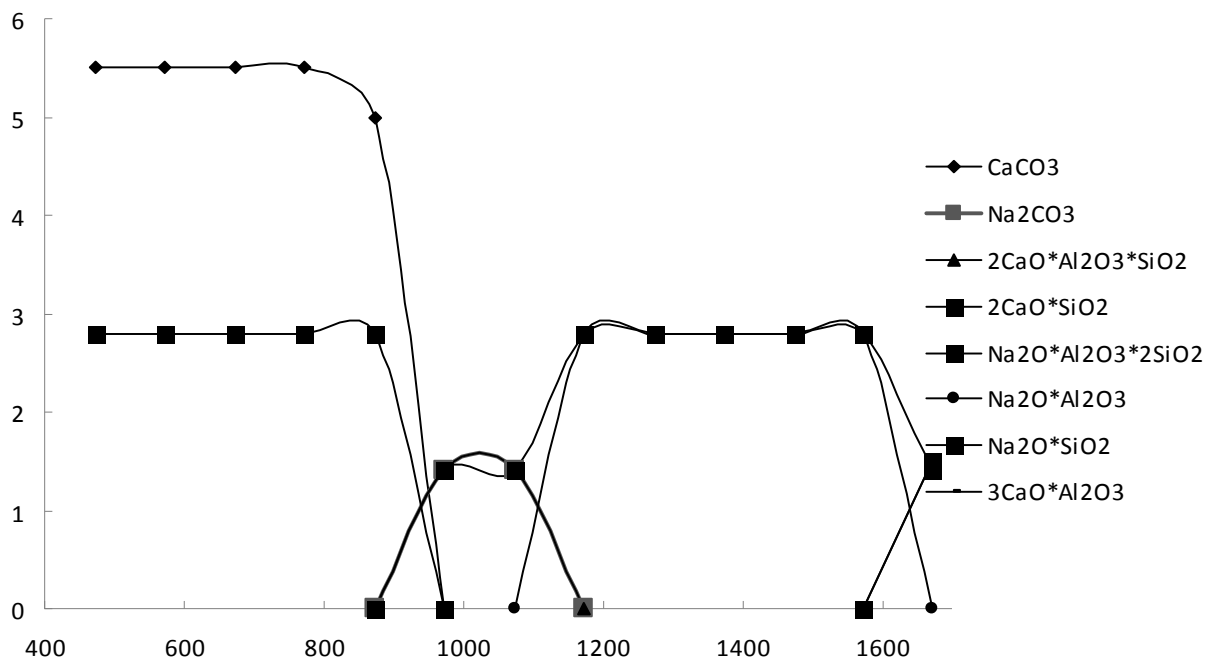


Figure 3. The dependence of the equilibrium phase composition of the sillimanite-sodium carbonate-calcium carbonate system on the sintering temperature

It was calculated the initial phase composition of the model system with molar ratios of $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7-1.0$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1-0.3$, $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ based on the chemical composition of coal ash (24.77 % Al_2O_3 , 49.4 % SiO_2 , 7.34 % Fe_2O_3 , 1.58 % CaO).

The equilibrium phase composition of the system ash – sodium carbonate – calcium carbonate were calculated in the temperature range 573–1673 K at a pressure of 1 atm and variations of the initial composition of the system. The initial composition is shown in the Table 2.

Table 2

The initial composition of the system ash – sodium carbonate – calcium carbonate

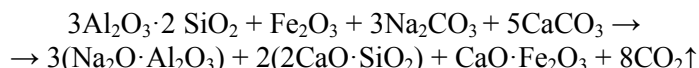
No. of composition	Molar relation $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Molar relation $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Content of the components, mass, %					
			Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	CaCO_3	Na_2CO_3
1	1.00	-	8.89	17.72	2.63	0.57	60.93	9.25
2	0.90	0.10	8.89	17.74	2.63	0.57	62.76	7.41
3	0.80	0.20	8.85	17.56	2.61	0.56	63.01	6.42
4	0.70	0.30	8.81	17.56	2.61	0.56	63.39	5.10

Making calculations it was taken into account the formation of these condensed phases:

$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. The gaseous components included are as follows CO_2 , CO , O_2 , O , Na , Na_2O , NaO , SiO_2 , AlO , Al_2O .

Initial concentrations of sodium and calcium carbonate correspond to stoichiometric reactions:

Composition 1.



Composition 2–5.

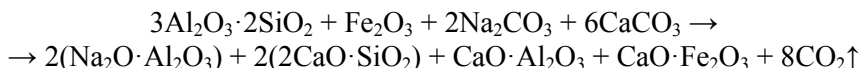


Figure 4 (a, b) shows the equilibrium phase composition of the system: ash – sodium carbonate – calcium carbonate in a molar ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$.

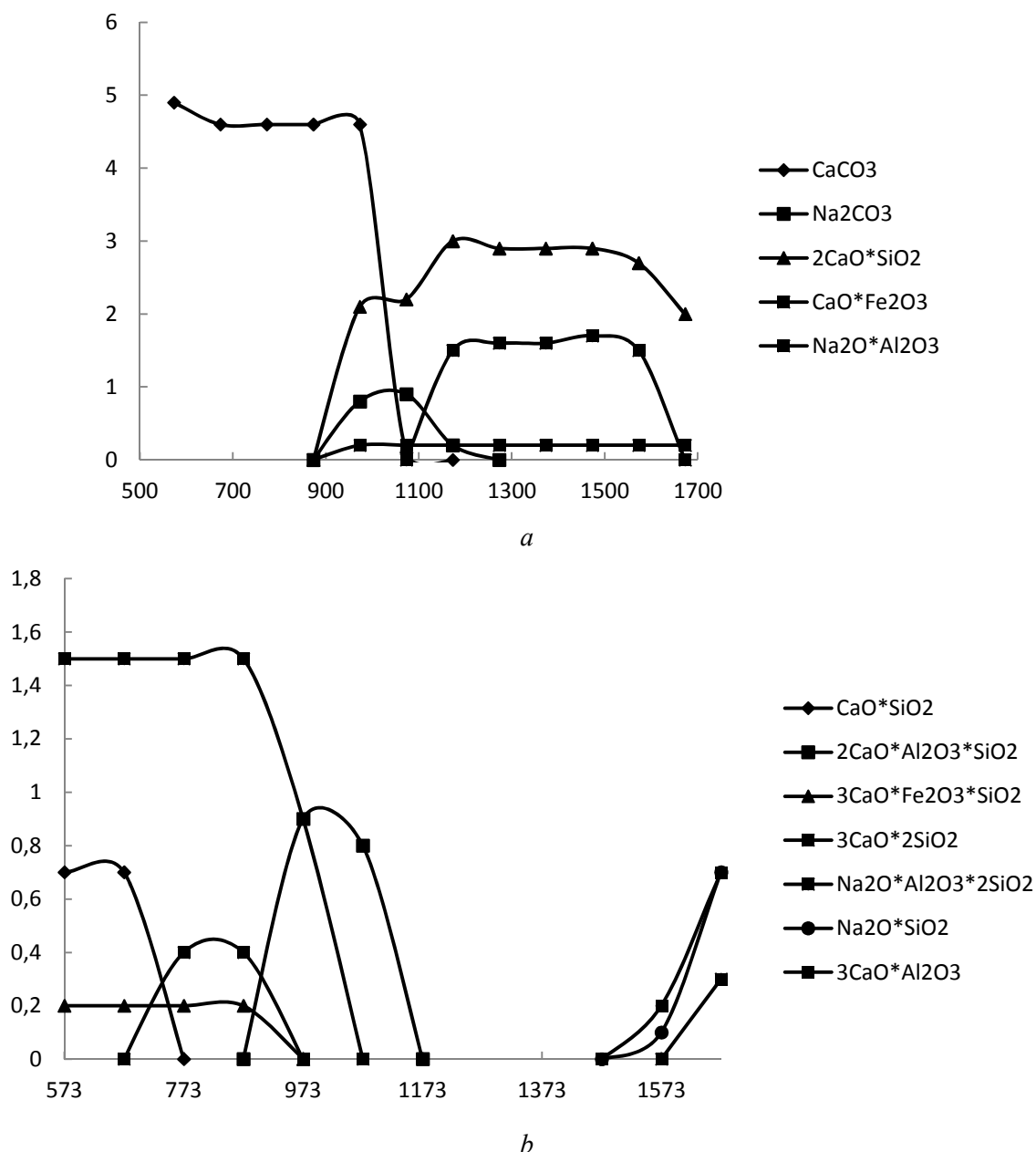
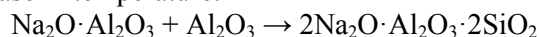


Figure 4. The dependence of the content of main products (a) and byproducts of sintering of the system 1 at $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ from the sintering temperature

We can see from these data that nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) is formed at 573 K in the interaction of mullite with sodium and calcium carbonate. Calcium silicate ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) is formed alongside with nepheline. Tricalcium silicate ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) is formed by further interaction of CaCO_3 with $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Monocalcium and tricalcium silicates are absent at 873 K.

At 573–773 K soda reacts with silica to form sodium silicate which gives an alumina polybasic sodium aluminosilicate at a slight increase in temperature:

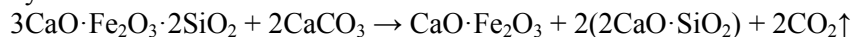


The last one at further heating reacts with alumina to form sodium aluminum silicate and sodium aluminate:



At 973 K the reaction proceeds between nepheline and calcium carbonate to give gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) and release sodium carbonate in a separate phase which is in equilibrium prior to 1073 K. Besides, at this temperature calcium ferrite is formed ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Double iron and calcium silicate ($3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) is an intermediate compound formed. Double calcium and iron silicate is stable in the range of 573–873 K but it decomposes at 973 K by reacting with calcium carbonate by the reaction:



Calcium ferrite is a stable compound from 973 to 1673 K. As can be seen from figure 4a one of the main reaction products dicalcium silicate is formed at 973 K and sodium aluminate is formed at 1173 K by the reaction:



The equilibrium phase composition of sintering product is presented only by sodium aluminate, dicalcium silicate and calcium ferrite in the range of 1173–1573 K. Sodium silicate, tricalcium aluminate and nepheline are formed with increasing temperature up to 1673 K. Al_2O_3 does not pass in to the solution by further soda-alkali leaching of these products.

The resulting calculation of the equilibrium phase composition of the system is confirmed by the results of X-ray analysis of ash cakes with sodium and calcium carbonate. The main phase of the cake according to the X-ray diffraction at 873 K is calcite (CaCO_3) and nepheline ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), calcite, gehlenite, dicalcium silicate at 973 K, dicalcium silicate, sodium aluminate, at 1073 K, sodium aluminate ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), β -dicalcium silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) at 1573 K.

The identity of the experimental and predicted by thermodynamic model phase compositions confirms the conclusions of the thermodynamic analysis of the formation of intermediate compounds $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ in the temperature range 873–1273 K, the main products of sintering $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ in the temperature range 1173–1573 K and byproducts $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ at 1673 K in the interaction of aluminum ash containing sodium and calcium carbonates.

The equilibrium phase compositions (formulations 2–4) in a molar ratio $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.90\text{--}0.70$ were calculated. At reducing $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio from 0.90 to 0.70 increase of CaCO_3 content was calculated accordingly to the total binding of aluminate in an aluminum sintering product to form sodium and calcium aluminate.

With increasing content of calcium carbonate in the initial phase composition amount of sodium aluminate formed decreases at $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.00$ from 1.70 mol/kg to 1.60 mol/kg at $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9$. At the same time a new phase calcium aluminate ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) is formed which is stable at 973–1173 K. Calcium aluminate transforms into tricalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) at 1273 K.

Tricalcium aluminate is sparingly soluble in sodium carbonate solution in the leaching process, and during its formation degree of leaching will be reduced in the equilibrium phase composition, so the formation of its is undesirable. Amount of dicalcium silicate decreases from 2.95 mol/kg $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ to 2.45 mol/kg $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9$.

In thermodynamic analysis of the composition 2 amount of nepheline decreases accordingly from 1.8 mol/kg to 1.6 mol/kg at 573 to 873 K as the amount of sodium carbonate was introduced less than one.

With further decrease in the amount of sodium carbonate in the initial phase 3 amount of sodium aluminate is reduced to 1.45 mol/kg. At the same time the temperature range of stability of sodium aluminate (973–1473 K) is increased in an equilibrium process of interaction (Fig. 5a, b). Tricalcium aluminum silicate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) forms at 573 K. It transforms into calcium aluminate at 973 K.

Phase composition of the system 4 compared with the composition 3 is not significantly changed, but the amount of the main reaction product sodium aluminate decreases to get the value 1.25 mol/kg, the content of dicalcium silicate remains constant.

In contrast to the composition 1 the condensed phase of nepheline is missing in phase compositions 2–4 at 1573 1673 K. Calcium ferrite content remains unchanged; for all compositions it is 0.15 mol/kg.

The results of thermodynamic calculations of the interaction of ash with sodium and calcium carbonate showed that the main factors affecting the equilibrium phase composition of the reaction products are the temperature and the content of sodium and calcium carbonates in the studied system.

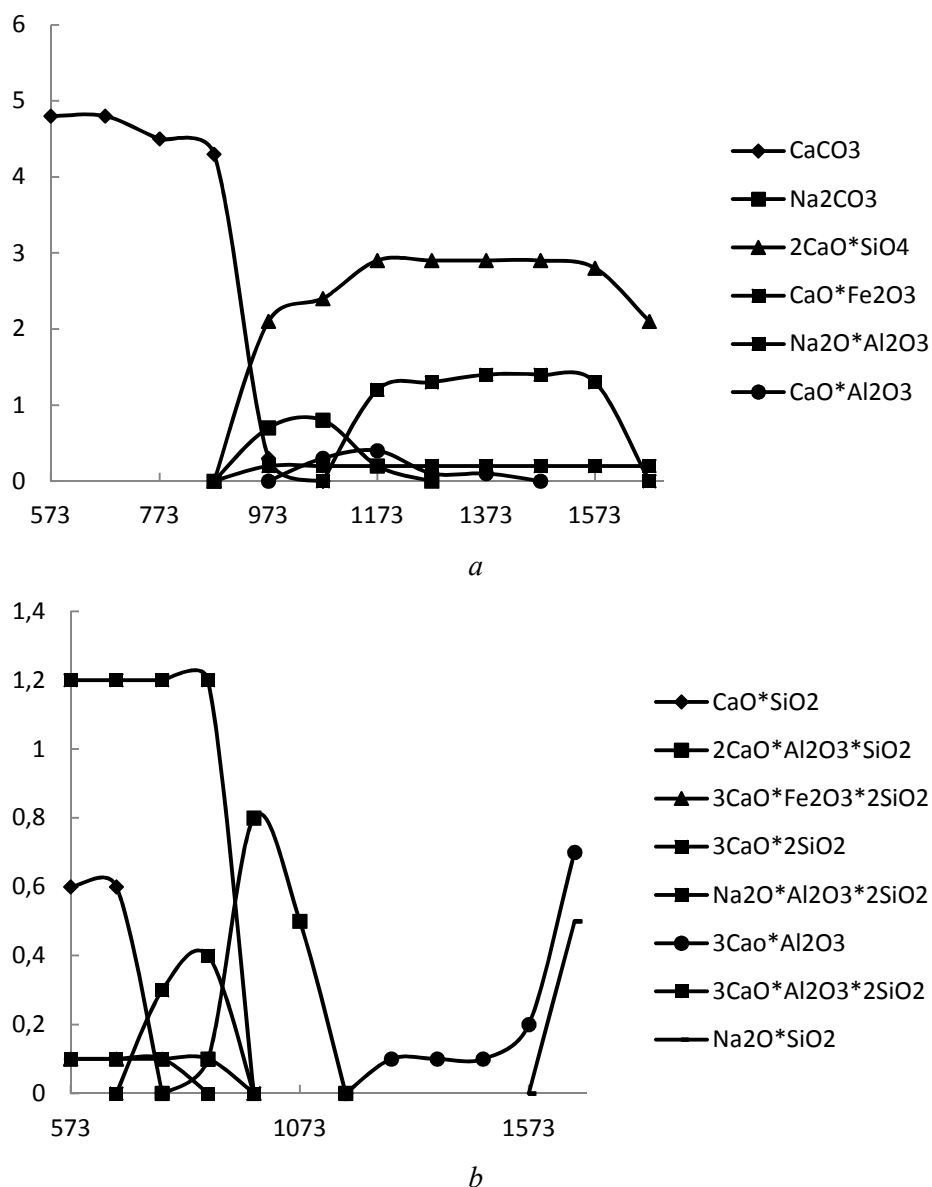


Figure 5. Dependence of the major (a) and side (b) sintering products of system 3 at $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.8$ from the sintering temperature

Data of thermodynamic analysis of the system ash – sodium carbonate – calcium carbonate (formulations 1–4) allowed determining the optimal temperature range interactions which is amounted to 1173–1573 K.

References

- 1 Trusov B.G., Badrak S.A., Turov V.P. etc. The automated system of thermodynamic data and calculations of equilibrium states // Mathematical methods of chemical thermodynamics. — Novosibirsk: Nauka, 1982. — P. 213–219.
- 2 Minyarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G. etc. The use of computers for thermodynamic calculations of metallurgical processes. — Moscow: Nauka, 1982. — P. 263.
- 3 Slyn'ko L.E., Trusov B.G. Description of the algorithm and program of thermodynamic calculation // Tr. MVTU. — Moscow, 1978. — No. 268. — P. 21–54.
- 4 Kosintsev V.I., Sechin A.I., Bordunov S.V., Kulikova M.V., Prokudin I.A., Kosintsev M.V. The calculation program of equilibrium chemical reactions in a wide range of temperatures // Modern high technologies. — 2008. — No. 4 — P. 76–78.
- 5 Hogfeldt E. Stability constants of metal-ion complexes. Part A: Inorganic ligands // IUPAC Chemical Data Series, No. 21. — Pergamon Press, 1982. — 310 p.
- 6 Geguzin Ya.E. Physics of sintering. 2nd ed., Rev. and add. — Moscow: Nauka, 1984. — 312 p.

Р.К.Сотченко

Алюминий күлінің карбонаттармен әрекеттесуін термодинамикалық модельдеу

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ әр түрлі вариациялық қатынас кезінде болатын муллит – натрий карбонат – кальций карбонаты, силлиманит – натрий карбонат – кальций карбонаты, күл – натрий карбонат – кальций карбонаты жүйесінің фазалық тепе-теңдік құрамы алынды. Саз балшықты күлдің карбонаттармен әрекеттесудегі оңтайлы температуралық аралық анықталды.

Р.К.Сотченко

Термодинамическое моделирование взаимодействия алюминийсодержащих зол с карбонатами

Получены равновесные фазовые составы систем муллит – карбонат натрия – карбонат кальция, силлиманит – карбонат натрия – карбонат кальция, зола – карбонат натрия – карбонат кальция при различных вариациях соотношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Определен оптимальный температурный интервал взаимодействия глиноземистых зол с карбонатами.

УДК 662.743

М.Г.Мейрамов, В.А.Хрупов, А.Т.Ордабаева, Р.К.Бакирова

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда
(E-mail: majit_m@mail.ru)

Влияние железосульфидного катализатора, нанесенного на угольный сорбент, на выход легких продуктов в процессе пиролиза угля

В статье показано, что методом прямой активации получен сорбент из шубаркольского угля, на который была нанесена каталитическая добавка (FeS). Проведено исследование процесса пиролиза угля при температуре 600 °С с каталитической добавкой (FeS) и без катализатора. Установлено, что в присутствии каталитической добавки увеличивается содержание легких продуктов в жидкой фазе.

Ключевые слова: уголь, прямая активация, каталитическая добавка, селективное гидрирование, легкие продукты.

К основным методам переработки угля относятся процессы пиролиза, газификации и гидrogenизации. Каталитическая переработка угля включает две основные группы методов. Одна из них характеризуется каталитическими превращениями на границе раздела фаз поверхность угля – катализатор, другая отличается тем, что каталитические превращения угля происходят по механизму опосредованного катализа, путем передачи действия катализатора через жидкие или газообразные компоненты реакционной среды.

Прямое ожигание угля является одним из самых эффективных методов для переработки в жидкое топливо. Важную роль в деструкции и гидронасыщении образующихся фрагментов играет катализатор. Среди множества катализаторов, включающих такие металлы, как кобальт, молибден, никель, цинк, железо и т.д., особое внимание заслуживают катализаторы на основе железа благодаря их высокой активности, низкой стоимости и экологической безопасности.

Известно, что активность катализатора увеличивается с уменьшением размера частиц, в связи с чем большое внимание уделяется тому, как уменьшить размер и улучшить дисперсность железосодержащих катализаторов. Такие катализаторы могут использоваться как одноразовые, так и в проточных установках. Для уменьшения расхода каталитической добавки ее наносят на сорбенты типа силикагеля, оксида алюминия, активного угля (АУ) и др. При этом многократно увеличивается площадь поверхности активного вещества и, следовательно, площадь контакта с исходными ингредиентами. Получение недорогих, обладающих высокой активностью катализаторов является одной из основных задач современной углехимии.

Целью работы является создание недорогих катализаторов, способных к селективному гидрированию доноров водорода, участвующих в процессах химической переработки угля.

В качестве носителя для катализатора нами был использован сорбент, полученный из угля Шубаркольского месторождения со следующими физико-химическими характеристиками (%): A^{daf} — 3–5; S^{daf} — 0,3–0,44; V^{daf} — 43,0–45,4; С — 73,6–76,9; Н — 5,35–5,8, фракция 1–4 мм. Высокое содержание летучих соединений этого угля при надлежащей обработке должно обеспечивать высокую пористость продукта.

Классическая схема получения АУ состоит из двух стадий — карбонизации и активации. Карбонизация углеродсодержащего сырья обычно проводится при температурах от 500 до 650 °С. Принцип

активирования состоит в том, что углеродсодержащий материал подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате которой образуются многочисленные поры, щели и трещины и увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы. В технике используются химические и парогазовые способы активирования. Для активирования газами обычно используются кислород воздуха, водяной пар и диоксид углерода при температуре 800–1000 °С, при этом можно получать АУ с заданными свойствами.

С использованием традиционных методов (дробление, квартование, фракционирование, сушка, определение зольности и влажности) проведена подготовка необходимого количества угля Шубаркольского месторождения с размером частиц 1–4 мм для последующей активации и нанесения на полученный угольный сорбент никель- и железосульфидных каталитических добавок.

В последние годы в промышленности применяется метод прямой активации каменных углей, при котором исключается стадия карбонизации. При этом некоторое снижение качества получаемого сорбента компенсируется затратами на его производство.

Нами проведена активация исходного угля, при которой процесс протекает практически в одну стадию. Следует отметить, что данный метод более пригоден для установок циклического типа.

С целью определения оптимальных условий получения угольного сорбента в условиях прямой активации, сырье высушивали при температуре 120 °С в течение 3 ч и загружали 150 г в реактор и, после подключения всех систем, включали нагрев печи. По достижении температуры внутри реактора 800 °С в реактор подается пар из парогенератора в течение 1–2 ч, при этом отходящие летучие вещества конденсировались в приемной колбе, охлаждаемой водой, а образующиеся газы удалялись с паром.

По окончании времени активации нагрев и подачу пара прекращали, при достижении температуры реактора 300–400 °С печь опускали и давали реактору остыть до комнатной температуры. После взвешивания определялись выход продукта, степень обгара и насыпная плотность. Известно, что зольность, насыпная плотность и средний диаметр частиц линейно связаны со степенью обгара при активации. В таблице 1 приведены данные, характеризующие степень активации угольного материала по его обгару, зольности, насыпной плотности.

Т а б л и ц а 1

Условия активации и характеристика полученных сорбентов

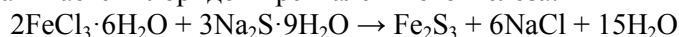
№ п/п	Режим получения сорбента			Зольность, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Сорбционная емкость по метиленовому голубому, мг/г
	Температура, °С	Продолжительность активации, ч	Обгар, %			
1	800	1	53,2	7,9	46,3	85
2	800	2	58,6	8,5	45,7	90
3	850	1	68,4	9,1	42,2	105
4	850	2	57,3	11,5	52,7	45

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что для данного метода оптимальными параметрами являются температура 850 °С при времени активации 60 мин. Анализ полученных продуктов проводили по методикам, описанным в [1].

Применение растворимых солей металлов (Fe⁺², Fe⁺³, Sn⁺², Zn⁺², Ni⁺², Mo⁺⁶ и др.) в качестве катализаторов гидрогенизации углей позволяет равномерно нанести активный металл путем адсорбции на поверхность угля. Этим методом достигаются наиболее благоприятные условия для гидрогенизации углей, при этом степень конверсии ОМУ составляет от 60 до 80 %. Нами в качестве катализатора был использован сорбент на основе шубаркольского угля, импрегнированный сульфидами железа и никеля (FeS).

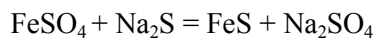
В работе [2] показано, что железосульфидный катализатор (Fe₂S₃), нанесенный на активированный уголь, дает более высокий выход жидких продуктов, чем если он добавляется в обычной форме.

Приготовление такого катализатора заключается в деминерализации угля соляной кислотой. Затем, после промывки и сушки, полученный активированный уголь пропитывается раствором сульфида натрия и далее обрабатывается хлоридом трехвалентного железа:



В результате поверхность угля покрывается нановключениями сульфида железа (Fe₂S₃) с размером частиц менее 10 нм, как и в случае с сульфидом молибдена [3].

Нанесение сульфида железа на активный уголь, полученный прямой активацией шубаркольского угля, проводили следующим образом: к 5 г активного угля добавили 1,58 г сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 10 мл воды, перемешивали в течение 20 мин при комнатной температуре и затем обрабатывали раствором 0,44 г сульфида натрия в 5 мл воды. Образующиеся в результате обменной реакции



наноразмерные частицы сульфида железа осаждаются на поверхности угольного сорбента. После многократной промывки и сушки вес продукта составил 5,2 г (привес 0,2 г, или 4 %, от исходного материала). Наноразмерные частицы сульфида железа осаждаются на поверхности угольного порошка.

Получение жидких топлив из твердых горючих ископаемых сводится к разрушению молекул исходного сырья, увеличению относительного содержания водорода, удалению кислорода, азота, серы и зольных минеральных веществ. Одним из основных направлений в решении проблемы получения синтетического жидкого топлива — это пиролиз. В основе пиролиза лежит идея термического воздействия на твердые горючие ископаемые, в результате чего происходит перераспределение атомов углерода и водорода таким образом, что в одной части вещества отношение Н/С увеличивается, и эта часть переходит в жидкое или даже в газообразное состояние, а в другой части уменьшается и она остается твердой.

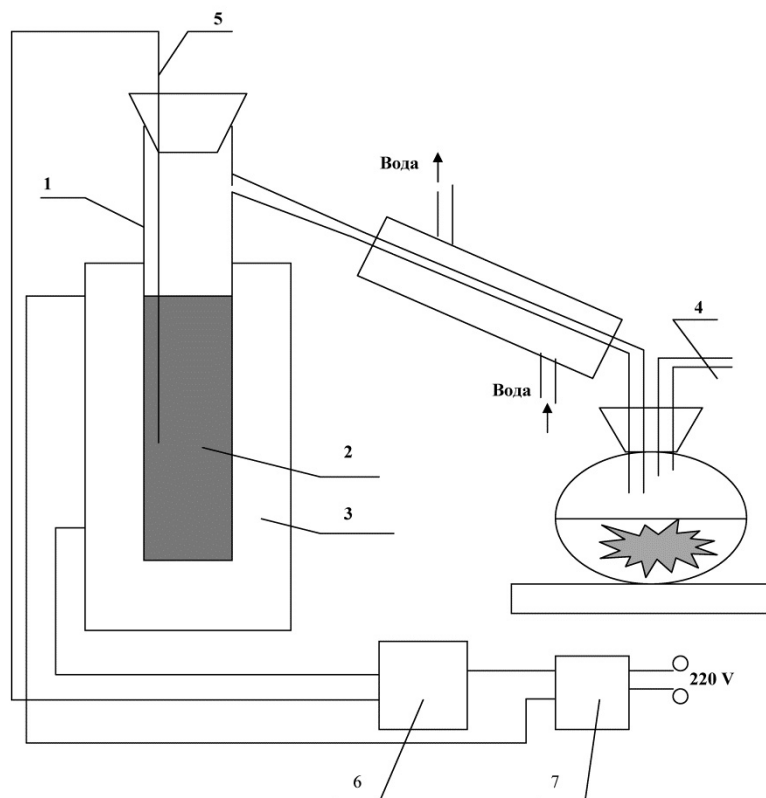
Синтезированная нами железосодержащая каталитическая добавка, нанесенная в виде наноразмерных частиц на угольный сорбент, приготовленная прямой активацией шубаркольского угля, была апробирована в процессе пиролиза угля.

Процесс пиролиза основан на нагревании углей без доступа воздуха с целью их термической деструкции [4]. При этом протекают две основные группы химических реакций: деполимеризация органической массы угля с образованием органических молекул меньшей молекулярной массы и реакции вторичных превращений образующихся продуктов (конденсации, полимеризации, ароматизации, алкилирования и др.), в результате которых образуются жидкие, газообразные и твердые продукты. Процесс термической переработки углей был разработан для получения бездымного топлива, осветительного масла и парафинов. Газ пиролиза также использовали как осветительный. В настоящее время твердый углеродистый продукт пиролиза находит более широкое применение в качестве топлива и для производства ферросплавов для газификации, а также расходуется на энергетические цели. На основе пиролиза смолы разработаны различные способы получения ценных химических продуктов, а также синтетических жидких топлив, в частности, моторных топлив путем гидрирования смолы в целом или после ее разделения на масла и пек.

В зависимости от назначения получаемых продуктов различают низкотемпературный пиролиз (или полукоксование), который проводится обычно при 500–600 °С, и высокотемпературный пиролиз (или коксование) — при 900–1100 °С. Важнейшим преимуществом технологии каталитического пиролиза является повышение экологической чистоты, обусловленное отсутствием смолообразования, резким уменьшением содержания канцерогенных веществ в твердом продукте, уменьшением объема газовых выбросов и концентрации в них вредных веществ.

Для изучения процесса пиролиза использована установка, представленная ниже на рисунке, состоящая из кварцевого реактора (1) высотой 300 мм, диаметром 20 мм и трубчатой печи (3). Верхняя часть закрывается пробкой с кварцевым карманом для термопары (5), продукты пиролиза выводятся через боковой штуцер и, после конденсации в холодильнике, собираются в приемной колбе. Температура реактора поддерживается с помощью термопары (5) и системы питания печи (6) и (7).

При проведении пиролиза в реактор поместили 20 г шубаркольского угля, перемешанного с 1 г полученного железосульфидного катализатора (из расчета 0,2 % активного вещества на исходную массу), образец нагревали при 600 °С в течение 30 мин. Газообразные продукты пиролиза удалялись, жидкие собирались в приемной колбе. Состав продуктов, определенный с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа, представлен в таблице 2.



1 — реактор; 2 — угольный материал; 3 — трубчатая печь; 4 — газоотводная трубка; 5 — термопара ХА; 6 — блок управления; 7 — трансформатор

Рисунок. Схема лабораторной установки пиролиза угля

Таблица 2

Выход основных продуктов пиролиза шубаркольского угля с катализатором FeS

№ п/п	Время удерживания, мин	Наименование соединения	Содержание, %
1	6,156	2-Метилфенол	2,06
2	6,247	Инден	4,96
3	6,568	4-Метилфенол	4,31
4	7,071	1-Этенил-3,5-диметилбензол	1,17
5	7,243	2-Метил-бензофуран	2,70
6	7,826	2,5-Диметилфенол	4,14
7	8,073	1,4-Дигидронафталин	3,40
8	8,221	1-Метил-1-Н-инден	6,51
9	8,799	1-Метилено-1-Н-инден	8,14
10	8,959	2,4,6-Триметилфенол	1,82
11	9,978	1,3-Диметил-1Н-инден	1,33
12	10,104	1,1-Диметил-1Н-инден	1,03
13	10,281	Бензоциклогептатриен	13,03

Для сравнения пиролизу был подвергнут уголь без добавления катализатора. Результаты представлены в таблице 3.

Выход основных продуктов пиролиза шубаркольского угля без катализатора

№ п/п	Время удерживания, мин	Наименование соединения	Содержание, %
1	9,660	4,6-Триметилдодекан	0,91
2	11,211	4-Метил1-ол-додецен-3	1,74
3	11,766	2,6,11-Додекан	3,09
4	12,452	Тетратриконтилпентафторпропионат	2,09
5	12,647	Гексакозилпентафторпропионат	1,02
6	13,225	2,7-Диметилнафталин	5,61
7	13,603	17-Пентаконтен	1,21
8	13969	Октаконтилпентафторпропионат	5,04
9	14,026	1,54-Дибромпентаконтан	5,66
10	14,947	Триконтилацетат	2,63
11	16,526	2,2,6-Триметил-6-нитропентан-3-ол	1,20
12	16,710	1-Гептакозанол	1,84
13	22,432	Гексатриконтилпентафторпропионат	1,29
14	22,826	Октакозилтрифторацетат	1,21

Из данных хромато-масс-спектрометрического анализа видно, что содержание легких продуктов в первом образце больше по сравнению с выходом легких продуктов в процессе пиролиза угля без катализатора, который свидетельствует о значительной роли синтезированной железосульфидной добавки, нанесенной на угольный сорбент в процессе пиролиза угля.

Список литературы

- 1 Кольшикин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. — М.: Химия, 1972. — С. 52–54.
- 2 Sirin Methakhup, Somkiat Ngamprasertsith, Pattarapan Prasassarakich. Improvement of oil yield and its distribution from coal extraction using sulfide catalysts // Fuel. — 2007. — Vol. 86, № 15. — P. 2241–2490.
- 3 Watanabe I., Otake M., Yoshimoto M., Sakanishi K., Korai Y., Mochida I. Behaviors of oil-soluble molybdenum complexes to form very fine MoS₂ particles in vacuum residue // Fuel. — Vol. 81, № 11–12. — P. 1515–1520.
- 4 Химическая технология твердых горючих ископаемых / Под ред. Г.Н.Макарова, Г.Д.Харлампович. — М.: Химия, 1986. — 490 с.

М.Ф.Мейрамов, В.А.Хрупов, А.Т.Ордабаева, Р.К.Бәкірова

Көмір сорбентіне енгізілген темірсульфид катализаторының көмір пиролизі кезіндегі жеңіл өнімінің шығымына әсері

Мақалада тура белсендіру әдісі арқылы Шұбаркөл көмірінен каталитикалық қоспа (FeS) енгізілген сорбент алынды. 600 °С температурада каталитикалық қоспа (FeS) қосылған және катализаторсыз көмірдің пиролиз үрдісі жүргізіліп, зерттелінген. Сұйық фазада жеңіл өнімдерінің шығымы каталитикалық қоспаның қосылу нәтижесінде артатыны анықталды.

M.G.Meyramov, V.A.Khrupov, A.T.Ordabayeva, R.K.Bakirova

The effect of iron sulfide catalyst applied on the coal sorbent on the yield of light products in coal pyrolysis

In the present investigation the sorbent from Shubarkol coal with the catalytic additive (FeS) applied was obtained by the method of direct activation. Investigation of coal pyrolysis at temperature 600 °C with addition of the catalyst (FeS) and without it was carried out. It was established that the content of light products in the liquid phase increased in the presence of catalytic additives.

References

- 1 Kolyshkin D.A., Mikhailova K.K. *Active carbons. Properties and test methods*, Moscow: Khimiya, 1972, p. 52–54.
- 2 Sirin Methakhup, Somkiat Ngamprasertsith, Pattarapan Prasassarakich. *Fuel*, 2007, 86(15), p. 2241–2490.
- 3 Watanabe I., Otake M., Yoshimoto M., Sakanishi K., Korai Y., Mochida I. *Fuel*, 81(11–12), p. 1515–1520.
- 4 *Chemical technology of solid fuels*, Ed. G.N.Makarov, G.D.Kharlampovich, Moscow: Khimiya, 1986, 490 p.

Ma Fengyun¹, Su Xintai¹, A.B.Tateyeva², Zh.S.Akhmetkarimova²,
D.A.Balabekova², R.S.Berzhanova², M.G.Meyramov³

¹Xinjiang University, Urumqu, China;

²Ye.A.Buketov Karaganda State University;

³Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, Karaganda

(E-mail: almatateeva@mail.ru)

Hydrogenation of the model object in the presence of nanocatalysts

The catalytic hydrogenation of the model object anthracene was presented in the article. The selection of conditions for the proceeding of the process was conducted. Hydrogenation process was carried out using nanocatalysts β -FeOOH, Fe(OA)₃ and Fe₃O₄ in the ratio of 1 % in the presence of hydrogen. The effect of initial hydrogen pressure on the yield of the products during the reaction was detected. The most effective additive for the catalytic hydrogenation of the model object anthracene was determined.

Key words: catalytic hydrogenation, anthracene, nanocatalysts, polynuclear aromatic hydrocarbons, hydrocarbon feedstock, effective additive, model objects.

The hydrogenation of solid and heavy hydrocarbons is a versatile alternative method of producing synthetic liquid fuels in the fuel-processing industry [1]. The growing interest to the problem of coal liquefaction and processing of heavy oil residues, coal tar and its fractions is due to the necessity of involving additional resources in the fuel and energy balance and expansion of the source of raw materials for organic synthesis industry. A fundamental study of model compounds has a great importance in the study of physical and chemical properties and reactivity of organic mass of coal [2], which allows for a more detailed set of processing mechanisms and develop science-based methods for predicting their conducting. Polynuclear aromatic hydrocarbons can be regarded as analogues of high-boiling petroleum fractions and residues, fragments of the organic mass of coal and primary coal tar and its fractions, which include aromatic structures, the relative share and structural features of which depend on the degree of metamorphism of coal [3, 4]. Furthermore, model compounds can not be exposed to the destruction in the area of the destructive hydrogenation temperatures.

The hydrocarbon feedstock (coal, peat, oil shale, heavy oil, coal tar, etc.) is a complex mixture of organic and mineral substances, hardly amenable for studies. Model compounds such as anthracene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, etc. are often used to determine the mechanism of the process of activity and selectivity of selected catalysts. They may be fragmented to provide the reactivity dependent behavior weight organic material [5].

The use of catalysts in the process of destructive hydrogenation of heavy hydrocarbon feedstock allows carrying out the process under more mild conditions and increasing the conversion of organic matter, yield and quality of the distillable products.

The application of catalysts based on ore materials and metallurgical sludge production is advantageous from an economic point of view. Literature data indicate that this class of catalysts has been used in coal liquefaction processes for a long time. The active component of many catalysts is iron ore. Many of the catalytically active components accelerating hydrogenation of coal are presented in the mineral substances of coal. In connection with it, the application of coal ash for hydrogenation processes is an urgent task [6].

It is reasonable to use highly dispersed catalysts, which are equally dispersed in the raw material in pseudo-homogeneous state in order to prevent their deactivation. The search of new catalysts and the development of efficient technologies for solid hydrocarbons and petroleum residues are one of the main directions in the development of energy and petrochemical industries. The increase of the efficiency of heterogeneous catalytic reactions is one of the main problems in the hydrogenation of heavy hydrocarbon feedstock [7]. Therefore, much attention is paid to the development of scientific approaches to create a new generation of catalytic systems, which have increased activity and selectivity.

A study of the influence of nanocatalysts in the hydrogenation process on the product yield of model objects was carried out. Nanocatalyst was obtained by the procedure described in papers [8, 9]. Samples of model objects were subjected to the hydrogenation process in the reactor of high pressure (autoclave). Premixed source components were placed in the reactor and flushed with hydrogen. The reaction mixture was

heated to 400 °C for 60 minutes in an excess of hydrogen at a pressure of 3 MPa. Start of the reaction was considered to the moment of reaching the operating temperature by autoclave. Autoclave heating rate was 10 °C per min. The resulting product was washed with benzene. Conditions of proceeding the hydrogenation process of model objects were shown in the Table 1.

Table 1

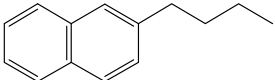
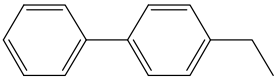
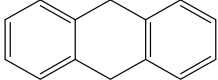
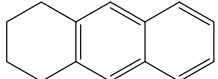
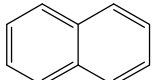
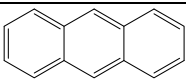
Conditions for the hydrogenation of coal tar in the presence of nanocatalysts

№	Anthracene, g	Nanocatalyst		T, °C	P, MPa	τ, min
		β-FeOOH, g	Fe(OA) ₃ , g			
1	1	0,01	1	400	3	60

The study of fractional composition of the carbohydrate portion of the model objects was carried out with the method of adsorption using high-performance chromatograph Agilent Technologies 5975. The content of hydrocarbons in the mixture was detected, names of which were given below shown in the Table 2.

Table 2

Product yield of the hydrogenation process of model objects

Name	Structural formula	Nanocatalyst, β-FeOOH		Nanocatalyst, Fe(OA) ₃	
		300 °C	400 °C	300 °C	400 °C
2-Butylnaphthalene		–	33,04	0,38	11,04
2-Ethyl-1,1'-biphenyl		2,42	1,03	2,61	0,85
9,10-Dihydroanthracene		–	59,55	–	55,55
1,2,3,4-Tetrahydroanthracene		–	15,98	–	23,54
Naphthalene		6,55	2,15	4,32	2,43
Anthracene		7,25	0,51	6,38	0,38

It should be pointed out that in the process of hydrogenation of anthracene using nanocatalyst β-FeOOH, the yield of products turned out to be the highest and was 65 % and the yield of degradation products was 6.4 % by adding 1 % of the catalyst, the percentage of an unreacted material was 23.30 %. Hydrogenation product yield was 48.29 % in the case of hydrogenation with using nanocatalyst Fe(OA)₃. Degradation products yield was 14.57 %, the percentage of unreacted material was 27.30 % adding 1 % of the catalyst. It demonstrates the advantage of using nanocatalyst β-FeOOH in hydrogenation of polyaromatic hydrocarbons.

A significant change in the ratio of hydrogenation and hydrogenolysis products, and the ratio of conversion depending on the ratio of the catalyst were shown comparing the results of this hydrogenation. Apparently, it is due to the increase in the amount of oxygen in the form of increased concentration of hydroxyl groups, which can be referred to the hydrogen bonding. Number of fragments containing a quaternary carbon atom sharply decreased after the hydrogenation, and the number of fragments (>C=) conversely increased, i.e. the transition from the more substituted compounds to less substituted can be seen. It reforms with literature data very good, which show that from hydrocarbons with three or more rings collinear compounds are hydrogenated faster than the angular [5]. From the viewpoint of the mechanism of a reaction, heterolytic decomposition of precursor molecule occurs directly in the presence nanocatalyst by carbonium ion mechanism with the predominant formation of hydrocarbons having tertiary carbons (branched structure). Organic sub-

stances, contacting with the reaction centers, deactivate them, i.e. while reducing the amount of hydrogenation catalyst, the product yield decreases and the yield of degradation products increases.

The most optimal amount of nano-catalysts in a ratio of 1 % allows to achieve the crease in the yield of active hydrogen atoms, which prevents the reactions of condensation and decreases the stability of the associates in the hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons. Thus, the estimation of the influence of nanocatalysts β -FeOOH and $\text{Fe}(\text{OA})_3$ on the hydrogenation process of model object was carried out. It was determined that β -FeOOH nanocatalyst shows improved activity and selectivity compared to nanocatalyst $\text{Fe}(\text{OA})_3$. As results of the experiments, it can be concluded that nanoscale catalysts are newly developed catalytic additives that contribute to a deeper chemical modification and degradation of the organic mass of hydrocarbons, resulting in a significantly higher yield of light products. Such multiplet systems as coal, coal tar, or its fractions can be used for the hydrogenation. The search and application of nanocatalytic additives will make possible increasing the efficiency of known in this area techniques.

References

- 1 *Kalechits I.V., Lipovich V.G.* Chemistry and refining of coal. — Moscow: Khimiya, 2008. — P. 324.
- 2 *Kalechits I.V.* Simulation of coal liquefaction. — Moscow: IVTA, 1999. — P. 229.
- 3 *Suerbayev H.A., Zhubanov K.A., Shalmagambetov K.M.* Catalysis in the petrochemical refining. Ch. 3. — Almaty: Kazak university, 2002. — P. 56.
- 4 *Yizhao Li, Xintai Su, Fengyun Ma.* Direct liquefaction of coal with oil-soluble iron-based catalyst // Bulletin of the Karaganda State University. — 2011. — No. 4. — P. 60–64.
- 5 *Jong N.P., Kwang J.A., Yosun H., Je-Geun P., Nan-Jin N., Jae-Young K.* Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // Nature materials. — 2004. — Vol. 3. — P. 891–895.
- 6 *Hazhdiyev S.N., Lyadov A.S., Krylova M.V., Krylova A.Yu.* Fischer-Tropsch synthesis in the three-phase system in the presence of nanoscale catalysts // Petrochemistry. — 2011. — Vol. 51, No. 2. — P. 84–95.
- 7 *Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P.* Effect of [H]-donor hydrocarbon activity on the conversion of thiopheneic compounds under catalytic cracking conditions // Petrochemistry. — 2012. — Vol. 52, No. 1. — P. 60–66.
- 8 *Gudun K.A., Baikenov M.I., Tusipkhan A., Fengyun Ma.* Catalytic hydrogenation of model objects in the presence of β -FeOOH nano-catalysts // Actualne problemy nowoczesnych nauk — 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji.—Vol. 44. Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. — Przemysł: Nauka i studia, 2012. — P. 87–91.
- 9 *Fengyun Ma, Uang Veng, Baikenov M.I., Zhubanov K.A., Khalikova Z.S.* Effect of the nature of the catalyst for hydrogenation of model compounds anthracene — benzothiophene // Bulletin of the Karaganda State University. — 2009. — No. 2. — P. 81–97.

Ма Фэн Юнь, Су Ксинтау, А.Б.Татеева, Ж.С.Ахметкәрімова,
Д.А.Балабекова, Р.С.Бержанова, М.Г.Мейрамов

Модельді объектінің нанокатализаторлар қатынасындағы гидрогенизациясы

Мақалада модельді объект — антраценнің каталитикалық гидрогенизация үрдісі қарастырылған. Гидрогенизация процесінің жүру жағдайлары анықталған. Сутегі ортасында β -FeOOH, $\text{Fe}(\text{OA})_3$ және Fe_3O_4 нанокатализаторларының 1 % мөлшерінің қатынасындағы гидрогенизация процесі жүргізілген. Бастапқы сутегі қысымының өнім шығымына әсері зерттелген. Антраценнің гидрогенизациясын жүргізудегі каталитикалық қоспаның ең тиімді қатынасы алынған.

Ма Фэн Юнь, Су Ксинтау, А.Б.Татеева, Ж.С.Ахметкаримова,
Д.А.Балабекова, Р.С.Биржанова, М.Г.Мейрамов

Гидрогенизация модельного объекта в присутствии нанокатализаторов

В статье представлена каталитическая гидрогенизация модельного объекта — антрацена. Осуществлен подбор условий протекания процесса. Проведен процесс гидрогенизации с использованием нанокатализаторов β -FeOOH, $\text{Fe}(\text{OA})_3$ и Fe_3O_4 в соотношении 1 % в среде водорода. Выявлено влияние начального водородного давления на выход продуктов в процессе реакции. Установлена наиболее эффективная каталитическая добавка для гидрогенизации антрацена.

Sh.K.Amerkhanova, R.M.Shlyapov, A.S.Uali

*Ye.A.Buketov Karagandy State University
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

Influence of various factors on productivity of distillation column in distillation process of oil

It is obtained the generalized equation, reflecting the influence of each factor on the output fractions. The optimum parameters of the distillation process are established. It is revealed that increasing the flow rate lead to increase of the rate constants. The results of IR spectral studies show that all fractions of gasoline contain large amounts of saturated alkyl, unsaturated and aromatic compounds.

Key words: oil, distillation process, distillation column, gasoline, IR spectral study, kinetics, rate constants, alkyl and unsaturated compounds, series of aromatic compounds.

Oil is a mixture of chemical compounds on the basis of hydrocarbons generated from a source of organic matter resulting from prolonged interaction with the environment occurrence influenced by many factors. Oil is an oily liquid, complete chemical composition of which determines modern instrumental methods is almost impossible.

The main chemical elements forming part of oil are carbon, hydrogen, sulfur, nitrogen and oxygen. Carbon and hydrogen are contained in different oils in an amount of 82–87 % (by weight) and 11–14 % (by weight) respectively. They are an integral part of all chemical compounds of oil. The minerals (except petroleum gas) crude oil has the highest heat of combustion, as it contains the greatest amount of hydrogen. In this regard, fuel oil properties to characterize the ratio of hydrogen to carbon (H: C) in %. Sulfur is included in the composition of heteroatomic compounds. Sulfur content of oil are classified into three classes: a low-sulfur crudes, it is up to 0.5 % in sulfur — 0.51 to 2.0 %, and sour — from 2.01 %. Nitrogen and oxygen in the oil are from 3.0 to 0.8 % (wt), respectively. In the oil ash was found 30 metals of which the most common are V, Ni, Fe, Cu, Mg, Al [1].

Paraffinic hydrocarbons from pentane to hexadecane under normal conditions in a liquid state. They are part of the light distillate oil fractions. According to their structure, they are divided into the normal structure of alkanes and branched alkanes (isoalkanes). Typically, when the same number of carbon atoms per molecule of branched-chain hydrocarbons differ from the normal structure of hydrocarbon lower density, pour point and boiling point. Paraffin hydrocarbons with branched provide high quality gasoline, whereas normal paraffins adversely affect the behavior of fuel in the gasoline engines, as they being the least resistant to oxidation are the lowest detonation resistance.

The presence of normal alkanes in aviation kerosene is almost unacceptable due to deterioration in the low-temperature properties of the fuel, as the normal structure of the hydrocarbons have high pour point, and in these fuels is unacceptable formation of crystals at temperatures down to $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In diesel fuel, the presence of normal alkanes is desirable, since they have good ignitability (maximum ratio H:C), but at the same time increase the pour point of fuel. Therefore, in diesel fuels the allowable number of normal paraffins is by the temperature of solidification on the state standard. Liquid normal paraffins derived from petroleum fractions, are widely used as: processing and household solvents, raw materials for the production of protein-vitamin concentrate, a raw material for chlorinated paraffins are used as the polymeric composition, and plasticizers for synthetic carbon, films, coatings; raw materials for the production of SAW, medicines [2].

Paraffinic hydrocarbons C_{17} and above under normal conditions are solids whose melting point with increasing the molecular weight increases. Solid hydrocarbons included in the composition, and ceresin wax. Paraffins characterized lamellar crystals or belt structure, their melting point ranges from 40 to 70 $^{\circ}\text{C}$, the number of carbon atoms in the molecule, — from 21 to 32, molecular weight — between 300–450 g/mol. Paraffin waxes are present mainly in the oil fraction boiling at a temperature of 350–500 $^{\circ}\text{C}$, which is one of the reasons for high pour point of the fractions.

The crystals have a needle-like structure ceresins. In addition to their composition includes solid paraffinic hydrocarbons, naphthenic and aromatic hydrocarbons with long side chains. At the same temperature, are characterized by high melting ceresins in alignment with paraffins density, viscosity and molecular

weight. Ceresin concentrated in vacuum distillation residues, causing an increase in temperature softening sludge. Low melting paraffin waxes are mainly hydrocarbons of normal structure, whereas in the more high-melting products — trade ceresins — get their isomeric forms.

Paraffin waxes are used as raw materials for production of synthetic fatty acids, detergents, chlorinated paraffins and olefins, as protective coatings, impregnating Crate packing products, pastes and Food Grease as an insulating material in electronics, as well as in the fragrance industry and for the preparation of suppositories. Ceresin widely used in industry and daily life as coatings, various ointments and pastes, basis of rope lubricants and etc.

Experimental part

Rectifying distillation of hydrocarbons was carried by the procedure described in [3]. The oil of Kumkol field is used as the raw materials. Kinetic characteristics were evaluated on the output of light and medium fractions. IR transmission spectra were recorded using a Fourier transform spectrometer TERMO NICOLET AVATAR 360.

Discussion of results

Research of the process of rectification of hydrocarbons in the sample of oil (Kumkol field) was carrying out in this paper. Thus the following factors were varied: the temperature 170–210 °C, the flow rate of from 0.8 to 4.0 ml/min, retention time of 30 to 90 min, number of plates is 2–9, the response function is served output light fractions. On the basis of a sample of obtained from the experimental data was obtained equation reflecting the impact of all factors on the yield of fractions [4].

$$W, \% = \frac{(0.04 \cdot T^2 - 1.31 \cdot T + 114.54) - (0.01 \cdot V_{pot}^2 + 0.07 \cdot V_{pot} + 11.14) - (7.44 / n + 13.51)}{1} \times \frac{(0.02\tau^2 - 0.27\tau + 16.70)}{11.6^2} \quad (1)$$

The optimal parameters are the feed rate 2.4 ml/min, the number of plates 5, retention time 90 min. Next rate constants of the process of fractional distillation of crude oil were calculated. The results are shown in Table 1.

Table 1

The influence of feed rate and temperature of process on the rate constants of rectification of hydrocarbons

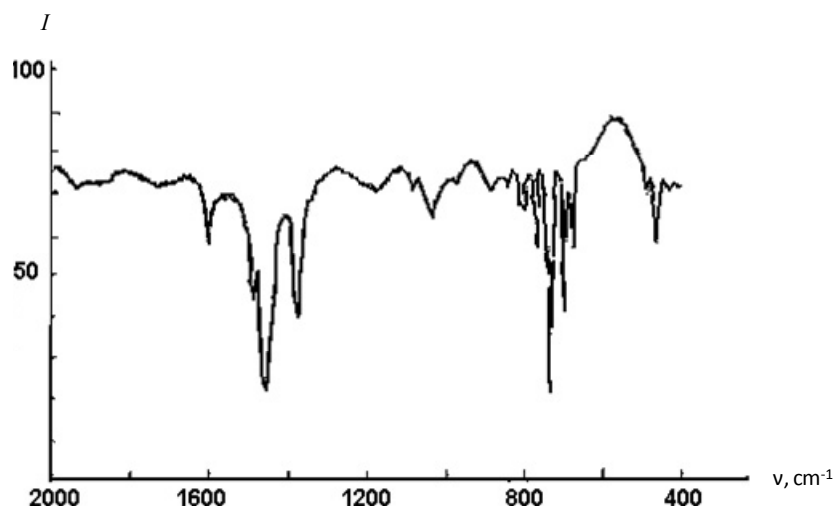
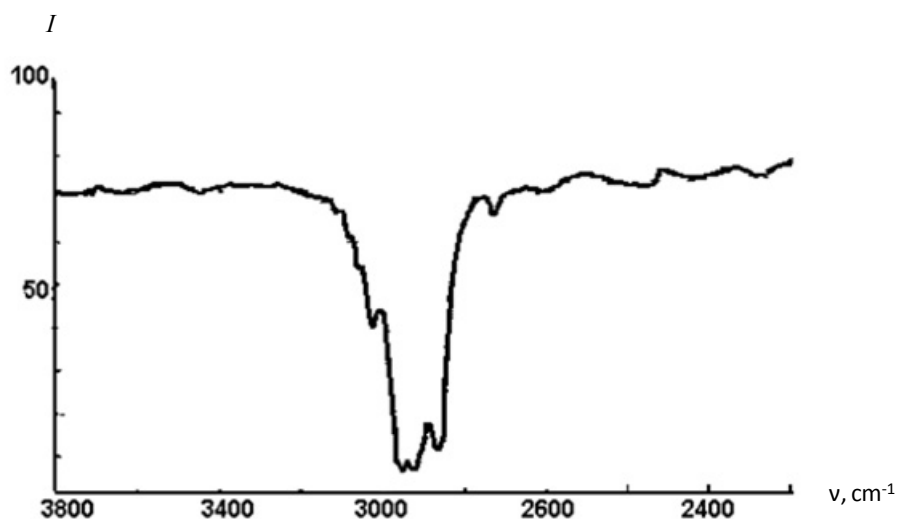
T, K	-lgk				
	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0
443	17.51	6.55	6.54	6.54	6.57
453	5.44	5.41	5.40	5.41	5.43
463	2.86	2.85	2.85	2.85	2.86
473	6.76	11.36	11.33	11.35	11.42
483	1.80	1.80	1.81	1.80	1.80

It was established that the increase in flow rate leads to an increase in first order rate constant [5]. Low values of the rate constants for the 443 K at 0.8 ml/min associated with the occurrence of evaporation and condensation directly in the alembic in which light fractions have low vapor pressure. Increasing temperature promotes stabilization processes, i.e. dependence on the flow rate is not observed at 473 K due to lower vapor pressure of the factions, as well as increasing their molecular weight. Consequently, a higher temperature in order to intensify the process of evaporation is necessary. The next increase in temperature also leads to equilibrium. Also values of the enthalpy of activation were calculated (Table 2) [6].

From the data in Table 2 shows that the maximum observed for the activation enthalpy flow rate of 0.8 ml/min, i.e. fractional distillation process is almost no oil flows at a given flow rate. This is supported by the fact that in this case the evaporation products of oil condense and form associates with the evaporation products heavier fractions. Minimum value of activation energy is observed at a flow rate of 2.4 i.e. process occurs at maximum speed. Consequently, the separation process is determined by the stability associates forming feedstock. Next IR-spectra of gasoline were obtained (Fig. 1, 2).

Change of the thermodynamic characteristics of catalytic cracking of diesel

T, K	ΔH^\ddagger , kJ/mol				
	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0
443	541.83	59.05	58.93	58.99	59.25
453	541.79	59.01	58.89	58.95	59.21
463	541.74	58.97	58.84	58.91	59.17
473	541.70	58.93	58.8	58.87	59.13
483	541.66	58.89	58.76	58.83	59.09
lnA	309.73	23.57	23.52	23.54	23.65

Figure 1. IR spectrum of gasoline in the frequency range from 400 to 2000 cm^{-1} Figure 2. IR spectrum of gasoline in the frequency range from 2000 to 3800 cm^{-1}

The most important information obtained fractions shown in the absorption region of 800–1850 cm^{-1} . Strong absorption of below 1850 cm^{-1} (methylene and methyl groups) indicates a significant amount of the alkyl groups. Also vibrations $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$ groups correspond to absorption bands near 1075 and 1150 cm^{-1} [7]. At the same time, the absorption at 1200 cm^{-1} relating to aromatic hydrogen, a relatively strong (Fig. 1). Strips of 900–700 cm^{-1} correspond to the vibrations of the CH bonds of methyl and alkyl groups. Most pronounced band at 870 cm^{-1} (stretching vibrations C–C in the conformation $\text{GTn} > 5\text{G}$) and peak around 765 cm^{-1} (stretching vibrations C–C mixed with fan $-\text{CH}_2$ fluctuations). The strong absorption

in the region of 3000 cm^{-1} belongs to the aromatic ring (Fig. 2). Strips of $1280\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ related to the grouping Ar–O ether groups. The band at 1375 cm^{-1} , apparently, is responsible to carbonyl group.

In general, the results of IR spectral studies show that all fractions of gasoline contain a large amount of aliphatic saturated and unsaturated series of aromatic compounds.

Thus, the optimal parameters of the distillation process is determined; generalized equation, which allows to carry out a qualitative and quantitative forecast of fractions yield any values of the studied parameters, and which opens the possibility of a wide variation in terms of the production of light oil fractions, was obtained.

The rate constants of the distillation process under the impact of the flow rate of raw materials were calculated based on these equations. It is shown that increases the yield of light fractions at a flow rate of 2.4 ml/min , which promotes more complete separation of the mixture, the absence of accumulation of high boilers in the lighter fractions.

Acknowledgements: this research was financed by the Committee of Science of Ministry of Education and Science, the Republic of Kazakhstan (№ 0112PK00674).

References

- 1 *Dobriansky A.F.* Chemistry of oil. — Leningrad: Gostoptekhizdat, 1961. — 320 p.
- 2 *Bogomolov A.* Modern methods of research oils. — Leningrad: Nedra, 1984 — 140 p.
- 3 *Sokolov V.A.* Workshop on chemical technology. — Moscow: Khimiya, 1985 — 78 p.
- 4 *Malyshev V.P.* Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. — Alma-Ata: Nauka, 1977. — 37 p.
- 5 *Panchenkov G.M., Lebedev V.P.* Chemical kinetics and catalysis. — Moscow: Nedra, 1973. — 311 p.
- 6 *Ospanov J.C.* Thermodynamics and kinetics of heterogeneous (non-equilibrium) chemical processes. — Almaty: Complex, 2006. — 328 p.
- 7 *Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B.* Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. — M.: Vysshaya Shkola, 1971. — 264 p.

Ш.К.Әмірханова, Р.М.Шляпов, А.С.Уәлі

Мұнайды айдау процесіндегі ректификациялық бағананың өнімділігіне әр түрлі факторлар әсерін бағалау

Фракциялардың шығымына әсер ететін әрбір фактордың ықпалын сипаттайтын жалпыланған теңдеу алынды. Ректификациялау процесінің оңтайлы параметрлері анықталды, ағын жылдамдығының артуы жылдамдық константаларының жоғарылауына әкелетіні көрсетілді. ИҚ-спектралды зерттеулер нәтижелері бензиннің барлық фракцияларында қаныққан және қанықпаған қатардың алкилді қосылыстарының, ароматты қосылыстардың көп мөлшерін барын көрсетті.

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, А.С.Уали

Оценка влияния различных факторов на производительность ректификационной колонны в процессе перегонки нефти

Получено обобщенное уравнение, отражающее влияние каждого из факторов на выход фракций. Определены оптимальные параметры процесса ректификации; установлено, что возрастание скорости потока приводит к увеличению констант скоростей. Результаты ИК-спектрального исследования показывают, что все фракции бензина содержат большое количество алкильных соединений насыщенного и ненасыщенного ряда, ароматических соединений.

Ye.V.Kochegina, Z.S.Khalikova, Z.B.Absat,
A.B.Karimova, N.Zh.Rakhimzhanova, A.Tusipkhan

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: kochegina@mail.ru)*

Kinetics of magnetizing field of gravitational-magnetic concentrate in the presence of liquid hydrocarbon

Calculation of activation energy and kinetic parameters of magnetization combustion of Lisakovsk gravitational-magnetic concentrate in the presence of liquid hydrocarbons (oils of different deposits) was made. The conditions of thermo-gravitational processing were chosen. It was established that catalytic destruction of organic compounds of liquid hydrocarbons adsorbed on oolites allowed decreasing temperature of dehydration and reduction of gravitational-magnetic concentrate.

Key words: kinetics, liquid hydrocarbon, Lisakovsk ironstone gravity-magnetic concentrate, hydrocarbon feedstock, effective additive.

The scheme of thermochemical preparation of Lisakovsk ironstone gravity-magnetic concentrate (GMC) for dephosphorylation includes the process of its calcination in an oxidizing atmosphere at the temperature of 950–1050 °C. The resulted hematite calcine undergoes leaching by 5 % solution of sulfuric acid to remove phosphorus. After leaching the product, containing 0.24 % of phosphorus and 60 % of iron, is used as a conditioning concentrate for further iron smelting [1].

To reduce the temperature of GMC calcination the method of catalytical thermal dehydration and reduction (CTDR) by oolites pretreated with a liquid hydrocarbon material was proposed [2].

It is found that a complete removal of moisture from the GMC is carried out at 600–650 °C during 45–90 minutes at CTDR, the reaction product is highly magnetic iron oxide Fe₃O₄ [3].

Catalytic degradation of organic matter of the liquid hydrocarbon adsorbed on the oolites during the heat treatment can significantly reduce the temperature of dehydration and reduction of GMC at CTDR. As the result a carbon and molecular hydrogen are formed:



Molecular hydrogen is catalytically decomposed by the contact with oolites components FeOOH, Al₂O₃ and SiO₂ with the formation of two radicals:



Iron hydroxide is thermally dissociated into iron oxide (III) and water:



Activated carbon reacts with iron hydroxide at high temperature with the formation of carbon monoxide, iron oxide (III) and water:



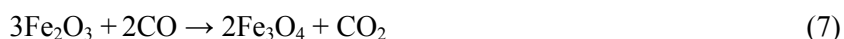
Activated carbon also interacts with the hydrated moisture:



Further, molecular hydrogen is dissociated on the surface of iron oxide (III):



As a result, the radicals of hydrogen and carbon monoxide reduce iron oxide (III) to the magnetic iron oxide Fe₃O₄ by the reactions:



The source of active hydrogen is a water vapor as well as various radicals ($\cdot\text{CH}_2$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) which act as a reducer.

In this paper the basics of the magnetisation kinetics of GMC in the presence of liquid hydrocarbon are given.

Experimental part

A representative sample of Lisakovsk gravity-magnetic concentrate (GMC) was used in experiments. 0,75 % Solution of viscous oil from Karazhanbas was used as a liquid reducer. The degree of magnetization cinder GMC (α) was determined by measuring their magnetic susceptibility. Additionally, the phase composition of combustion products was monitored by using X-ray diffraction. Experiments were carried out in the temperature range 500–650 °C. Isothermal dwell time of experimental samples in the oven was varied from 5 to 45 minutes.

Results and discussion

Kinetic curves of magnetization MMC plotted from experimental data are shown on the figure 1 in the coordinates: the degree of conversion (α) — time (τ). Analysis of the curves shape shows that the interactions (7, 8) belong to a class with the highest initial reaction rate which means that no matter whether heterogeneous or homogeneous system is considered, the reaction starts immediately across the whole reaction surface. This is due to the high reactivity of liquid carbon reducer.

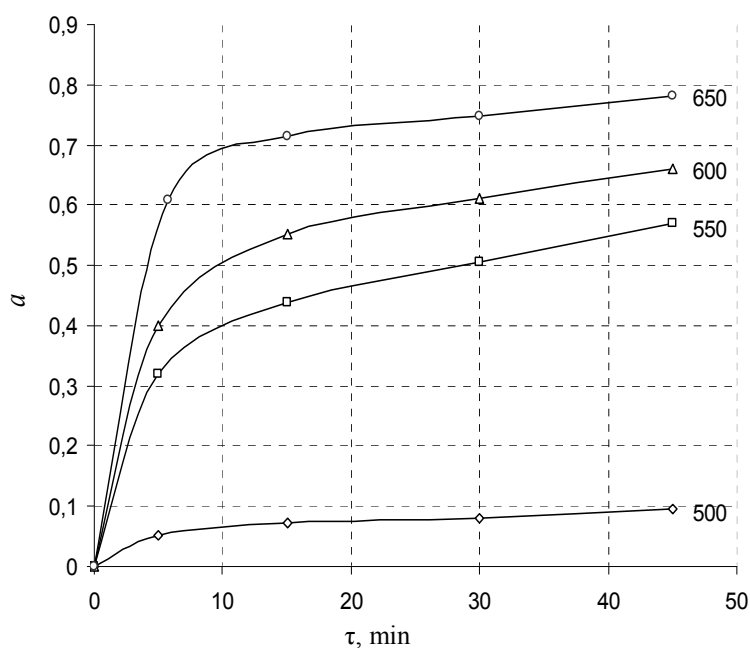


Figure 1. Kinetic curves of GMC magnetization

Induction period with the formation of embryos in this system is not observed. The reaction rate with the increasing degree of conversion decreases sharply at first and declines going on smoothly. It should be noted that this effect is weakly expressed at low temperatures. This fact indicates that the rate's maximum is due to the heating of the sample to the required temperature, and is not associated with the phenomena of autocatalysis. Furthermore, in our experiments, the magnetization process of GMC is also not limited by the rate of external diffusion.

Such reactions are described by the well-known Erofeev-Kolmogorov equation [4]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (1)$$

where k and n — constants, characterizing kinetic mode of the reaction. Rate constants were calculated by using Sakovich equation (table)

$$K = nk^{1/n}. \quad (2)$$

Kinetic parameters of Erofeev-Kolmogorov and Roginski equations

Temperature, °C	Model					
	$k\tau^n = \lg(1-\alpha)$ (1)			$k_1\tau^n = 1 - \sqrt[3]{1-\alpha}$ (2)		
	n	k, min^{-1}	$E, \text{kJ/mol}$	n	k, min^{-1}	$E, \text{kJ/mol}$
500	-0.32	-4.96	27,77	-0.63	-0.83	18.12
550	-0.31	-1.88		-0.91	-0.60	
600	-0.27	-1.25		-0.50	-1.22	
650	-0.28	2.39		-0.44	-1.31	

Figure 2 shows the validity of the selected equation since the experimental curves are linearized in the coordinates $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ in a wide range of time. Values of the parameter n (table) indicate that the process occurs in a region close to the diffusion and its kinetics can be described as a model of «contracting sphere» [5].

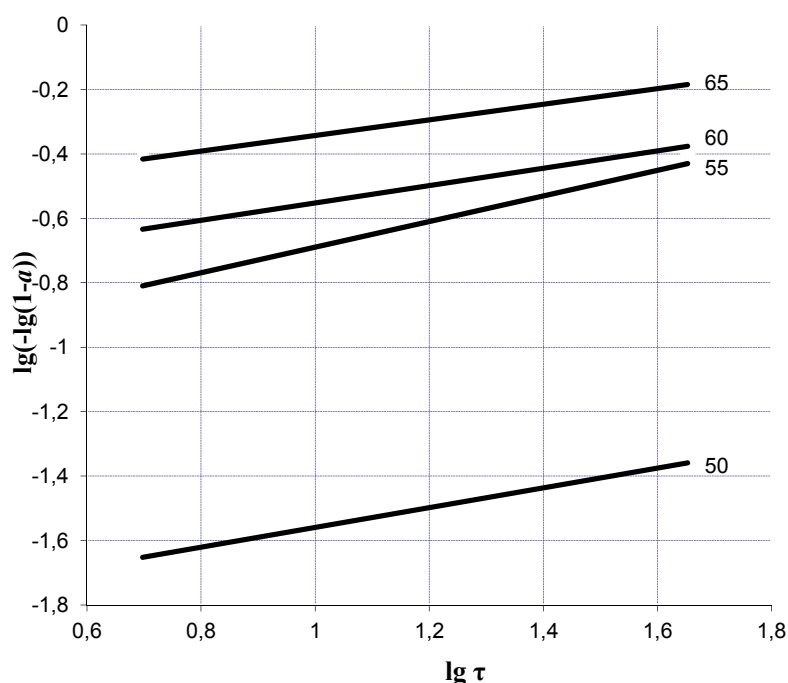


Figure 2. Calculations of kinetic parameters of GMC magnetization by using Erofeev-Kolmogorov equation

In this case, the reaction spreads from the outer geometric surface of the particle to its center to form a layer of magnetite which prevents transport of reagents in the reaction zone. The kinetic equation is used to test this model:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_1 \tau^n \quad (3)$$

Rate constant k_1 is found as the slope of lines in the coordinates $\lg[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - \lg \tau$ (Fig. 3).

For consistency of approach the Sakovich formula was used; obtained k_1 values are also given in Table. Adaption of the experimental results using two different models show that both of them quite satisfactorily describe the kinetics of the process studied.

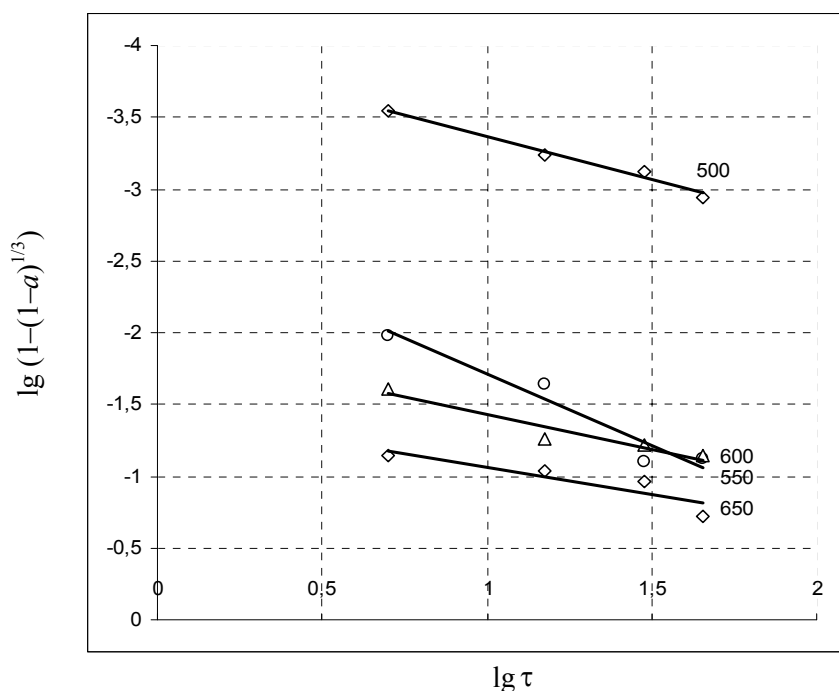


Figure 3. Calculations of kinetic parameters of magnetization ГМК by using Roginski equation

Thus, a comparison of the calculated activation energy and the kinetic parameters of the above models suggest that the process of magnetization MMC by liquid hydrocarbon is heterogeneous; the rate-limiting step of the process is diffusion at the interface FeOOH_s — JUV.

References

- 1 *Kantemirov M.D., Bobir B.L., Levintov S.K., Namazbayev S.K.* The study of activation mechanism of phosphorous in oolite minerals in cyclic processes «calcination-alkalization» at different temperatures // Complex use of mineral raw materials. — 2007. — No. 5. — P. 72–79.
- 2 *Mukhtar A.A., Kochegina E.V., Baikenov M.I.* The study of liquid hydrocarbon in the process of thermal preparation of iron-stone raw materials to magnetic enrichment // The News of Kazakhstan Science: Scientific-technical abstract book. — Almaty, 2006. — No. 4. — P. 56–59.
- 3 *Mukhtar A.A., Kim V.A., Kochegina E.V.* The research of thermocatalytic dehydration products of Lisakovsk gravitational-magnetic concentrate at the presence of liquid hydrocarbons // Complex use of mineral raw materials. — 2008. — No. 5. — P. 8–11.
- 4 *Baram I.I.* Macrokinetics of heterogeneous processes. — Almaty, 1986. — 206 p.
- 5 *Yang D.A.* Kinetic diversion of solid compounds. — Moscow, 1969. — 251 p.

Е.В.Кочегина, З.С.Халикова, З.Б.Әбсат,
А.Б.Кәрімова, Н.Ж.Рахымжанова, А.Түсіпхан

Сұйық көмірсутегі қатысындағы гравитационды-магниттік концентратының магнетизирленген облысының кинетикасы

Лисаковск магнетизирленген күйдірудің гравитационды-магниттік концентратының сұйық көмірсутектердің (әр түрлі кең орындарының мұнайлары) қатысында белсендік энергиясы мен кинетикалық параметрлерінің есептеулері жүргізілген. Термо-гравитациондық өңдеудің жүргізу жағдайлары анықталды. Адсорбциондық оолит бетіндегі органикалық заттардың сұйық көмірсутектердің каталитикалық деструкциясының термиялық өңдеу нәтижесінде, дегидратация температурасы мен гравитационды-магниттік концентраттарының тотықтыруларын азайтуға болады.

Е.В.Кочегина, З.С.Халикова, З.Б.Абсат,
А.Б.Каримова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Тусипхан

Кинетика магнетизирующей области гравитационно-магнитного концентрата в присутствии жидкого углеводорода

Проведен расчет энергий активации и кинетических параметров магнетизирующего обжига лисаковского гравитационно-магнитного концентрата в присутствии жидких углеводородов (нефти различных месторождений). Подобраны условия проведения термо-гравитационной обработки. Установлено, что каталитическая деструкция органического вещества жидких углеводородов, адсорбированных на оолитах при термической обработке, позволяет снизить температуру дегидратации и восстановления гравитационно-магнитного концентрата.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdygalimova, S.Sh.** — Senior research fellow, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh. Abishev, Karaganda.
- Absat, Z.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Akhmetkarimova, Zh.S.** — PhD student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Akkuzhiyev, A.S.** — Student of the 4th course, Department of Chemistry and Chemical Technology, Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Doctor of chemical sciences, Professor of Physical and Analytical Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Azimbayeva, Q.Ye.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Kazakh State Women Pedagogical University, Almaty.
- Bakirova, R.K.** — Engineer of Laboratory of Coal Chemistry, LP «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan Republic», Karaganda.
- Balabekova, D.A.** — MSc student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Baltabayeva, Zh.T.** — Graduate student, Kazakh State Women Pedagogical University, Almaty.
- Berzhanova, R.S.** — MSc student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Butin, B.M.** — Doctor of Chemistry, Professor, Kazakh State Women Pedagogical University, Almaty.
- Fengyun, Ma** — Doctor of chemical sciences, Professor, Head of Laboratory, Xinjiang University, Urumqu, China.
- Kabulov, A.T.** — PhD student, Chair of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements, Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty.
- Karimova, A.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor of Organic Chemistry and Polymers department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Khalikova, Z.S.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor of Chemical Engineering and Ecology department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Khrupov, V.A.** — Candidate of chemical sciences, LP «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan Republic», Karaganda.
- Kishibayev, K.K.** — PhD student, Chair of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements, Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty.
- Kochegina, Ye.V.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kutzhanova, K.Zh.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Masalimov, A.S.** — Doctor of chemical sciences, Professor of Physical and Analytical Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Meqramov, M.G.** — Candidate of chemical sciences, Head of Laboratory of Coal Chemistry, LP «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan Republic», Karaganda.

- Musabayeva, B.Kh.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Professor of Chemistry department, Semey State University named after Shakarim.
- Nauryzbayev, M.K.** — Doctor of Technical Sciences, Professor of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements department, Director of the Center of Physico-chemical methods of investigation and analysis, Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty.
- Nechipurenko, S.V.** — Candidate of chemical sciences, Senior research associate of Composite Materials Laboratory of the Center of physico-chemical methods of investigation and analysis, Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty.
- Orazzhanova, L.K.** — Candidate of chemical sciences, associate professor of Chemistry department, Semey State University named after Shakarim.
- Ordabayeva, A.T.** — Candidate of chemical sciences, Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan Republic, Karaganda.
- Prokofiev, A.I.** — Doctor of chemical sciences, Professor, g.s.r. of EPR spectroscopy Laboratory, A.N.Nesmeyanov Institute of organoelement compounds RAS, Moscow, Russia.
- Pustolaikina, I.A.** — Associate Professor of Physical and Analytical Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rakhimov, R.R.** — Professor of the Materials Investigation Center, the Chemistry Department, Norfolk State University, USA.
- Rakhymzhanova, N.Zh.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor of Chemical Engineering and Ecology department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shlyapov, R.M.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor of Chemical Engineering and Ecology department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sotchenko, R.K.** — Candidate of chemical sciences, Karaganda State Medical University.
- Tateyeva, A.B.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tokpayev, R.R.** — PhD student, Chair of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements, Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty.
- Tur, A.A.** — PhD student of Physical and Analytical Chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tusipkhan, A.** — PhD student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Uali, A.S.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor of Chemical Engineering and Ecology department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Visurkhanova, Ya.A.** — Graduate student of Physical and Analytical Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Xintai, Su** — Doctor of chemical sciences, Professor, Head of Laboratory, Xinjiang University, Urumqu, China.
- Yashkarova, M.G.** — Professor, Head of Chemistry department, Semey State University named after Shakarim.
- Yefremov, S.A.** — Doctor of Chemistry, Professor of Analytical, Colloid Chemistry and Technology of Rare Elements department, Head of the Laboratory of Composite Materials of the Center of Physico-chemical methods of investigation and analysis, Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty.
- Yergaliyeva, E.M.** — Graduate student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.