

ҚАРАҒАНДЫ  
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
**ХАБАРШЫСЫ**  
**ВЕСТНИК**  
КАРАГАНДИНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

**ХИМИЯ** сериясы  
**№ 1(65)/2012**  
Серия **ХИМИЯ**

Қаңтар–ақпан–наурыз  
1996 жылдан бастап шығады  
Жылына 4 рет шығады

Январь–февраль–март  
Издается с 1996 года  
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП **Қарагандинский государственный университет  
имени 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, проф.;  
З.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;  
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;  
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;  
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;  
А.П.Прокофьев, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, проф. (Россия);  
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);  
Р.Р.Рахимов, профессор (США);  
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук, проф. (Кыргызстан);  
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук, проф. (Россия);  
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук, проф. (Украина);  
Н.У.Алиев, д-р хим. наук, проф.;  
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук, проф.;  
В.П.Мальшев, д-р техн. наук, проф.;  
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук, проф.;  
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук, проф.;  
А.К.Ташенов, д-р хим. наук, проф.;  
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](mailto:vestnick_kargu@ksu.kz). Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редактор *И.Д.Рожнова*  
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](mailto:izd_kargu@mail.ru)

Басуға 26.03.2012 ж. қол қойылды.  
Пішімі 60×84 1/8.  
Офсеттік қағазы.  
Көлемі 7,75 б.т.  
Таралымы 300 дана.  
Бағасы келісім бойынша.  
Тапсырыс № 747.

Подписано в печать 26.03.2012 г.  
Формат 60×84 1/8.  
Бумага офсетная.  
Объем 7,75 п.л. Тираж 300 экз.  
Цена договорная. Заказ № 747.

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

© Карагандинский государственный университет, 2012

Зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан.  
Регистрационное свидетельство № 1131–Ж от 10.03.2000 г.

## МАЗМҰНЫ

### ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Валитов Д.А., Шейко Т.А.</i> Натрий гумат сулы ерітіндісінің құрылымдануына көмірсулардың әсері.....	3
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Валитов Д.А., Сабиева К.У.</i> Тұзбен модифицирленген натрий гуматтың сулы ерітіндісінің құрылымдануы және реологиялық қасиеттері.....	8
<i>Кенжетәева С.О., Әбдіғалимова С.Ш., Кенжетәев Р.Р., Ярославцева Е.Д.</i> N-орынбасылған винилоксиэтиламиндерді тәжірибелік қолданудың жаңа мүмкіндіктері.....	14
<i>Нұркенов О.А., Фазылов С.Д., Төлепбек И.С., Аринова А.Е., Смакова Л.А.</i> Lupinin алкалоидының фосфор туындыларының синтезі мен қасиеттері.....	20

### ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Кобзев Г.И., Ысмайылов Ж.Т., Қазаева А.Н.</i> Пиколиндердің фенил-катионмен радиохимиялық электрофилді әрекеттесу реакциялары (квантты-химиялық зерттеу).....	27
<i>Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Пудов А.М., Қайкенов Д.А., Халенов Ш.А.</i> Құрамы $La_2Me_3Fe_3O_{12}$ (Me — Li, Na, K) ферриттерін алу және оларды рентгенографиялық зерттеу .	35
<i>Әбуляисова Л.К.</i> Қосарлану және молекулалар конформациясы.....	39

### БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Несмеянова Р.М., Ерқасов Р.Ш., Рысқалиева Р.Г., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> 25 °С мырыш нитраты–карбамид–азот қышқылы–су жүйесіндегі ерігіштік.....	44
---	----

### ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Жангереева Г.Ж., Шамбилова Г.К., Мұратбекова А.А.</i> Мұнай өндірісінде процестерді модельдеу схемасы.....	50
<i>Ма Фэн-Юнь, Байкенов М.И., Гудун К.А.</i> Полиароматты көмірсутектердің төрткомпонентті модельді жүйесінің каталитикалық гидрогенизациясы.....	56
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....	61

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Валитов Д.А., Шейко Т.А.</i> О влиянии углеводов на структурирование водных растворов гумата натрия.....	3
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Валитов Д.А., Сабиева К.У.</i> Структурирование и реологические свойства водных растворов гумата натрия, модифицированных солями.....	8
<i>Кенжетәева С.О., Абдығалимова С.Ш., Кенжетәев Р.Р., Ярославцева Е.Д.</i> Новые возможности практического применения N-замещенных винилоксиэтиламинов.....	14
<i>Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Төлепбек И.С., Аринова А.Е., Смакова Л.А.</i> Синтез и свойства фосфорпроизводных алкалоида лупинина.....	20

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Кобзев Г.И., Исмаилов Ж.Т., Қазаева А.Н.</i> Радиохимические электрофильные реакции взаимодействия пиколинов с фенил-катионом (квантовохимическое исследование).....	27
<i>Мустафин Е.С., Қасенов Р.З., Пудов А.М., Қайкенов Д.А., Халенов Ш.А.</i> Синтез и рентгенографическое исследование ферритов состава $La_2Me_3Fe_3O_{12}$ (Me — Li, Na, K).....	35
<i>Абуляисова Л.К.</i> Сопряжение и конформация молекул.....	39

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Несмеянова Р.М., Ерқасов Р.Ш., Рысқалиева Р.Г., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> Растворимость в системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода при 25 °С.....	44
---	----

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Жангереева Г.Ж., Шамбилова Г.К., Мұратбекова А.А.</i> Схема моделирования процессов в нефтепереработке.....	50
<i>Ма Фэн-Юнь, Байкенов М.И., Гудун К.А.</i> Каталитическая гидрогенизация четырехкомпонентной модельной системы полиароматических углеводородов.....	56
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	61

УДК 541.64

А.С.Жолболсынова<sup>1</sup>, Н.С.Саликова<sup>1</sup>, А.Т.Кажмуратова<sup>2</sup>, Д.А.Валитов<sup>1</sup>, Т.А.Шейко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск;  
<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kazhmuratova@mail.ru)

### **О влиянии углеводов на структурирование водных растворов гумата натрия**

Исследовано влияние модифицированных углеводов на структурный процесс водных растворов гуматов натрия. Влияние углеводорода связано с его структурой. Повышение углеводородного состава влияет на липкость перемешанных растворов, понижение структуры и времени строения от прочности гели гумата натрия. Переход измененных углеводов от моносахаридов к дисахаридам усиливается.

*Ключевые слова:* гуминовые вещества, гумат натрия, кинетика студнеобразования, гелеобразование.

Гели или студни различной природы вызывают интерес исследователей вследствие возникновения в структуре каркаса, обуславливающего механические свойства гелей. В последнее время широкое внимание научных кругов привлечено к изучению возможностей применения гелей полимеров природного происхождения как биологически активных добавок, способных найти применение в качестве биостимуляторов роста растений и животных, а также в пищевой и фармацевтической промышленности. К числу важнейших задач медицинской и фармацевтической науки относится изыскание эффективных лекарственных средств на основе природных биологически активных веществ (БАВ). В пользу последних особенно убедительно говорит низкая токсичность и ограниченный спектр побочных явлений, что выгодно отличает их от препаратов микробного и химического синтеза. Актуальным является и тот факт, что источником сырья для производства биопрепаратов могут служить отходы различных производств [1–5].

Такими, в настоящее время активно изучаемыми биополимерами являются гуминовые вещества и их производные. Молекулярное строение гуминовых кислот характеризуется исключительным богатством функциональных групп и фрагментов, благодаря которым они способны к самым разнообразным химическим и биохимическим превращениям, к межмолекулярным взаимодействиям самой различной природы. Широкое применение находят их уникальные свойства каталитической, биологической и сорбционной активности [6–9].

Источники гуминовых кислот многообразны: торф, сапропели, почвы, уголь, в которых они составляют основную часть органической массы. Республика Казахстан обладает значительными запасами малоиспользуемых окисленных углей и углеотходов, одним из направлений переработки которых может стать получение гуминовых кислот и их производных. В Казахстане также имеются неиспользуемые в настоящее время достаточные запасы сапропелей. Поэтому для Республики Казахстан создание биологически активных пищевых, кормовых добавок, лекарственных препаратов, сорбционных материалов на основе собственных дешевых источников сырья является перспективным и актуальным.

Однако применение гуминовых кислот требует всестороннего изучения, поскольку зачастую их применение сопровождается нежелательными эффектами, связанными с низкой механической прочностью и зависимостью эксплуатационных свойств от физико-химических параметров условий при-

менения. Поэтому данная работа направлена на разработку модифицированных гелей гуминовых производных и исследование их реологических характеристик [10, 11].

Известно, что с целью создания материалов с заданными свойствами базовые полимеры смешивают с различными веществами. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные модифицирующие добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 %. Известны многочисленные факторы гелеобразования, среди которых интересным является введение в растворы полимеров некоторых модифицирующих добавок, гелеобразующая способность которых связана с образованием межмолекулярных или химических связей между макромолекулами полимера и молекулами модификатора.

На процесс гелеобразования влияет и сама структура макромолекулы. Студнеобразование зависит и от гибкости полимерной цепи, и от её конформации в растворе. Необходима некоторая упорядоченность в расположении молекул полимера для возникновения вторичных структур [12, 13].

В качестве объекта исследования выбран гуMAT натрия, полученный щелочной экстракцией из бурых углей, содержание кислотных групп до 5 мг-экв/г, зольность 12–15 %.

В работе исследована кинетика студнеобразования через величину вязкости разбавленных растворов и прочностные характеристики возникающих пространственных структур в концентрированных системах гумата натрия при модификации углеводами. В качестве модифицирующих углеводов использованы наиболее широко применяемые и доступные углеводы, различающиеся структурой, сахароза и глюкоза. В работе применили глюкозу с техническими характеристиками согласно ГОСТу 6038–79, массовая доля влаги не более 1 %, массовая доля золы в пересчете на сухое вещество не более 0,05 %. Технические характеристики сахарозы соответствуют ГОСТу 5833–75, массовая доля золы в пересчете на сухое вещество не более 0,010 %.

Установлено, что в большинстве случаев системы полимер-низкомолекулярный компонент несовместимы в широком диапазоне изменения композиции компонентов. Критерием совместимости была выбрана форма кривых вязкость – состав. Изучение условий образования смешанных систем гумата натрия с углеводами согласно общепринятой методике позволило сделать вывод, что между этими величинами наблюдается линейная зависимость, означающая, что системы гуMAT натрия – глюкоза, гуMAT натрия – сахароза образуют однородные структурирующиеся системы до содержания углеводов 0,5 моль/л.

Синтез модифицированных систем осуществляли путем смешения водных растворов гумата натрия с водными растворами сахарозы и глюкозы, содержание последних варьировали от 0,05 моль/л до 0,50 моль/л. Смешение компонентов осуществляли на магнитной мешалке в течение 25–30 мин.

Изучение динамики вязкости во времени позволяет выявить наличие явлений ассоциации и структурирования в разбавленных растворах. Молекулярные свойства анализируемых систем легче всего охарактеризовать по относительной вязкости, ввиду простоты вискозиметрической аппаратуры, вместе с тем обеспечивающей высокую точность метода и хорошую воспроизводимость результатов.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью  $\pm 0,05$  °C. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 минут. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Точность определения вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Время структурирования определяется с момента фиксации температуры (20 °C) до момента застывания, определяемого отсутствием смещения геля под углом 90° в течение 5 с.

Так как установление времени структурирования не определяет механизма процесса структурирования, то исследовались основные реологические свойства модифицированных систем. Известно, что технологическая и экономическая целесообразность использования полимерных студней определяется их прочностью. Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-смещаемой пластинки. Кюветы заполняли горячим исследуемым раствором и сразу же, при помощи специального приспособления, которое позволяло опускать пластинку на фиксированную глубину, помещали ее в середину кюветы. Кюветы с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдерживали при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

Важным условием гелеобразования является достижение определенной, так называемой критической концентрации раствора. На основании предварительных опытов была найдена начальная кон-

центрация водных растворов гумата натрия, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 22–24 %.

Проведенные исследования кинетики вязкости разбавленных и прочности концентрированных водных растворов гумата натрия позволили установить временной интервал нарастания прочности, равный 4 суткам.

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного раствора гумата натрия при варьировании содержания глюкозы от 0,00 моль/л до 0,50 моль/л представлена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

**Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора гумата натрия в зависимости от содержания глюкозы,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$ , при содержании глюкозы, моль/л				
	0,00	0,05	0,15	0,35	0,50
0	1,04	1,05	1,09	1,17	1,22
1	1,06	1,07	1,11	1,19	1,24
2	1,08	1,09	1,13	1,21	1,26
3	1,10	1,11	1,15	1,23	1,28
4	1,12	1,13	1,17	1,25	1,30

Аналогичные исследования кинетических изменений относительной вязкости раствора гумата натрия той же концентрации осуществили в присутствии сахарозы. Экспериментальные данные также получены в течение 4 суток, результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора гумата натрия в зависимости от содержания сахарозы,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Время, сутки	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$ , при содержании сахарозы, моль/л				
	0,00	0,05	0,15	0,35	0,50
0	1,04	1,08	1,20	1,41	1,56
1	1,06	1,09	1,22	1,43	1,58
2	1,08	1,11	1,24	1,45	1,60
3	1,10	1,13	1,26	1,47	1,62
4	1,12	1,16	1,28	1,50	1,64

Отметили, что вязкость разбавленных растворов гумата натрия, модифицированных углеводами, закономерно увеличивается во времени и достигает максимального значения к 4 суткам. Отметили, что усложнение структуры углевода при переходе от глюкозы к сахарозе усложняет ориентацию макромолекул гумата натрия по направлению потока, что связано со стерическим фактором. Так, увеличение содержания глюкозы в объеме 0,5 моль/л приводит к повышению времени структурирования на 4 сутки на 16 %, в то время как аналогичное содержание сахарозы повышает время структурирования за тот же период времени на 46 %.

Известно, что определение времени структурирования может служить мерой упорядочения и прочности трёхмерной сетки студня. Предположили, что при образовании кристаллических зародышей процесс будет происходить с различными скоростями, в зависимости от содержания и строения углеводов. Влияние содержания глюкозы и сахарозы на время структурирования водных растворов гумата натрия определяли при концентрации гумата натрия, позволяющей достоверно регистрировать время структурирования. Предварительными опытами установили, что структурирование гумата натрия зависит от его концентрации. Наиболее воспроизводимые его проявления наблюдаются начиная с концентрации водных растворов, равной 22 %. В этой связи наблюдения за влиянием различных концентраций углеводов разного строения на время структурирования осуществили на 24 %-ных водных растворах соли полимера, превысив нижний предел гелеобразования (табл. 3).

**Зависимость времени структурирования 24 %-ного водного раствора гумата натрия от содержания углеводов,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$**

Концентрация углеводов, моль/л	Время структурирования, $\tau$ , час, в присутствии:	
	глюкозы	сахарозы
0,00	93,0	93,0
0,05	92,6	92,1
0,15	92,0	90,8
0,35	90,8	87,2
0,50	90,0	85,0

Определение времени структурирования показало, что процесс структурообразования идёт тем быстрее, чем выше содержание углеводов в смеси. Увеличение содержания углеводов от 0,05 моль/л до 0,5 моль/л приводит к уменьшению времени структурирования на 0,04–3 % в случае модификации растворов гумата натрия глюкозой и на 1–8,6 % в случае модификации сахарозой.

Влияние модифицирующих добавок углеводов на прочностные характеристики водных систем гумата натрия изучали измерением предельного напряжения сдвига 24 %-ных студней гумата натрия в зависимости от содержания глюкозы и сахарозы для сформированных в течение 4 суток студней (табл. 4).

**Зависимость максимальной прочности 24 %-ных студней гумата натрия от содержания углеводов,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$**

Концентрация углеводов, моль/л	Предельное напряжение сдвига, $P_m$ , кг/м <sup>2</sup> , в присутствии:	
	глюкозы	сахарозы
0,00	519	519
0,05	523	530
0,15	530	554
0,35	549	599
0,50	559	639

Увеличение величин предельного напряжения сдвига гелей гумата натрия в присутствии модифицирующих компонентов, глюкозы и сахарозы свидетельствуют об улучшении реологических характеристик гелей гумата натрия за счет формирования межмолекулярных комплексов между макромолекулами гумата натрия и молекулами углеводов, в основе образования которых лежат, в основном, гидрофильные взаимодействия. Несмотря на пространственные сложности образования трехмерной структуры гелей гумата натрия модификация их сахарозой приводит, тем не менее, к гелям с лучшими реологическими характеристиками в сравнении с гелями, модифицированными пространственно более простой структурой глюкозы.

Таким образом, результаты исследования позволили сделать вывод, что присутствие циклических структур гидрофильных модификаторов позволяет уменьшить время гелеобразования гумата натрия. При этом в водных растворах самого гумата натрия эффект гелеобразования наблюдается при значительно больших концентрациях. В результате реокинетических исследований установили, что усложнение структуры сахара приводит к замедлению потока жидкости вследствие влияния пространственных факторов.

Таким образом, результаты исследований позволили сделать вывод, что присутствие углеводов приводит к уменьшению времени структурирования, увеличению вязкости разбавленных систем, образованию более прочных гелей гумата натрия. Влияние на реологические характеристики водных растворов гумата натрия усиливается с увеличением содержания углевода и усложнением его структуры.

## References

- 1 *Irshak V.I., Varyukhin S.E.* Relaxation properties of polymer gels and concept of physical networks // *Europhys. Conf. Macromolec. Phys.* — Balatonszeplak, 1995.— Sept. 25–29. — P. 69.
- 2 *Katsuyoshi H.* Gelation of natural polymers // *Fiber (J).* — 1993. — Vol. 49. — № 3. — P. 84–93.
- 3 *Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K.* Complexes of water-soluble polymers and hydrogels. — Almaty: Science, 2002. — 220 p.
- 4 *Osada Yoshihito.* Polymer gels // *J. Macromol. Sci.* — 2004. — Vol. 1. — № 44. — P. 87–112.
- 5 *Dreval V.E., Vasil'yev G.B. et. al.* Rheological properties of solutions of anionic and cationic polyelectrolytes mixtures // *Polymer Sci. A.* — 2008. — Vol. 50. — № 7. — P. 1172–1179.
- 6 *Hedges J.I.* Polymerization of humic substances in natural environments. In *Humic substances and their role in the environment* // John Wiley&Sons, Chichester. — New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988. — 45 p.
- 7 *Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L.* Comparative study of sorptive absorption of heavy metals by humic acids from different origins // *Repor. RAS. Ser. Geochem.* — 1995. — Vol. 4. — № 345. — P. 11–14.
- 8 *Lowe L.E.* Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river Delta, British Colombia // *Sci. Total Environ.* — 1992. — Vol. 113. — P. 133.
- 9 *Zhorobekova Sh.Zh., Maltseva G.M.* Mixed-ligand metal complexes with humic acids and hydrazine // *Chemistry of solid fuel.* — 1989. — № 2. — P. 55–57.
- 10 *Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L.* Comparative study of sorptive absorption of heavy metals by humic acids from different origins // *Repor. RAS. Ser. geochem.* — 1995. — Vol. 4. — № 345. — P. 11–14.
- 11 *Smirnova E.A.* Thermodynamics of compatibility and rheological properties of mixtures of synthetic polymers with polysaccharides: Synopsis of the dissertation, 2006. — 145 p.
- 12 *Busk G.C.* The cooperation of polymer-water in gelation // *Food Technic.* — 1984. — Vol. 38. — № 5. — P. 59–62.
- 13 *Yiebke Ch., Piculell.L., Nilsson S.* On the mechanism of gelation of helix forming biopolymers // *Macromol.* — 1994. — Vol. 27. — № 15. — P. 4160–4166.

А.С.Жолболсынова, Н.С.Саликова, А.Т.Қажмұратова, Д.А.Валитов, Т.А.Шейко

### Натрий гумат сулы ерітіндісінің құрылымдануына көмірсулардың әсері

Түрлендірген көмірсутектердің натрий гуматының су ерітінділерінің құрылым үрдісі зерттелген. Көмірсутек ықпалы оның құрылымына байланысты. Көмірсутек құрамының көтерілуі араласқан ерітінділердің жабысқақтығының жоғарлауына әсер етеді, құрылымы және құру уақытың азаюы натрий гуматы гелінің берік болуынан. Түрлендірген көмірсутектердің моносахаридтерден дисахаридтерге ауысуы күшейтіледі.

A.S.Zholbolsynova, N.S.Salikova, A.T.Kazhmuratova, D.A.Valitov, T.A.Sheiko

### Effect of carbohydrates on the structuring of sodium humate aqueous solutions

There were studied the processes of gelation of sodium humate aqueous solutions at the presence of carbohydrates. It is established that the presence of carbohydrates determines their structure. The increase of carbohydrates content results in the increase of dilute solutions viscosity, reducing the structuring time and forming more durable gels of sodium humate. The modifying action of carbohydrates increases in transition from monosaccharides to disaccharides.

А.С.Жолболсынова<sup>1</sup>, Н.С.Саликова<sup>1</sup>, А.Т.Кажмуратова<sup>2</sup>, Д.А.Валитов<sup>1</sup>, К.У.Сабиева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Казахстанский государственный университет им. М.Козыбаева, Петропавловск;  
<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kazhmuratova@mail.ru)

## Структурирование и реологические свойства водных растворов гумата натрия, модифицированных солями

В статье определяется точный состав гумата натрия с помощью модифицирования неорганическими солями по гидродинамике, времени и характеристике по прочности. Повышение содержания соли позволяет построить плоскость на основе полимерметаллической системе, это определилось повышением липкости перемешанных растворов и ускорением концентрированной геледержательной системы гумата натрия. Доказано, что полученная прочность гелей связана с составом смеси и повышением мощности аниона.

*Ключевые слова:* гумат натрия, полимерметаллическая система, гелеобразование, кинетика изменения вязкости.

Полимерметаллические комплексы, образующиеся в результате реакции между функциональными группами макромолекул и ионами металлов, можно охарактеризовать в качестве новых полимерных веществ, обладающих рядом ценных физико-химических свойств и имеющих определённый химический состав и гидродинамические параметры. Всестороннее изучение особенностей реакции образования комплексов полимер–металл, т.е. определение структуры и состава комплексов, раскрытие механизма их образования, а также влияние конформационного состояния макромолекул и природы металлов на процессы формирования комплексов представляет большой теоретический интерес. С практической точки зрения реакции хелатообразования широко применяются в гидрометаллургии для извлечения и концентрирования редких и благородных металлов, для создания полимерных катализаторов, полупроницаемых мембран. Простой способ смешения природных полимеров с растворами модифицирующих компонентов позволяет во многих случаях принципиально изменять эксплуатационные и технологические свойства материалов, снижать их стоимость и, следовательно, является мощным инструментом технологов и материаловедов для создания материалов с заданными характеристиками. Гидрогели, полученные таким способом, обладают уникальными механическими, оптическими и электрическими свойствами, что определяет их различное применение в промышленности, быту, сельском хозяйстве. Многообразие трехмерных фрагментов и соответствующих каркасных структур пленок позволяет регулировать в почвозащитных технологиях возделывания сельскохозяйственных культур процессы растворения, порообразования, газообмена, диффузии, совместимости компонентов; поверхностно-активные свойства и влагоудержание почв [1–5].

Изменение структурообразующей и сорбционной способности основных полимерных компонентов является одной из основных задач в ряде технологических процессов. В настоящее время широко изучаются закономерности и условия стабилизации и структурообразования в водных растворах и дисперсиях различных полимеров. Особенно активно в этой области ведутся исследования для смесей ионсодержащих синтетических и природных полимеров. К ионсодержащим полимерам относятся гуминовые кислоты, представляющие собой продукты окисления углей.

Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой сложную смесь высокомолекулярных полифункциональных соединений алициклической, гидроароматической, ароматической и гетероциклической природы. Несмотря на то, что ГК — это смесь органических веществ нерегулярной структуры, их макромолекулам присущ ряд внутренних закономерностей. Гуминовые кислоты относят к классу полиоксиполикарбоновых кислот, которые являются природными полиэлектролитами. В общем виде брутто-формула ГК:  $C_xH_yN_zO_pS_qM_r + (Al_2O_3)_l(SiO_2)_m(H_2O)_n$ , где М — ионы металлов. Константы ионизации различных кислотных групп ГК изменяются в пределах от  $2,6 \cdot 10^{-5}$  до  $1,0 \cdot 10^{-7}$  ( $pK_a \sim 4,2-7,0$ ). Константа ионизации фенольных групп колеблется в пределах 8–10 [6].

В состав макромолекул ГК могут входить различные гидрофильные функциональные группы, прежде всего карбоксильные, гидроксильные, хинонные, аминокгруппы. Благодаря большому разнообразию функциональных групп гуминовые кислоты проявляют свойства коллоидных веществ, обладают поверхностно-активными и электроповерхностными свойствами, относятся к самоорганизую-



щимся анионным полифункциональным полиэлектролитам. Полифункциональность гуминовых кислот определяет способность их вступать в реакции ионного обмена, переноса электрона (окислительно-восстановительные реакции) и комплексообразования. Кроме того, гуминовые кислоты (ГК) участвуют в донорно-акцепторных, гидрофобных и сорбционных взаимодействиях. Это означает, что ГК могут связывать практически все виды экотоксикантов, включая ионы переходных металлов, радионуклиды, нефтяные и хлорированные углеводороды, пестициды, нитроароматические соединения и т.д. [7–9].

Высокий научный и практический интерес представляют также исследования смесей водных растворов гумата натрия с различными неорганическими солями, образующие в процессе структурообразования гидрогелевые структуры, по реологическим характеристикам отличающиеся от исходного полимера. Уже известно, что гуматы в смеси с полимерами могут проявлять самый разнообразный синергетический эффект по различным видам активности. Так, известны различные смеси гуминовых кислот, которые применяются в медицине, животноводстве, птицеводстве и технических отраслях (цементной, керамической, нефтедобывающей промышленности и т.д.). Известен ряд фармацевтических препаратов и кремов с добавкой гуматов, биологическая активность которых также связана, прежде всего, с проявлением ценных свойств гуматов. Действием гуминовых гелевых веществ обусловлены многие природные процессы [10–12].

В настоящее время в Республике Казахстан внедряются ресурсосберегающие, почвозащитные технологии возделывания сельскохозяйственных культур, поэтому перспективы по использованию в них гуминовых водорастворимых полиэлектролитных комплексов, обладающих повышенными структурообразующими, ростостимулирующими, удобряющими и другими свойствами, очень велики. Для Республики Казахстан перспективность таких исследований определяется также большими ресурсами малоиспользуемых и окисленных углей, являющихся отходами угледобычи и дешевой доступной базой для получения гуминовых кислот — этого уникального по свойствам и широкому практическому применению природного полимера. Создание нового поколения нетоксичной и эффективной гуминовой продукции путем модификации местных гуминовых кислот доступными, недорогими компонентами, типа неорганических солей, имеет актуальное научное и практическое значение для региона и республики в целом. Одновременно решается проблема утилизации экологически опасных отходов угледобычи регионов РК.

Однако применение гуминовых кислот требует всестороннего изучения, поскольку зачастую их применение сопровождается нежелательными эффектами, связанными с низкой механической прочностью и зависимостью эксплуатационных свойств от физико-химических параметров условий применения [13–16]. Поэтому данная работа направлена на разработку модифицированных гелей гуминовых производных и исследование их реологических характеристик.

В качестве объекта исследования выбрали гумат натрия, полученный из бурых углей. Элементный анализ гуминовых кислот проводили, согласно известной методике [17]. Нативный гумат натрия получали из аналитической пробы бурого угля однократной экстракцией раствором NaOH при температуре 20 °С. Затем из «сырого» экстракта получали нерастворимые в воде гуминовые кислоты осаждением раствором HCl, который добавляли при постоянном перемешивании до pH 1–2. Выпавший осадок ГК отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Промытые ГК сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 80 °С. Растворы гумата натрия для исследований получали растворением сухих ГК в 0,1 н. растворе NaOH. Средняя молекулярная масса полученных таким способом образцов гуматов натрия составляет примерно 20000, содержание кислотных групп — до 5 мг-экв/г, зольность — 12–15 %.

Известно, что с целью создания материалов с заданными свойствами базовые полимеры смешивают с различными веществами. Как правило, современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные модифицирующие добавки. Содержание добавок в полимерной композиции может изменяться в очень широких пределах. В зависимости от поставленной задачи, вида добавки и природы полимера оно может составлять от долей процента до 95 %. Известны многочисленные факторы гелеобразования, среди которых не менее интересным является введение в растворы полимеров некоторых модифицирующих добавок, гелеобразующая способность которых связана с образованием межмолекулярных или химических связей между макромолекулами полимера и молекулами модификатора.

Установлено, что в большинстве случаев системы полимер–низкомолекулярный компонент несовместимы в широком диапазоне изменения композиции компонентов. Критерием совместимости была выбрана форма кривых вязкость–состав. Изучение условий образования смешанных систем гумата натрия с углеводами согласно общепринятой методике позволило сделать вывод, что между этими величинами наблюдается линейная зависимость, означающая, что системы гумат натрия–неорганические соли образуют однородные структурирующиеся системы до содержания солей 0,5 моль/л.

Синтез модифицированных систем осуществляли путем смешения водных растворов гумата натрия с водными растворами неорганических солей — хлоридом натрия, сульфатом натрия, фосфатом натрия, содержание последних варьировали от 0,05 моль/л до 0,50 моль/л. Смешение компонентов осуществляли при температуре 20 °С на магнитной мешалке в течение 25–30 мин. Во всех случаях образуются гомогенные устойчивые смеси, не расслаивающиеся и со временем структурирующиеся с образованием студней. Высокая устойчивость их к расслаиванию обусловлена действием межмолекулярных сил и образованием связей кулоновской природы, а также водородных связей между функциональными группами гумата натрия и анионами солей.

В работе исследовали кинетику студнеобразования через величину вязкости разбавленных растворов и прочностные характеристики возникающих пространственных структур в концентрированных системах гумата натрия при модификации неорганическими солями. Несмотря на то, что существуют различные подходы к проведению экспериментов и интерпретации результатов измерений вязкости смесей для оценки комплексообразования в смесях растворов полимеров во многих работах используется вискозиметрический тест, поскольку он наиболее прост в экспериментальном плане и дает достоверные воспроизводимые результаты.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью  $\pm 0,05$  °С. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 минут. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Точность определения относительной вязкости составила 1 % относительной ошибки.

За временной критерий структурирования (время гелеобразования) принимали время выдержки пробы, характеризующее потерю текучести. Время структурирования определяли известным способом, регистрируя время с момента фиксации температуры (20 °С) до момента застывания, определяемого отсутствием смещения геля под углом 90° в течение 5 сек. Для его измерения образец помещается в стакан таким образом, чтобы высота слоя не превышала 5 см, охлаждается с заданной скоростью до 20 °С, помещается в термостат. Через определенные интервалы времени система анализируется (при уточнении показателя интервал времени приближен к установленному в первоначальном опыте), уточнение времени гелеобразования осуществляли не менее 7–8 раз.

Реологические свойства модифицированных систем изучали как по гидродинамическим свойствам, так и по прочностным характеристикам. Предельное напряжение сдвига определяли методом тангенциально-смещаемой пластинки. Кюветы заполняли горячим исследуемым раствором и сразу же, при помощи специального приспособления, которое позволяло опускать пластинку на фиксированную глубину, помещали ее в середину кюветы. Кюветы с пластинкой помещали в эксикатор с водой и выдерживали при соответствующей температуре опыта в течение заданного промежутка времени. Предельное напряжение сдвига вычисляли как среднее из шести измерений.

Важным условием гелеобразования является достижение определенной, так называемой критической концентрации раствора. На основании предварительных опытов была найдена начальная концентрация водных растворов гумата натрия, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 22–24 %.

Проведенные исследования кинетики вязкости разбавленных и прочности концентрированных водных растворов гумата натрия позволили установить временной интервал нарастания прочности, равный 4 суткам.

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного раствора гумата натрия при варьировании содержания хлорида натрия от 0,00 моль/л до 0,50 моль/л представлена в таблицах 1–3.

Аналогичные исследования кинетических изменений относительной вязкости раствора гумата натрия той же концентрации осуществили в присутствии сульфата натрия и фосфата натрия. Экспериментальные данные также получены в течение 4 суток, результаты эксперимента представлены в таблицах 2, 3.

Таблица 1

**Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора гумата натрия  
в зависимости от содержания хлорида натрия,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Концентрация соли, моль/л	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$ , в течение времени, $t$ , сутки				
	0	1	2	3	4
0,00	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12
0,05	1,05	1,07	1,10	1,12	1,13
0,05	1,08	1,10	1,13	1,15	1,17
0,35	1,12	1,14	1,17	1,20	1,23
0,50	1,17	1,19	1,22	1,26	1,27

Таблица 2

**Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора гумата натрия  
в зависимости от содержания сульфата натрия,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Концентрация соли, моль/л	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$ , в течение времени, $t$ , сутки				
	0	1	2	3	4
0,00	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12
0,05	1,09	1,11	1,12	1,13	1,15
0,05	1,16	1,18	1,20	1,22	1,23
0,35	1,32	1,33	1,34	1,37	1,39
0,50	1,44	1,47	1,49	1,51	1,52

Таблица 3

**Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ного водного раствора гумата натрия  
в зависимости от содержания фосфата натрия,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Концентрация соли, моль/л	Относительная вязкость, $\eta_{\text{отн}}$ , в течение времени, $t$ , сутки				
	0	1	2	3	4
0,00	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12
0,05	1,10	1,12	1,13	1,15	1,17
0,05	1,19	1,20	1,21	1,24	1,25
0,35	1,38	1,39	1,42	1,44	1,45
0,50	1,51	1,52	1,55	1,58	1,59

Отметили, что вязкость разбавленных растворов гумата натрия, модифицированных неорганическими солями, закономерно увеличивается во времени и достигает максимального значения к 4 суткам. Повышение заряда аниона при переходе от хлорида через сульфат-ион к фосфат-иону способствует структурированию образованных систем и формированию пространственных структур, замедляющих гидродинамическое течение водных растворов гумата натрия. Так, увеличение содержания хлорида натрия в объеме 0,5 моль/л приводит к повышению времени структурирования на 4 сутки на 13,3 %, в то время как аналогичное содержание сульфата натрия повышает время структурирования за тот же период времени на 35,7 %, фосфата натрия — на 42 %.

Влияние содержания концентраций неорганических солей на процесс структурирования водных растворов гумата натрия определяли при концентрации гумата натрия, позволяющей достоверно регистрировать время структурирования. Предварительными опытами установили, что структурирование гумата натрия зависит от его концентрации. Наиболее воспроизводимые его проявления наблюдаются начиная с концентрации водных растворов, равной 22 %. В этой связи наблюдения за влиянием различных концентраций углеводов разного строения на время структурирования осуществили на 24 %-ных водных растворах соли полимера, превысив нижний предел гелеобразования (табл. 4–6).

Предположения, что при образовании кристаллических зародышей процесс будет происходить с различными скоростями, в зависимости от содержания и заряда аниона, подтверждены полученными экспериментальными данными. Определение времени структурирования показало, что процесс гелеобразования идёт тем быстрее, чем выше содержание неорганических солей в смеси. Увеличение содержания солей от 0,05 моль/л до 0,5 моль/л приводит к уменьшению времени структурирования на

2–19 % в случае модификации растворов гумата натрия однозарядными анионами, на 3,2–28 % — в случае модификации двухзарядными анионами, 4,3–33 % — в случае модификации трехзарядовыми анионами. Таким образом, присутствие в водных растворах гумата натрия анионов неорганических солей приводит к ускорению процесса формирования пространственных структур за счет сшивания полимерных цепей гумата натрия анионами. Сшивающий эффект усиливается с увеличением заряда аниона, что может быть объяснено различным сродством аниона к растворителю, приводящее к различной степени дополнительной агрегации образующегося полимерметаллического комплекса [18].

Т а б л и ц а 4

**Зависимость времени структурирования и прочности 24 %-ных водных растворов гумата натрия от содержания хлорида натрия,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Концентрация соли, моль/л	Время структурирования, $\tau$ , час	Предельное напряжение сдвига, $P_m$ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$
0,00	93	519
0,05	91	524
0,15	87	530
0,35	80	541
0,50	75	555

Т а б л и ц а 5

**Зависимость времени структурирования и прочности 24 %-ных водных растворов гумата натрия от содержания сульфата натрия,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Концентрация соли, моль/л	Время структурирования, $\tau$ , час	Предельное напряжение сдвига, $P_m$ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$
0,00	93	519
0,05	90	527
0,15	85	542
0,35	75	574
0,50	67	597

Т а б л и ц а 6

**Зависимость времени структурирования и прочности 24 %-ных водных растворов гумата натрия от содержания фосфата натрия,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Концентрация соли, моль/л	Время структурирования, $\tau$ , час	Предельное напряжение сдвига, $P_m$ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$
0,00	93	519
0,05	89	542
0,15	83	568
0,35	71	613
0,50	62	650

Влияние модифицирующих добавок неорганических солей на прочностные характеристики водных систем гумата натрия изучали измерением предельного напряжения сдвига 24 %-ных студней гумата натрия в зависимости от содержания анионов для сформированных в течение 4 суток студней (табл. 4–6). Результаты показывают, что увеличение прочности гелей гумата натрия в присутствии модифицирующих компонентов, анионов разного заряда свидетельствуют об улучшении их реологических характеристик за счет стабилизации полимерной сетки геля гумата натрия в результате формирования полимерметаллического комплекса. С увеличением заряда аниона происходит увеличение предельного напряжения сдвига, что может быть связано с увеличением осмотического давления внутри макромолекулярной сетки при увеличении заряда аниона при переходе от хлорид-иона к фосфат-иону.

Таким образом, в результате реокинетических исследований установлено, что присутствие неорганических солей приводит к замедлению потока жидкости, уменьшению времени структурирования и повышению прочности гелей гумата натрия вследствие формирования ассоциатов полимерметал-

лических комплексов гумата натрия с анионами неорганических солей. Структурирующий эффект усиливается с увеличением содержания неорганических солей и повышением заряда аниона.

### References

- 1 Busk G.C. The cooperation of polymer-water in gelation // Food Technic. — 1984. — Vol. 38. — № 5. — P. 59–62.
- 2 Yiebke Ch., Piculell L., Nilsson S. On the mechanism of gelation of helix forming biopolymers // Macromol. — 1994. — Vol. 27. — P. 4160–4166.
- 3 Irshak V.I., Varyukhin S.E. Relaxation properties of polymer gels and concept of physical networks // Europhys. Conf. Macromolec. Phys., Balatonszeplak, 1995, 25–29 Sept. — P. 69.
- 4 Katsuyoshi H. Gelation natural polymers // Fiber (J). — 1993. — Vol. 49. — № 3. — P. 84–93.
- 5 Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K. Complexes of water-soluble polymers and hydrogels. — Almaty: Gylym, 2002. — 220 p.
- 6 Orlov D.S. Humic substances in the biosphere // Soros educational magazine. — 1997. — № 2. — P. 56–63.
- 7 Vidali R., Remoundaki E., Tsezos M. An experimental and modeling study of humic acid concentration effect on H<sup>+</sup> binding: Application of the NICA–Donnan model // Journal of Colloid and Interface Science. — 2009. — Vol. 339. — P. 330–335.
- 8 Hedges J.I. Polymerization of humic substances in natural environments. Humic substances and their role in the environment // John Wiley & Sons, Chichester. — New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988. — 45 p.
- 9 Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L. Comparative study of sorptive absorption of heavy metals by humic acids from different origins // Reports RAS. Ser. geochem. — 1995. — Vol. 4. — № 345. — P. 11–14.
- 10 Pranzas P.K., Willumeit R. et al. Characterisation of structure and aggregation processes of aquatic humic substances using small-angle scattering and X-ray microscopy // Anal. Bioanal. Chem. — 2003. — Vol. 376. — P. 618–625.
- 11 Ghosh K., Schnitzer M. Macromolecular Structures of Humic Substances // Soil Sci. — 1980. — Vol. 129. — P. 266–276.
- 12 Lowe L.E. Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river // Delta, British Columbia. Sci. Total Environ. — 1992. — Vol. 113. — P. 133.
- 13 Zhorobekova Sh.Zh., Malceva G.M. Mixed-ligand metal complexes with humic acids and hydrazine // Chemistry of solid fuel. — 1989. — Vol. 2. — P. 55–57.
- 14 Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Savrova A.L. Comparative study of sorptive absorption of heavy metals by humic acids from different origins // Reports RAS. Ser. geochem. — 1995. — Vol. 4. — № 345. — P. 11–14.
- 15 Zhorobekova Sh.Zh., Malceva G.M. The conformation variability of humic acids // Chemistry of solid fuel. — 1987. — Vol. 3. — P. 34–37.
- 16 Hilko S.L. Adsorption and rheological characteristics of salts of humic acids on the border section of the liquid-gas // Colloid journal. — 2010. — Vol. 72. — № 6. — P. 12–15.
- 17 Taic E.M., Andreyeva I.A. Methods of analysis and testing of coal. — M.: Nedra, 1983. — 304 p.
- 18 Bekturov E.A., Bakauova Z.H. Water-soluble synthetic polymers in aqueous solutions. — Alma-Ata, 1981. — 247 p.

А.С.Жолболсынова, Н.С.Саликова, А.Т.Қажмұратова, Д.А.Валитов, К.У.Сабиева

### Тұзбен модифицирленген натрий гуматтың сулы ерітіндісінің құрылымдануы және реологиялық қасиеттері

Мақалада гидродинамика, уақытылы және берік сипаттамалары бойынша бейорганикалық тұздармен түрлену арқылы гумат натрийдің сулы жүйесінің нақты құрамы анықталады. Тұз құрамының көбеюі полимерметалды жүйе негізінде кеңістікті құруға ықпал етеді, бұл аралас ертінділерінің жабысқақтығының салыстырмалы көбеюі және натрий гуматының концентрленген гельқұрамды жүйесінің үрдісін тездетуі ретінде анықталған. Алынған гельдердің беріктігі қоспаның құрамына және анион қуатының жоғарылығының көбеюіне байланысты дәлелденген.

A.S.Zholbolsynova, N.S.Salikova, A.T.Kazhmuratova, D.A.Valitov, K.U.Sabieva

### Structuring and rheological properties of sodium humate aqueous solutions modified by salts

Rheological properties of sodium humate aqueous systems modified by inorganic salts such as hydrodynamic, provisional and solidity characteristics are studied in the article. It is determined that the increase of salts content leads to the forming of spatial structures on the basis of polymer-metal complexes, increasing relative viscosity of diluted solutions and speeding up the process of gel formation of sodium humate concentrated systems. It is proved that solidity of the obtained gels depends on the composition of mixture and increases with rising of the charge of an anion.

С.О.Кенжетаева<sup>1</sup>, С.Ш.Абдыгалимова<sup>2</sup>, Р.Р.Кенжетаев<sup>3</sup>, Е.Д.Ярославцева<sup>4</sup><sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);<sup>2</sup>ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», Караганда (E-mail: hmi2009@mail.ru);<sup>3</sup>Карагандинский университет «Болашак»;<sup>4</sup>Медицинский колледж при Карагандинском государственном медицинском университете

## Новые возможности практического применения N-замещенных винилоксиэтиламинов

Алкилированием винилоксиэтиламина различными алкилгалогенидами в различных соотношениях синтезированы новые N-замещенные производные. Исследована возможность использования синтезированных соединений в качестве реагентов для экстракционного извлечения благородных металлов. Установлено, что полученные соединения относятся к типу нейтральных экстрагентов, как вещества с высокой электронодонорной способностью. Для оптимизации условий экстракции благородных металлов третичными аминами исследовано влияние изменения концентрации аминов в разбавителях и соотношения органической и водной фаз на степень перехода металла в органическую фазу.

*Ключевые слова:* N-замещенные винилоксиэтиламины, экстракция, синтез аминов, экстракционное извлечение золота и серебра.

Экстракция аминами привлекает большое внимание исследователей. Интерес к этим экстрагентам объясняется широкими возможностями их применения для извлечения и очистки солей металлов и кислот.

Для извлечения благородных металлов экстракционным способом применяют различные органические основания [1–3]. Причем разработаны экономически эффективные технологические схемы извлечения многих редких и радиоактивных элементов, основанные на экстракции аминами и четвертичными аммониевыми основаниями.

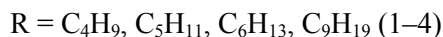
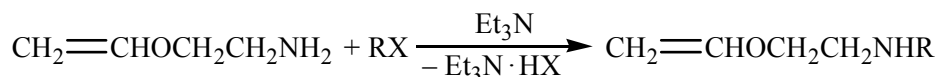
Основной причиной появления за последние годы большого числа исследований по экстракции аминами, по-видимому, являются как известные ранее представления в области теории экстракции, так и возможность синтеза аминов различного строения, связанная с доступностью многих реагентов.

Для экстракционного извлечения золота и серебра рекомендованы именно такие амины, из-за преимуществ перед четвертичными аммониевыми основаниями вследствие меньшей склонности к эмульгированию и более доступной цены. Поэтому поиск новых производных данного ряда соединений, имеющих в своей структуре группы, повышающие их основность, является актуальной задачей, позволяющей расширить ассортимент веществ, обладающих экстракционной способностью.

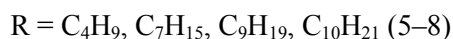
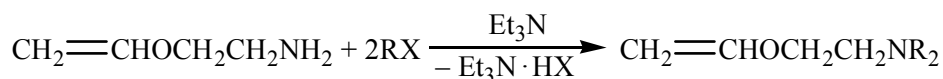
Одним из доступных аминов местного региона является винилоксиэтиламин, широко используемый исследователями как в синтетических целях в качестве субстрата для получения различных функционально замещенных производных, так и в качестве мономера, сомономера в реакциях полимеризации [4].

Нами в качестве алкилирующих реагентов выбраны следующие алкилгалогениды: бутилбромид, амилбромид, гексилбромид, гептилбромид, нонилбромид и децилбромид. Реакции алкилирования аминов хорошо протекают в присутствии акцепторов галогеноводорода, поэтому в качестве акцептора галогеноводорода выбран триэтиламин.

Реакцию осуществляли путем постепенного добавления алкилгалогенида к смеси исходного амина и триэтиламина в среде растворителя. Для синтеза вторичных аминов с винилокси группой в реакцию были взяты эквимолекулярные количества исходных веществ:



Для синтеза третичных аминов с винилокси группой в реакцию был введен двукратный избыток алкилгалогенида:



Т а б л и ц а

## Физико-химические константы синтезированных аминов

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	$n_{20}^D$	$d_{20}^4$	Выход, %
БВОЭА	189–190	1,4752	0,8892	78
АВОЭА	206–207	1,4856	0,9233	72
ГВОЭА	115–116/18	1,4960	0,9880	70
НВОЭА	124–125/20	1,5120	0,9890	73
ДБВОЭА	140–142/15	1,4890	0,9990	74
ДГВОЭА	151–152/15	1,4830	1,1130	69
ДНВОЭА	165–166/15	1,4925	1,0865	65
ДДВОЭА	210–212/12	1,5330	–	67

Структуры синтезированных соединений были доказаны с помощью ИК-спектроскопии.

Для определения соответствия синтезированных оснований требованиям, предъявляемым к экстрагентам, нами была изучена их растворимость в воде, в растворах минеральных кислот, щелочей и органических разбавителей. Установлено, что полученные нами соединения практически не растворимы в воде и растворах минеральных кислот и щелочей и хорошо растворяются в органических разбавителях (керосин, тетрадекан).

Исследовано экстракционное извлечение золота и серебра из модельных растворов. Использование для экстракции благородных металлов растворами органической смеси на основе синтезированных алкоксиалкиламинов в керосине оказалось затруднительным, так как наблюдалось расслаивание органической фазы с появлением взвесей и выпадением осадков. Данное явление связано, вероятно, с тем, что образуются соли аминов, имеющие ограниченную растворимость в углеводородных разбавителях. Для устранения указанных негативных явлений в органическую фазу обычно вводят модификаторы из числа нейтральных кислород- или фосфорсодержащих реагентов [5, 6]. Чтобы можно было сравнить экстракцию благородных металлов различными алкоксиалкиламинами, экстракция проводилась в условиях, максимально предотвращающих образование эмульсии.

Водная фаза представляла раствор цианистого комплекса золота или серебра в насыщенном растворе сульфата натрия. Раствор подщелачивался до рН = 8–9.

Органическая фаза представляла 0,03 моляльный раствор амина в растворителе, состоящем из 30 % децилового спирта и на 70 % из тетрадекана. Растворитель совершенно инертен по отношению к цианистым комплексам благородных металлов в слабощелочных водных растворах.

Экстракцию вели в делительной воронке при отношении объемов водной и органической фаз 2:1. После 15-минутного перемешивания фаз путем встряхивания воронки достигалось равновесие распределяемого металла между фазами. Отстоявшуюся водную фазу отделяли от органической и в воронку заливали следующую порцию исходного раствора. Это повторяли до тех пор, пока извлечение металла в органическую фазу не прекращалось. Результаты экстракции золота представлены на рисунках 1 и 2.

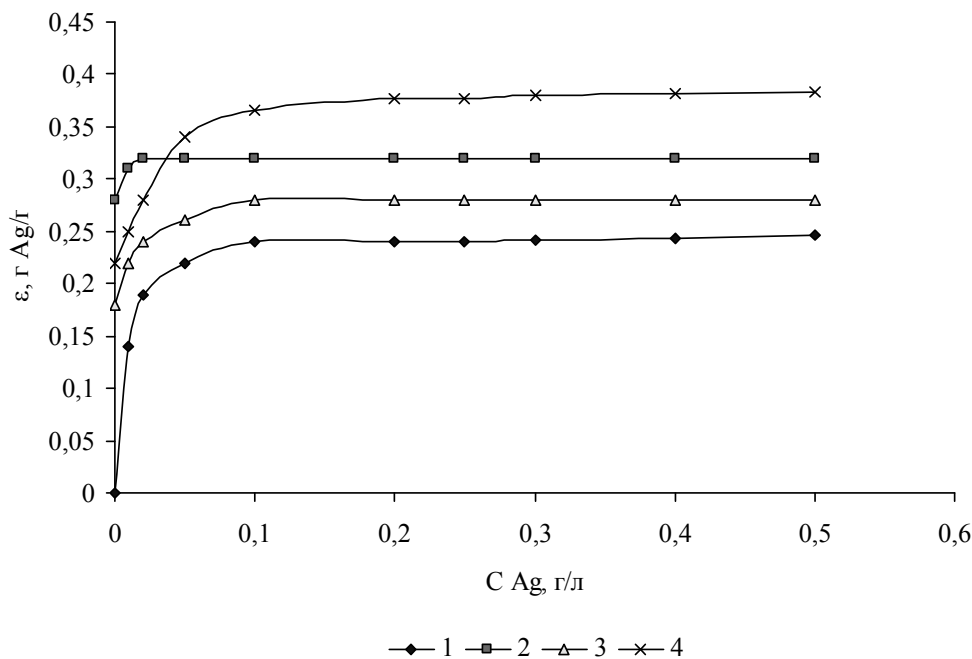
Изменение концентрации золота в органической фазе в зависимости от равновесной концентрации золота в рафинате происходит практически при концентрации золота в рафинате ниже 0,1 г/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации золота не приводит к повышению концентрации золота в экстракте, так как емкость алкоксиалкиламинов достигла величины, близкой к максимальной для данных условий.

Но общей емкости амина еще недостаточно, чтобы произвести выбор наиболее эффективного экстрагента, так как в условиях экстракции существенную роль играет его выходная характеристика.

Наилучшими выходными характеристиками обладают основания, где радикал равен С<sub>7</sub>.

Проведенные лабораторные исследования показали, что синтезированные алкоксиалкиламины способны экстрагировать благородные металлы из цианистых растворов, а некоторые из них можно рассматривать как перспективные экстрагенты.

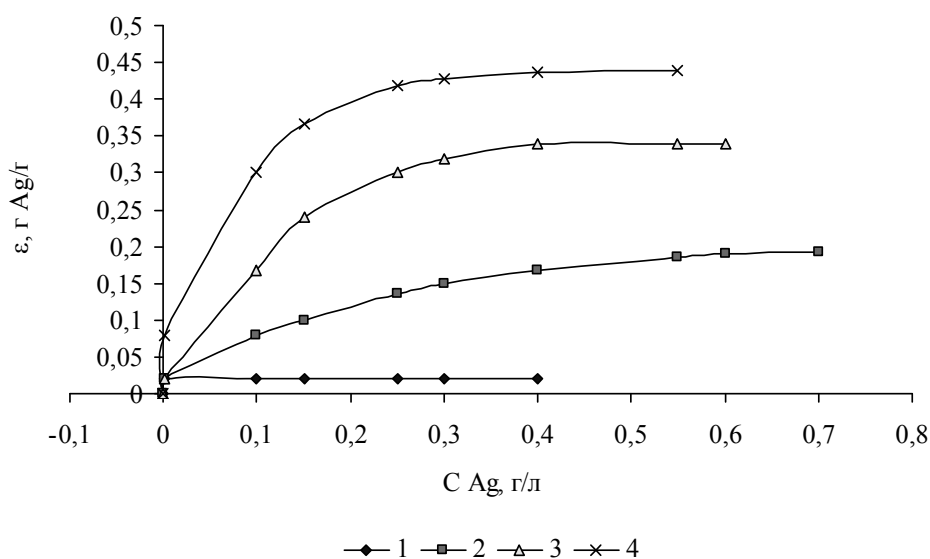
На рисунке 1 приведены изотермы экстракции серебра вторичными аминами, из которого видно, что наилучшей экстракционной способностью обладает гексилвинилоксиэтиламин (ГВОЭА).



1 — НВОЭА; 2 — БВОЭА; 3 — АВОЭА; 4 — ГВОЭА

Рисунок 1. Изотермы экстракции серебра вторичными аминами

Сравнительное изучение экстракционной способности синтезированных третичных аминов на основе винилоксиэтиламина показало, что дидеилвинилоксиэтиламин (ДДВОЭА) не проявляет экстракционных свойств, что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями и в дальнейшем мы его не рассматривали как экстрагент для извлечения благородных металлов. Остальные три амина (ДБВОЭА; ДНВОЭА; ДГВОЭА) проявляют экстракционные свойства, но наилучшим оказался дигептилвинилоксиэтиламин. Изотермы экстракции серебра третичными аминами представлены на рисунке 2.



1 — ДДВОЭА; 2 — ДБВОЭА; 3 — ДНВОЭА; 4 — ДГВОЭА

Рисунок 2. Изотермы экстракции серебра третичными аминами



Установлено, что полученный амин экстрагирует благородные металлы примерно так же, как триоктиламин (рис. 3).

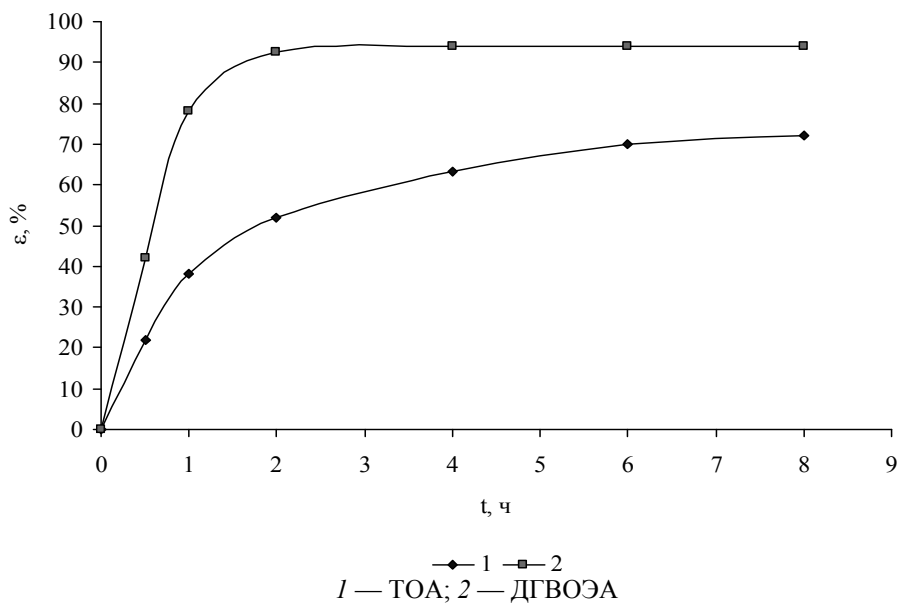


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения серебра при экстракции аминами

Для оптимизации условий экстракции благородных металлов третичными аминами исследовано влияние изменения концентрации аминов в разбавителях и соотношения органической и водной фаз на степень перехода металла в органическую фазу.

Экстракционные свойства аминов сильно зависят от типа применяемого разбавителя [7]. Применение углеводородных растворителей при работе с аминами и их солями осложнено ограничениями по взаимной растворимости образующихся сольватов в органической фазе и углеводородных растворителях. Стабилизация органической фазы достигается путем подбора некоторых веществ, вводимых в виде третьего компонента. Действие третьего компонента, улучшающего растворимость, получившее название сольбулизации, очень важно для понимания процесса экстракции. Поэтому нами было изучено влияние других разбавителей, таких как толуол и *o*-ксилол (рис. 4). Выбор данных разбавителей был обусловлен их электронным строением.

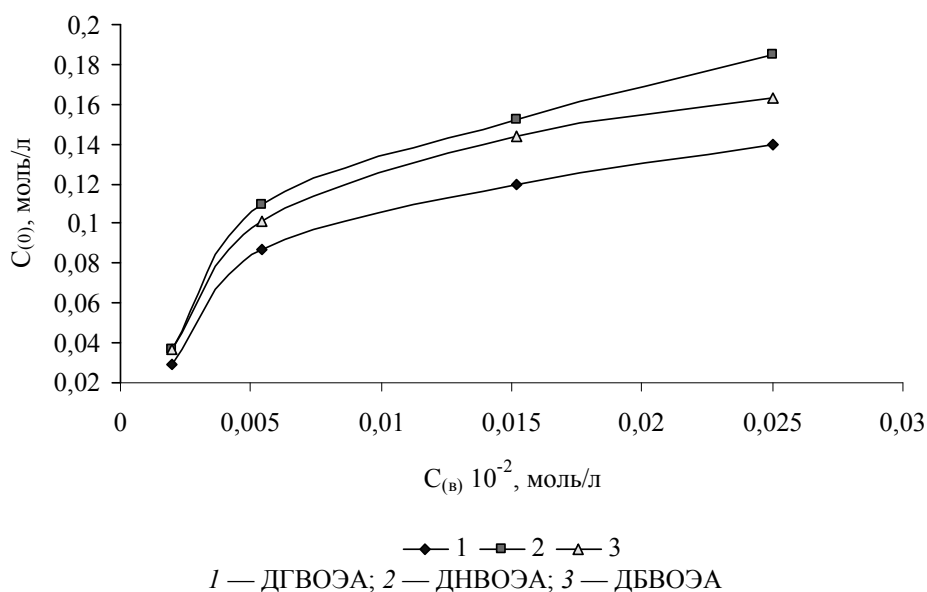


Рисунок 4. Изотермы экстракции серебра 30 %-ными аминами в толуоле

Изученные физико-химические свойства аминов, необходимые для применения в процессах экстракции, позволяют рекомендовать их для извлечения серебра и золота из цианистых растворов. Исследуемые реагенты оказались устойчивы к гидролизу в растворах 1 моль/л минеральных кислот и щелочей. С учетом хорошей растворимости реагентов в керосине и минимальных значений уноса определен наиболее оптимальный реагент для экстракции, эффективно извлекающий ионы металлов; степень однократного извлечения при оптимальных рН составила 96–99 %.

#### Экспериментальная часть

##### Синтез N-бутилвинилоксиэтиламина (1)

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, вносят 0,1 моль (8,7 г) винилоксиэтиламина, 50 мл абсолютного бензола, 0,1 моль (10,1 г) свежеперегнанного триэтиламина и при энергичном перемешивании добавляют по каплям 0,1 моль (13,7 г) бромистого бутила, поддерживая температуру 15–20 °С. Наблюдается экзотермический эффект и выпадение соли триэтиламина. Наблюдая протекание процесса по тонкослойной хроматографии, реакционную массу перемешивают еще час с небольшим. Затем отфильтровывают выпавшую соль, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Получают 10,3 г (выход 78 %) продукта с температурой кипения 189–190 °С.

Аналогично были получены другие вторичные амины (2–4).

##### Синтез N,N-дибутилвинилоксиэтиламина (5)

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, вносят 0,1 моль (8,7 г) винилоксиэтиламина, 50 мл абсолютного бензола, 0,2 моль (20,2 г) свежеперегнанного триэтиламина и при энергичном перемешивании добавляют по каплям 0,2 моль (26,9 г) бромистого бутила, поддерживая температуру 15–20 °С. Наблюдается экзотермический эффект и выпадение соли триэтиламина. Наблюдая протекание процесса по тонкослойной хроматографии, реакционную массу перемешивают еще час с небольшим. Затем отфильтровывают выпавшую соль, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Получают 14,5 г (выход 74 %) продукта с температурой кипения 140–142 °С/15 мм рт. ст.

Аналогично были получены другие третичные амины (6–8).

#### References

- 1 Schmidt B.C. Extraction by amines. — М.: Atompress, 1970. — 312 p.
- 2 Radushev A.V., Batuyeva T.D., Gusev V.Y. Physico-chemical properties of N',N'-dialkylhydrazides of 2-ethylhexanoic acid // J. Gen. Chem. — 2006. — Vol. 76. — № 8. — P. 1246–1249.
- 3 Abdygalimova S.S., Tokmurzin K.Kh. et al. Synthesis of new organic extragents for rhenium extraction // Proceedings of 1st International Russian-Kazakhstan Conference on Chemistry and Chemical Engineering. — Tomsk, April, 26–29, 2011. — P. 301–303.
- 4 Zhubanov B.A., Shaikhutdinov E.M., Osadchaya E.F. Vinyl Esters in Radical Polymerization. — Alma-Ata: Science, 1985. — 160 p.
- 5 Zhukova N.G., Sokolskaya L.I. et al. Anionic-exchange extragents with controlled selectivity // Non-ferrous metals. — 1991. — № 3. — P. 47–48.
- 6 Kenzhetaeva S.O., Abdygalimova S.S. et al. Synthesis and investigation of the extraction properties of some organic reagents // Bulletin of the University of Karaganda. Chemistry series. — 2011. — № 2. — P. 61–64.
- 7 Frolov Yu.G., Sergievskiy V.V. Influence of diluent on extraction equilibrium // Chemistry of extraction processes. — 1972. — P. 97–101.

С.О.Кенжетаева, С.Ш.Абдығалимова, Р.Р.Кенжетаев, Е.Д.Ярославцева

### **N-орынбасылған винилоксиэтиламиндерді тәжірибелік қолданудың жаңа мүмкіндіктері**

Винилоксиэтиламинді әр түрлі алкилгалогенидтермен әр түрлі қатынаста алкилдеу арқылы оның жаңа N-орынбасылған туындылары синтезделді. Синтезделген қосылыстарды асыл металдарды экстракциялық бөліп алу үшін қолданылатын реагенттер ретінде пайдалану мүмкіндігі зерттелді. Алынған қосылыстар жоғары электрондонорлы қасиетке ие бейтарап экстрагенттерге жататыны анықталды. Асыл металдарды үшіншілік аминдермен экстракциялау жағдайларын оңтайлау үшін металдың органика-

лық фазаға ауысу деңгейіне аминдер концентрацияларының өзгеруі және органикалық және сулы фазалардың қатынасы зерттелді.

S.O.Kenzhetaeva, S.Sh.Abdygalimova, R.R.Kenzhetayev, E.D.Yaroslavtseva

### **New possibilities of application of N-substituted vinyloxyethylamines**

New N-substituted derivatives were synthesized by alkylation of vinyloxyethylamine by means of various alkyl halides in various ratios. There was investigated the possibility of application of compounds synthesized as reagents for extraction of noble metals. It was stated that compounds obtained were referred to neutral extragents as substances with high electron-donating ability. The effect of varying concentrations of amines in diluents and ratio of organic and aqueous phases on degree of metal transferring in the organic phase was investigated for optimization of conditions of noble metals extraction by tertiary amines.

О.А.Нуркенов, С.Д.Фазылов, И.С.Толепбек, А.Е.Аринова, Л.А.Смакова

ТОО «Институт органического синтеза и углеродной химии Республики Казахстан», Караганда (E-mail: faziosu@rambler.ru)

## Синтез и свойства фосфорпроизводных алкалоида лупинина

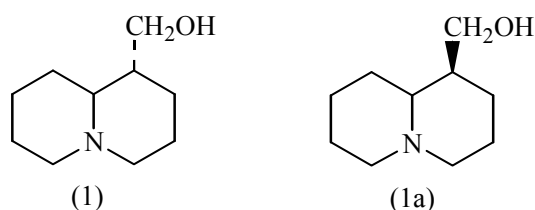
В обзоре предпринята попытка обобщения основных данных о свойствах, строении, реакционной способности, изучения антихолинэстеразной и биологической активности фосфорсодержащих производных алкалоидов лупинина и его эпимера — эпилупинина, опубликованных в известных научных изданиях. Описано применение химических и электрохимических методов в синтезе фосфорпроизводных лупинина и эпилупинина, которые могут оказаться полезными в целенаправленном поиске и разработке новых и эффективных биологически активных веществ, перспективных для применения в медицинской практике.

**Ключевые слова:** лекарственные соединения, хинолизидиновые алкалоиды, лупинин, холинэстеразы, антихолинэстеразная активность фосфорорганических соединений.

Создание новых лекарственных средств, исследование их механизма действия продолжает оставаться одной из актуальных задач современной биоорганической химии. К числу приоритетных направлений в их реализации следует отнести модификацию природных соединений, в частности алкалоидов. В этом плане хинолизидиновые алкалоиды по своему химическому строению относятся к наиболее интересному классу соединений с различным сочетанием карбо- и гетероциклов, обуславливающие существование их конформационных и оптических изомеров. Модификация хинолизидиновых алкалоидов открывает широкие возможности для поиска высокоэффективных, избирательных, стереоспецифичных биологически активных веществ. Одним из удобных и доступных объектов исследований является наиболее простой хинолизидиновый алкалоид — лупинин [(1*R*,9*R*)-1-(гидроксиметил)октагидрохинолизин] (1) и его эпимер — эпилупинин (1а) [1].

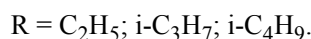
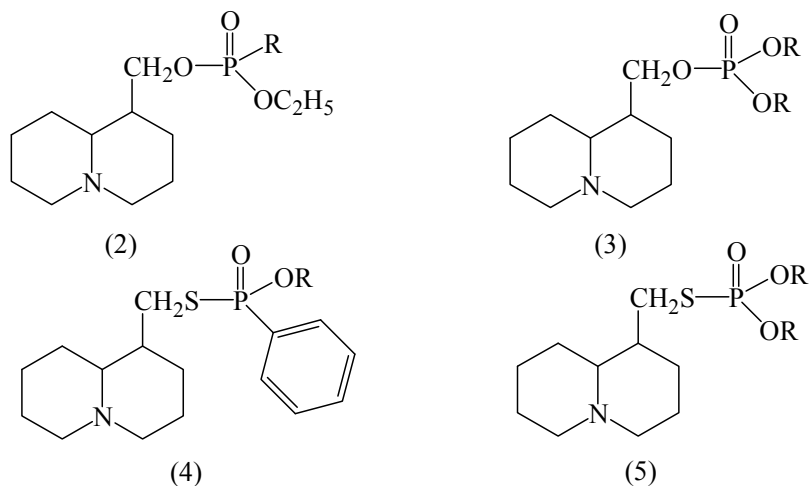
Лупинин (1), впервые обнаруженный в 1834 г. Коссолем и выделенный в чистом виде в 1865 г. Зивертом, находится в значительном количестве в некоторых видах лупина, а именно в *Lupinus luteus* L. и *L. niger* ежевнике безлистном — *Anabasis aphylla* L..

Лупинин — твердое кристаллическое вещество, довольно сильное основание, вытесняющее аммиак из его солей. Он используется в медицинской практике в качестве препарата, обладающего анестезирующим, противовоспалительным и противосудорожным действием [2]. Наличие первичной спиртовой группы позволяет получать различные модификации производных лупинина и эпилупинина.



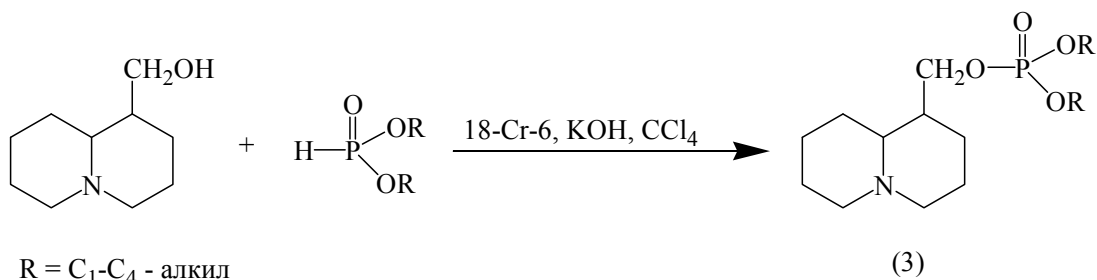
Интересно отметить, что на Чимкентском химико-фармацевтическом заводе (ныне АО «Химфарм») лупинин выделяют из растения *Anabasis aphylla* L. (*умсигек*) вместе с алкалоидом анабазином, обладающим высокой антихолинэстеразной активностью. Возможно, поэтому большое количество работ было посвящено синтезу фосфорсодержащих производных лупинина.

Холинэстеразы — один из важнейших компонентов холинергической системы. Создание эффективных обратимых ингибиторов этих ферментов дает возможность определенным образом воздействовать на передачу нервного импульса [3]. Так, в работах [4–7] с целью обнаружения и изучения их антихолинэстеразной активности осуществлен синтез О-этилалкилфосфонатов лупинина (2), О-*R*-О-лупинанметилфосфонатов (3), О-алкилфенилтиофосфиниллупинана (6) и диалкокситиофосфинилтиолупинана (7):



Синтез соединений (2–5) осуществлен взаимодействием лупинина с различными хлорангидридами *O*-алкилфосфиновых кислот в присутствии триэтиламина. Тиоэфиры *O,O*-диалкилтиофосфорной кислоты (5), содержащие в  $\beta$ -положении тиоэфирного радикала трет. аминную или аммониевую группировки являются сильными ингибиторами холинэстераз и представляют интерес в качестве инсектицидов и акарицидов [8, 9].

В [10] осуществляли фосфорилирование лупинина диалкилфосфористыми кислотами в условиях межфазного катализа в присутствии каталитических количеств 18-краун-6. Целевые продукты (3) образуются с выходом до 74 %. Удобством этого метода являются мягкие условия реакции — отсутствие необходимости применения хлорфосфитов.

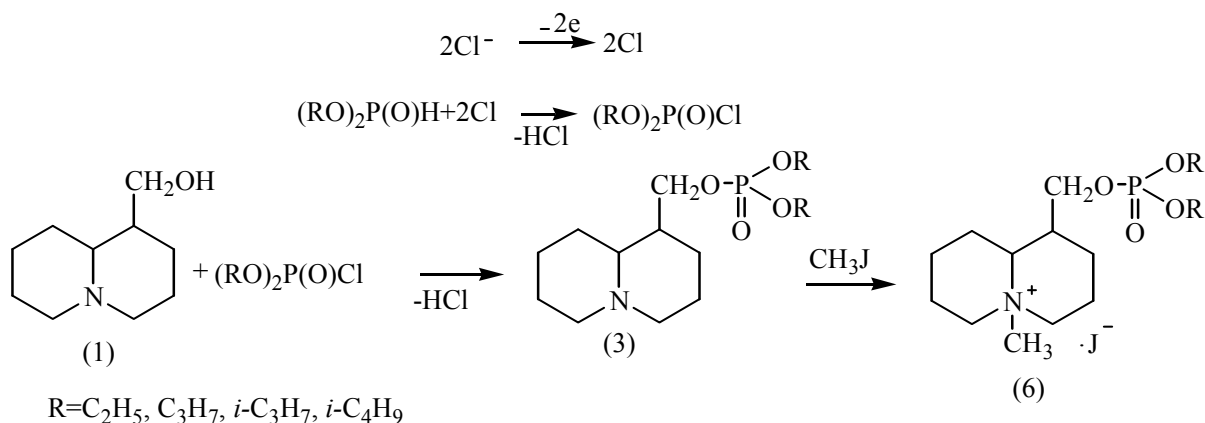


Как известно [11, 12], основное значение метода межфазного катализа заключается в осуществлении переноса аниона из твёрдой фазы в органическую и генерировании карбаниона действием измельченных твердых щелочей (NaOH, KOH). Огромное сродство к протону свободных гидроксил-ионов позволяет эффективно проводить депротонирование органических соединений и генерировать карбанионы. В случае системы «жидкость–твёрдая фаза» депротонирование происходит на поверхности раздела фаз, а катализатор межфазного переноса снижает энергию барьера реакции.

Большой цикл работ по изучению электрохимических свойств диалкилфосфористых кислот был проведен Казанской школой электрофосфороргаников. Ими был предложен ряд удобных методов сочетания диалкилфосфитов с различными органическими соединениями [13, 14].

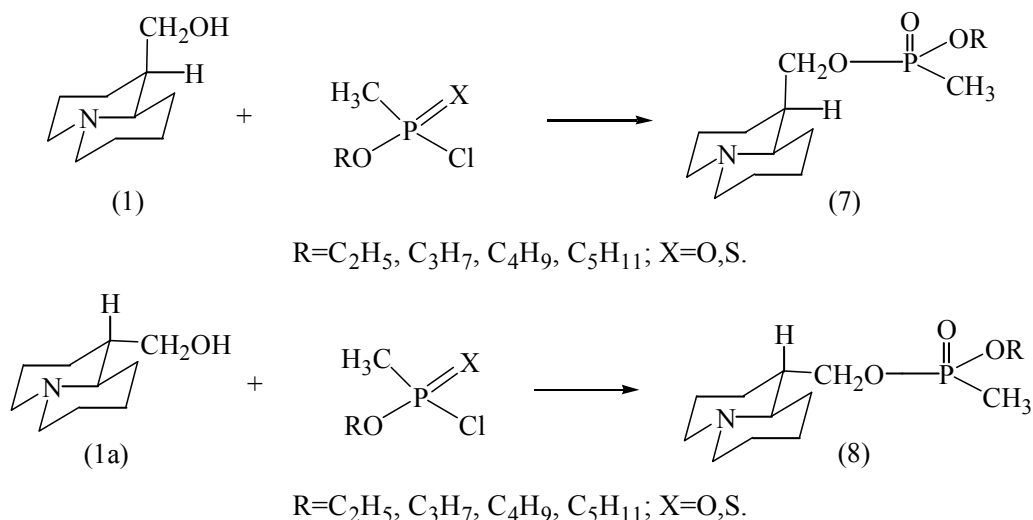
С целью разработки электрохимического метода фосфорпроизводных лупинина нами изучена возможность анодного сочетания диалкилфосфористых кислот и лупинина в присутствии хлоридов и бромидов щелочных металлов. Анодное поведение алкалоида лупинина было изучено на платиновом и стеклоуглеродном электродах в ацетонитриле на фоне 0,1 М NaClO<sub>4</sub> и LiClO<sub>4</sub>. Установлено, что лупинин окисляется как на платиновом ( $E_{1/2} = 0,9$  В), так и на стеклоуглеродном ( $E_{1/2} = 0,72$  В) электродах. Наибольший выход целевого продукта при количестве пропущенного электричества, близком к теоретическому, составил для лупинина 46 % [15].

Лупинилфосфаты (3) были получены анодным сочетанием лупинина с диалкилфосфитом в безводном ацетонитриле на платиновых электродах в присутствии хлорид-ионов. Далее получены и их йодметилаты (6).

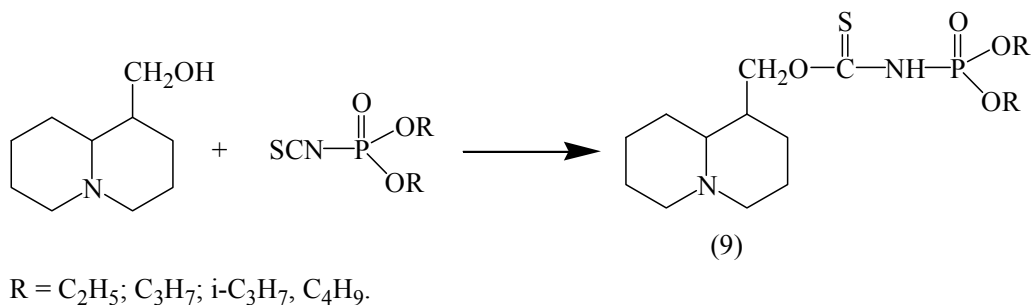


Проблема связи между молекулярным строением веществ и их активностью привлекает пристальное внимание ученых и специалистов, занимающихся конструированием лекарственных препаратов. Глубокое понимание закономерностей в этой области, знание механизма действия лекарственных веществ на молекулярном уровне создают фундамент для прогнозирования биологических свойств новых соединений и целенаправленного их синтеза [16].

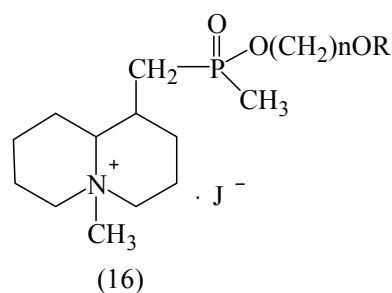
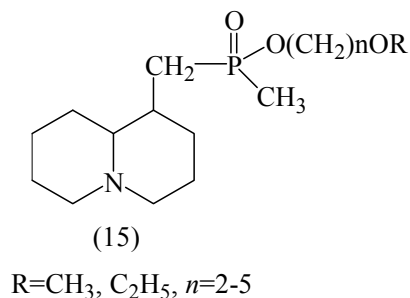
Поиски новых высокоизбирательных инсектоакарицидов связаны с изучением зависимости между строением исследуемых соединений и их антихолинэстеразной активностью [17, 18]. С целью выявления таких закономерностей авторами [19] были синтезированы также различные фосфорорганические производные алкалоидов лупинина (1) и эпилупинина (1a) и изучена их антихолинэстеразная активность по отношению к ацетилхолинэстеразе эритроцитов крови человека (АХЭ) и БуХЭ сыворотки крови лошади. Синтез этих веществ осуществляли взаимодействием О-алкилметилхлор(тио)-фосфитов с молекулой алкалоида:



Среди фосфорсодержащих производных алкалоидов лупинина наиболее высокими коэффициентами биопрогнозирования, как антибактериальные средства, обладают O,O-диизопропил-O-лупинилтиокарбоксамидофосфаты (9). На основании предварительно проведенного теоретического скрининга была определена группа веществ, синтез которых приведен в работе [20] по следующей схеме:

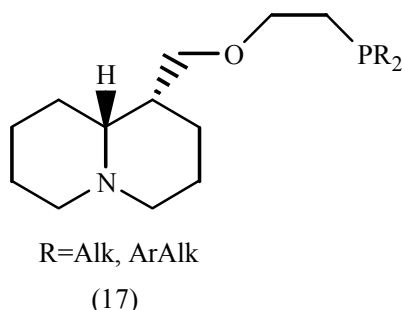






Исследования по разработке нового подхода к активации элементарного фосфора, основанного на применении гетерогенных высокоосновных каталитических сред и реагентов, в том числе в комбинации с ультразвуковым, радиационным и механохимическим воздействием продолжены в [27, 28].

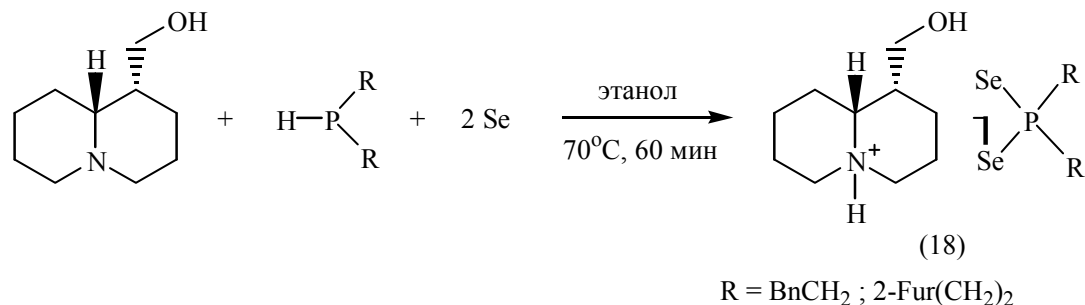
Синтетический потенциал вторичных фосфинов использован авторами [29] для развития гидрофосфинирования оптически активного винилового эфира природного спирта — лупинина. Реакция эффективно протекает в присутствии радикальных инициаторов (УФ, ДАК) и приводит к третичным фосфинам. В результате разработаны атом-экономные («green») синтезы перспективных «hemilabile» P,N-, P,S- и P,Se-лигандов:



В химии фосфорорганических соединений в последние годы также большое внимание уделяется исследованию солей диселенофосфиновых кислот (диселенофосфинатов), что обусловлено их использованием в качестве высокоэффективных «одноисточниковых» прекурсоров наноматериалов, обладающих уникальными полупроводниковыми, магнитооптическими и электрическими свойствами [30]. Кроме того, диселенофосфинаты находят применение как лиганды для дизайна координационных структур, экстрагенты тяжелых металлов, присадки к смазочным маслам, прекурсоры для получения фармацевтических препаратов и строительные блоки в элементоорганическом синтезе.

Введение фрагментов диселенофосфиновых кислот в молекулы природных соединений также может привести к интересным результатам. С учетом того, что последние являются N-основаниями, одним из кратчайших путей синтеза диселенофосфинатов на их основе могут быть трехкомпонентные реакции между вторичными фосфинами, алкалоидами и элементарным селеном.

В работе [30] на примере доступного лупинина было изучено указанное выше трехкомпонентное взаимодействие. Показано, что природный лупинин в мягких условиях (этанол, 70 °С, 60 мин) количественно (ЯМР <sup>31</sup>P) реагирует с вторичными фосфинами и элементарным селеном, давая оптически активные диселенофосфинаты с препаративным выходом (89–91 %):



Строение полученных диселенофосфинатов лупинина (18) доказано методом РСА и подтверждено спектральными методами (ЯМР <sup>77</sup>Se, <sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ИК).



Таким образом, в научной литературе накоплен обширный материал по различным фосфорпроизводным алкалоида лупинина, который может найти применение в выявлении закономерностей взаимосвязи между строением и антихолинэстеразной активностью веществ.

## References

- 1 *Uteniyazov K.* Synthesis, structure and properties of lupinine: Abstract ... Dr. Chem. of Sciences: 02.00.10. — Tashkent: Institute of Bioorganic Chemistry named after Acad. A.S.Sadykov, 1998. — 48 p.
- 2 *Orekhov A.P.* Chemistry of alkaloids. — M.: Publishing house USSR Academy of Sciences, 1955. — P. 161–167.
- 3 Great Medical Encyclopedia. — M.: Soviet Encyclopedia, 1985. — P. 393–398.
- 4 *Tlegenov R.T., Dalimov D.N. et al.* Synthesis and anticholinesterase activity of some derivatives of the alkaloid lupinine // Chemistry of Natural Compounds. — 1990. — № 4 — P. 513–515.
- 5 *Zuparova K.M., Abdurahabov A.A., Dalimov D.N.* Synthesis and anticholinesterase properties of some O-ethyl-O-lupinilalkylphosphonates and O-ethyl-O-epilupinilalkylphosphonates // Reports of Uzb.SSR SA. — 1985. — № 6. — P. 36–38.
- 6 *Abdurahabov A.A., Dalimov D.N., Aslanov Zh.A.* Synthesis of some derivatives phenylthiophosphonic acid on the basis of lupinine // Reports of Uzb.SSR SA. — 1976. — № 7. — P. 45–46.
- 7 *Sadykov A.A., Abdurahabov A.A., Sadykov A.S.* The synthesis of lupinine phosphorylated derivatives // Reports of Uzb.SSR SA. — 1982. — № 11. — P. 32–34.
- 8 *Gchoosh R.G., Newman J.* // Chem. and Ind. — 1965. — P. 118–120.
- 9 *Koelle G.B., Stainer E.C.* // J. Pharmakol. — 1956. — Vol. 118. — P. 420–422.
- 10 *Gazaliyev A.M., Zhurinov M.Zh., Fazylov S.D.* New bioactive derivatives of alkaloids. — Alma-Ata: Science, 1992. — P. 163–184.
- 11 *Yanovskaya L.A., Yuphit S.S.* Organic synthesis in a two-phase systems. — M.: Chemistry, 1982. — 320 p.
- 12 *Yuphit S.S.* The mechanism of phase transfer catalysis. — M.: Science, 1984. — 280 p.
- 13 *Nikitin E.A., Romakhin A.S., Malayev V.G.* Anodic oxidation of certain acids of phosphorus // J. Gen. Chem. — 1982. — Vol. 52. — № 10. — P. 2358–2360.
- 14 *Nikitin E.A., Romakhin A.S., Parekin O.* Electrochemical synthesis of amidophosphites // J. Gen. Chem. — 1984. — Vol. 54. — № 6. — P. 1262–1264.
- 15 *Balitsky S.N.* Electrosynthesis of new biologically active derivatives of quinine, lupinine and solasodine alkaloids: Abstract ... Candidate of Chem. Science: 02.00.05. — Karaganda: Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, 1990. — 24 p.
- 16 *Gazaliyev A.M., Zhurinov M.Zh., Fazylov S.D.* New phosphorus-containing derivatives of ephedrine alkaloids. — Alma-Ata: Science, 1992. — P. 5–7.
- 17 *Sadykov A.S., Rosengart E.V. et al.* Cholinesterases. Active site and mechanism of action. — Tashkent: Fan, 1976. — P. 19–21.
- 18 *Kabachnik M.I., Brestkin A.P. et al.* // Pharm. Reviews. — 1970. — Vol. 22. — P. 355–357.
- 19 *Dalimov D.N., Gafurov M.B., Vayzburg G.M.* Synthesis and some other organophosphorus derivatives of lupinine and epilupinina and their interaction with cholinesterases // News of USSR Academy of Sciences. Chem. Ser. — 1987. — No. 3. — P. 650–654.
- 20 *Kasenov R.Zh.* Synthesis of new derivatives of some hydroxyl-containing phosphorylated alkaloids: Abstract ... Candidate of Chem. Science: 02.00.03. — Karaganda: Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry, 1993. — 24 p.
- 21 *Brestkin A.P., Brick I.L. et al.* // News of USSR Academy of Sciences. Chem. Ser. — 1968. — № 9. — P. 2122–2123.
- 22 *Brestkin A.P., Brick I.L. et al.* Effect of ionic strength on the interaction of cholinesterases with substrates and inhibitors // Biochemistry. — 1970. — Vol. 35. — № 2. — P. 382–393.
- 23 *Dalimov D.N., Abdurahabov A.A. et al.* Synthesis of O,O-dialkyl-S-lupininethiophosphates and iodinemethylates // News of USSR Academy of Sciences. — 1978. — № 2. — P. 480–482.
- 24 *Abdurahabov A.A., Sadykov A.A. et al.* Alkaloids and their derivatives as a tool for studying the cholinergic system. — Tashkent: Fan, 1984. — P. 102–104.
- 25 *Brestkin A.P., Volkova R.I. et al.* // News of USSR Academy of Sciences. Chem. Ser. — 1973. — № 8. — P. 622–624.
- 26 *Yearlings N.N., Abdurahabov A.A. et al.* Synthesis of some methylphosphonates containing the anabasine and lupinine fragments // J. Gen. Chem. — 1974. — Vol. 44. — № 3. — P. 687–689.
- 27 *Malysheva S.F., Arbuzov S.N.* Synthesis of phosphines and phosphine oxides based on elemental phosphorus by the reaction of Trofimov-Gusarova // Modern Organic Synthesis / Ed. D.Rakhmankulova. — M.: Chemistry. — 2003. — 160 p.
- 28 *Sukhov B.G., Malysheva S.F. et al.* Radiation defect formation processes as a method for activation of red phosphorus in the Trofimov-Gusarova Reaction // Arkivoc. — 2003. — P. 196–198.
- 29 *Kuimov V.A., Bogdanov M. et al.* Direct phosphorylation of alkenes, acetylenes and organylhalogenides by elemental phosphorus and pH acids // Proc. Youth VIII. Sci. School — Conf. on Organic Chemistry. — Kazan, 2005. — P. 105.
- 30 *Artem'yev A.V.* Three-component reaction of secondary phosphines and their selenides with elemental selenium and bases: synthesis of diselenophosphinates: Abstract ... Candidate of Chem. Science. — Irkutsk, 2010. — 18 p.

О.А.Нұркенов, С.Д.Фазылов, И.С.Төлепбек, А.Е.Аринова, Л.А.Смакова

## **Лупинин алкалоидының фосфор туындыларының синтезі мен қасиеттері**

Мақалада белгілі ғылыми баспаларда жарыққа шыққан лупинин және оның эписмері — эпилупинин алкалоидтарының фосфорқұрамды туындыларының қасиеттері, құрылымы, реакцияға қабілеттілігі, сонымен қатар антихолинэстеразды және биологиялық белсенділігі бойынша шолу жасалды. Лупинин және эпилупинин фосфор туындыларының синтезінің химиялық, электрохимиялық әдістерін қолданылуы келтірілді, сонымен қатар олар жаңа әрі тиімді биологиялық белсенді заттардың бағытталған ізденісіне және оны өңдеуде маңызды болып, заманауи медицинада қолданысқа ие болуы мүмкін.

O.A.Nurkenov, S.D.Fazylov, I.S.Tolepbek, A.E.Arinova, L.A.Smakova

## **Synthesis and properties of phosphorus-containing derivatives of alkaloids lupinine**

This review attempts to summarize the main data on the properties, structure, reactivity, and investigation of the anticholinesterase and biological activity of phosphorus derivatives of alkaloids lupinine and its epimer — epilupinine published in leading scientific journals. It is described the use of chemical and electrochemical methods for the synthesis of phosphorus-containing lupinine and epilupinine that may be useful in a targeted search and development of new and effective biologically active compounds that are promising for use in medical practice.

УДК 541.632:541.636:541.49: 547.821.411

Г.И.Кобзев<sup>1</sup>, Ж.Т.Исмаилов<sup>2</sup>, А.Н.Казаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Оренбургский государственный университет, Россия (e-mail: kobzevgi@mail.ru);

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букедова

**Радиохимические электрофильные реакции  
взаимодействия пиколинов с фенил-катионом  
(квантовохимическое исследование)**

Методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G(1p, 1d) оптимизирована геометрическая структура основных и возбужденных состояний фенил-катиона, 2-, 3-, 4-пиколинов и продуктов их взаимодействия, а также межмолекулярных комплексов бензола с пиколинами. В рамках метода SA-MCSCF определены энергии возбужденных состояний продуктов и интермедиатов реакции взаимодействия фенил-катиона и 4-пиколина. Обоснована причина большого выхода продуктов реакции замещения фенил-катионом атомов водорода 4-пиколина по сравнению с 2- и 3-пиколинами.

*Ключевые слова:* пиколины, фенил-катион, оптимизация геометрии методом DFT/B3LYP, радиохимические электрофильные реакции.

*Введение*

Установлено, что реакции пиколинов с электрофилами осуществляются по трем направлениям [1–14]. В частности, реакции свободного фенил-катиона, меченого тритием, с пиколинами протекают по маршрутам: электрофильное присоединение, электрофильное замещение по ароматическому кольцу, электрофильное замещение водорода в метильной группе.

Согласно теоретическим основам органической химии преимущественным направлением с наибольшим выходом продуктов должно быть присоединение фенил-катиона к атому азота пиколина, однако проведенные сравнительно недавно эксперименты по ядерно-химическому синтезу производных пиколинов показали, что в зависимости от расположения метильной группы в гетероциклическом кольце пиколина выход продуктов реакции присоединения и продуктов по двум каналам замещения различен [15, 16]. Объяснение этих экспериментальных фактов отсутствует. Квантовохимические расчеты геометрической структуры и электронных свойств исходных веществ и продуктов этих реакций ранее не проводились.

Целью работы являлось выяснение причин экспериментально обнаруженного большого выхода продукта реакции замещения атома водорода метильной группы 4-пиколина по сравнению с реакцией присоединения, а также замещения в метильной группе 2- и 3-пиколинов, обнаруженного экспериментально.

*Методы расчета*

Геометрия равновесных состояний молекул рассчитана методом *DFT/B3LYP* в базисе *6-31G(1p,1d)* [17, 18]. Энергия возбужденных состояний переходных комплексов и продуктов реакций электрофильного взаимодействия 4-пиколина и фенил-катиона в присутствии аниона фтора рассчитана методом *SA-MCSCF/6-31G(1p,1d)* в активном пространстве (АП) восьми электронов на восьми МО (8,8), с усреднением по четырем состояниям. Моделирование межмолекулярных потенциалов взаимодействия молекул бензола и пиколинов проводилось методом *MRCI* с учетом четырехкратных

возбуждений в АП (28, 18). Все расчеты выполнены в программе *PC GAMESS* [19], частично основанной на исходном коде *GAMESS (US)* [20].

### Обсуждение результатов

Оптимизация геометрии методом *DFT/UB3LYP/6-31G(1p,1d)* проведена для исходных веществ реакций: молекул фенил-катиона, 2-, 3- и 4-пиколинов и продуктов реакций: N-фенил-2-, -3- и -4-пиколинов, 4-бензилпиридина, 2-фенил-4-пиколина и 3-фенил-4-пиколина. Параметры равновесных состояний каждого из реагентов и продуктов реакций электрофильного присоединения фенил-катиона к 2-, 3- и 4-пиколинам (рис. 1а) и реакции электрофильного замещения в 4-пиколине (рис. 1б) приведены в таблицах 1, 2.

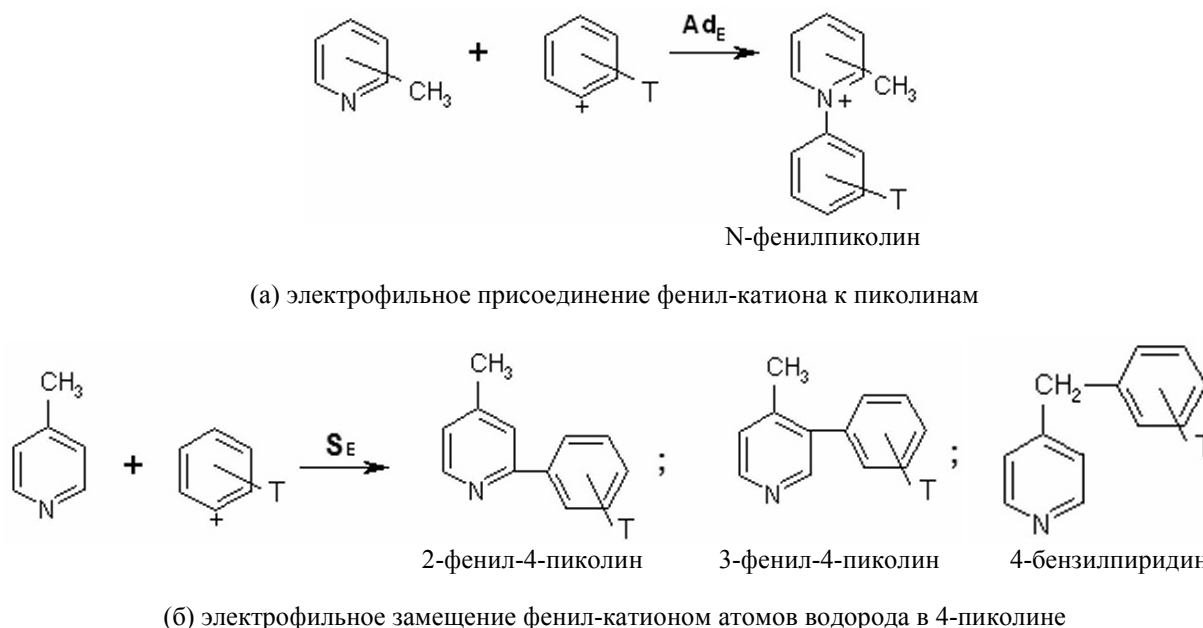


Рисунок 1. Радиохимические реакции электрофильного взаимодействия пиколинов с фенил-катионом

Расположение энергетических уровней исходных веществ и продуктов (рис. 2) указывает, что наиболее вероятным процессом с наибольшим выходом продуктов является реакция присоединения фенил-катиона к атому азота 4-пиколина.

Объяснить экспериментальные факты можно, предположив, что выход продуктов присоединения или замещения будет различным, так как молекулы дважды меченого бензола, образуя межмолекулярные комплексы при координации к метильной группе с 2-, 3-, 4-пиколинами, находятся в разном положении относительно атома азота гетерогенного цикла пиколина. При этом возможны две конформации (табл. 3).

В 4-пиколине метильная группа наиболее удалена от атома азота, поэтому фенил-катиону, образовавшемуся после распада одного из тритиев бензола, легче вступить в реакцию замещения, чем в реакцию присоединения, которая в данном случае будет лимитироваться диффузией. Кроме того для 4-пиколина наиболее устойчивый комплекс возникает при координации бензола с торца метильной группы, что еще более увеличивает вероятность реакции электрофильного замещения атома водорода метильной группы с образованием продукта 4-бензилпиридина (рис. 3).

Таблица 1

Геометрические характеристики исходных веществ реакции взаимодействия фенил-катиона с пиколинами  
в спиновых состояниях S=0, S=1, S=2 (DFГУР/UBЗЛУР/6-3IG(Pr,1d))

фенил-катион			2-пиколин			3-пиколин			4-пиколин						
Номер атома	Длины связей (Å), углы (град.)		Номер атома	Длины связей (Å), углы (град.)		Номер атома	Длины связей (Å), углы (град.)		Номер атома	Длины связей (Å), углы (град.)					
	S=0	S=1		S=2	S=0		S=1	S=2		S=0	S=1	S=2			
1-2	1,326	1,412	1,397	2-5	1,345	1,411	1,411	6-9	1,338	1,390	1,396	5-6	1,339	1,406	1,402
1-4	1,326	1,412	1,397	2-3	1,336	1,401	1,400	6-7	1,337	1,404	1,401	5-8	1,339	1,406	1,402
2-6	1,435	1,377	1,508	5-8	1,400	1,370	1,491	9-13	1,400	1,367	1,499	6-10	1,394	1,363	1,488
4-8	1,435	1,377	1,508	3-6	1,395	1,366	1,490	7-11	1,396	1,372	1,492	8-12	1,394	1,363	1,488
6-10	1,394	1,433	1,418	8-10	1,393	1,430	1,392	13-14	1,399	1,458	1,400	10-14	1,399	1,440	1,402
8-10	1,394	1,433	1,418	6-10	1,392	1,434	1,400	11-14	1,391	1,416	1,393	12-14	1,399	1,440	1,401
2-3	1,083	1,085	1,083	5-11	1,508	1,495	1,504	13-1	1,508	1,502	1,494	14-1	1,508	1,498	1,511
4-5	1,083	1,085	1,083	11-12	1,092	1,092	1,094	1-2	1,095	1,097	1,098	1-2	1,093	1,096	1,096
6-7	1,087	1,085	1,083	8-9	1,085	1,086	1,086	9-10	1,089	1,085	1,096	6-7	1,088	1,084	1,096
8-9	1,087	1,085	1,083	10-1	1,086	1,083	1,087	14-5	1,087	1,084	1,088	10-11	1,086	1,087	1,086
10-11	1,084	1,086	1,088	3-4	1,089	1,084	1,096	11-12	1,085	1,086	1,085	12-13	1,086	1,087	1,086
4-1-2	147,4	127,7	129,3	3-2-5	118,1	117,6	113,4	7-6-9	117,2	117,3	113,7	8-5-6	116,5	115,9	112,9
1-2-6	103,9	115,7	114,9	2-5-8	122,0	114,1	110,9	6-9-13	124,7	116,6	112,9	5-6-10	123,9	115,8	111,9
2-6-10	121,8	119,3	118,5	5-8-10	119,3	119,7	118,7	9-13-14	116,7	118,2	116,4	6-10-14	119,5	119,8	118,9
6-10-8	121,1	122,4	123,9	8-10-6	118,8	118,3	120,7	13-14-11	119,5	118,8	121,8	10-14-12	116,7	116,5	118,8
10-8-4	121,8	119,3	118,5	10-6-3	117,9	118,9	117,4	14-11-7	118,5	118,4	117,9	14-12-8	119,5	119,8	119,1
8-4-1	103,9	115,7	114,9	6-3-2	123,9	115,2	111,6	11-7-6	123,2	116,6	111,5	12-8-5	123,9	115,8	112,0
1-10-11	180,0	180,0	180,0	6-5-11	177,5	164,2	126,6	7-13-1	177,4	174,5	173,6	5-14-1	178,9	170,1	168,1
5-4-6	177,7	176,3	179,7	8-3-4	177,9	167,4	121,5	6-14-5	179,7	175,9	166,4	10-8-9	178,7	165,9	122,8
2-8-9	177,9	176,9	179,6	2-10-1	179,6	174,7	165,8	11-9-10	178,1	172,7	123,5	12-6-7	178,7	165,9	122,3



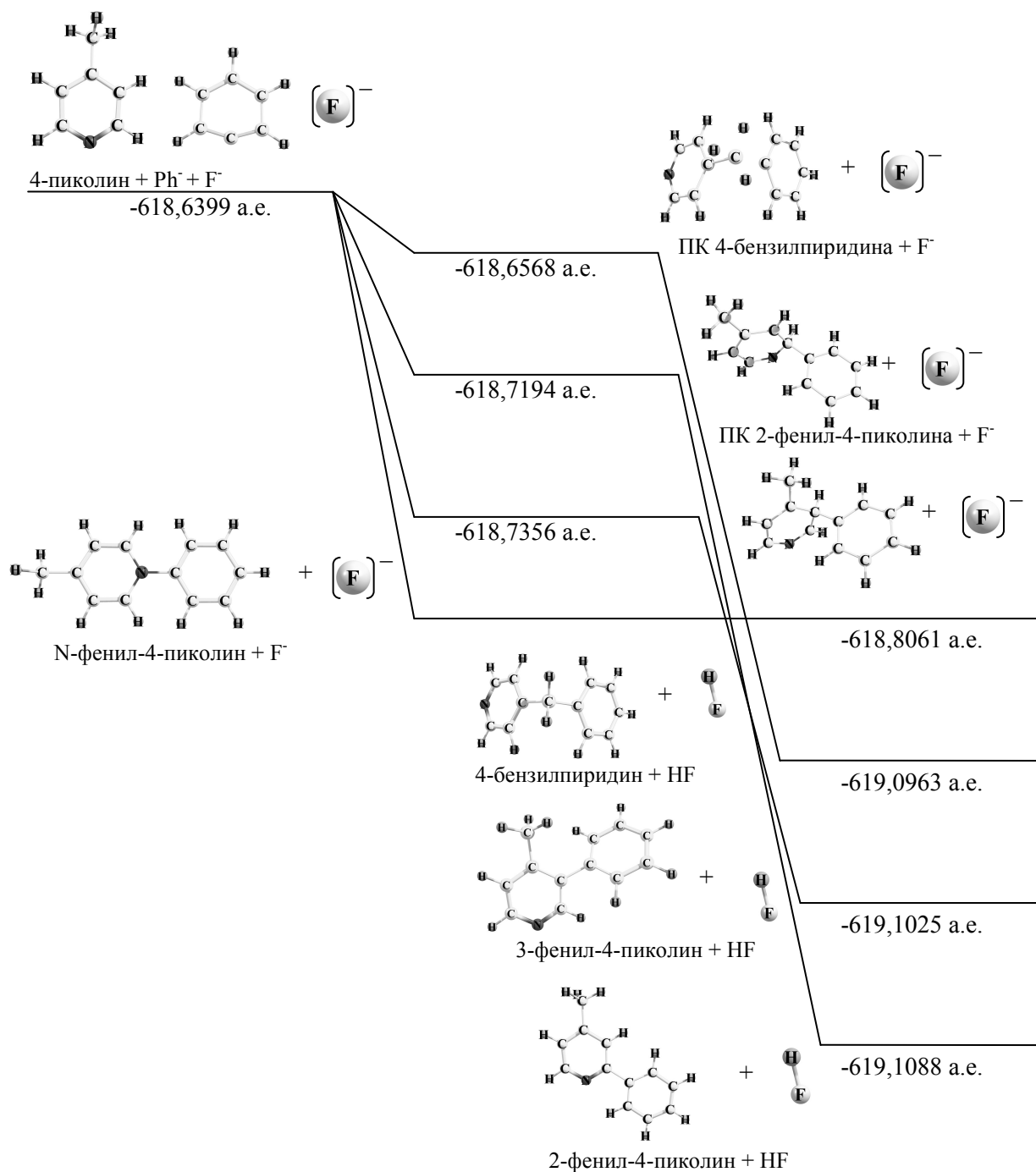
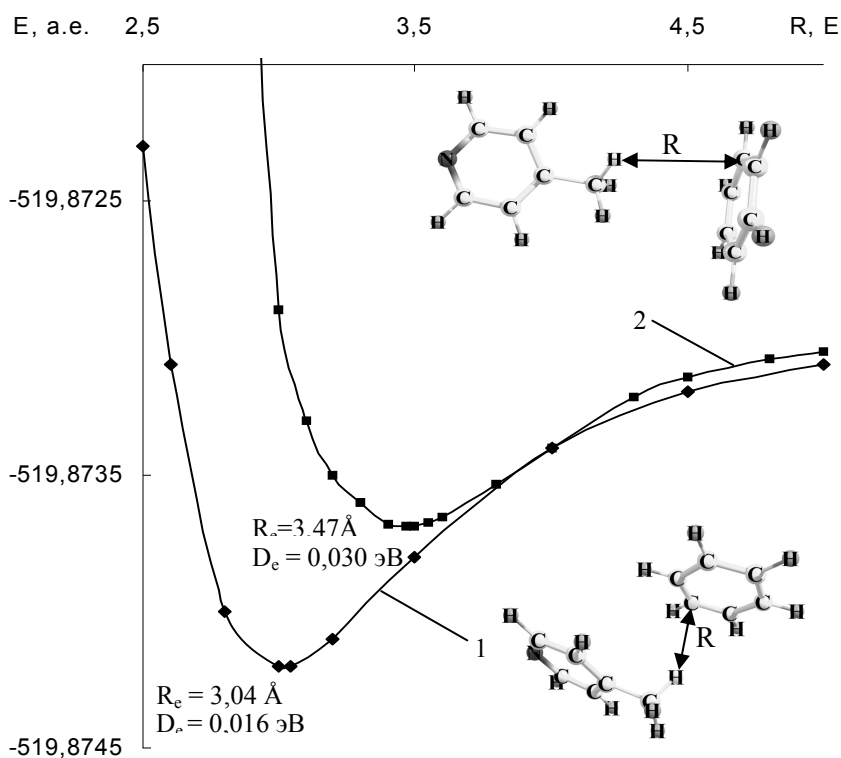


Рисунок 2. Энергетические уровни переходных комплексов (ПК) и продуктов реакций электрофильного присоединения и замещения 4-пиколина и фенил-катиона в присутствии аниона фтора (SA-MCSCF/6-31G(1p,1d) (8,8))

В 2- и 3-пиколинах метильная группа расположена ближе к атому азота, и вероятность протекания реакции присоединения возрастает, поскольку фенил-катиону, образуемому из дважды меченого бензола, легче взаимодействовать с атомом азота. Именно поэтому для 2- и 3-пиколинов реакция присоединения имеет гораздо больший выход. В случае же 4-пиколина расположение дважды меченого бензола вдаль от атома азота не способствует реакции присоединения.

Межмолекулярные комплексы бензола с пиколинами (DFT/UB3LYP/6-31G(1p,1d))

Межмолекулярный комплекс	Тип координации	
	Координация бензола параллельно ароматическому кольцу пиколина	Координация бензола с торца метильной группы пиколина
[2-пиколин – бензол]		
[3-пиколин – бензол]		
[4-пиколин – бензол]		



1 — координация бензола параллельно ароматическому кольцу пиколина;  
2 — координация бензола с торца метильной группы пиколина (DFT/UB3LYP/6-31G(1p,1d))

Рисунок 3. Сечение ППЭ реакции межмолекулярного взаимодействия бензола и 4-пиколина



## Выводы

Рассчитана равновесная геометрия основных и возбужденных состояний исходных веществ реакции электрофильного взаимодействия фенол-катиона с пиколинами. Проанализированы их электронные, спектральные характеристики и межмолекулярные потенциалы взаимодействия молекулы бензола и пиколина.

Обоснована причина экспериментально обнаруженного большого выхода продуктов реакций замещения для 4-пиколина с 2- и 3-пиколинами.

## References

- 1 *Dzhilkrist T.* Chemistry of Heterocyclic Compounds. — М.: Mir, 1996. — 464 p.
- 2 *Goodman M., Morehouse F.* Organic molecules in action. — М.: Mir, 1977. — 335 p.
- 3 *Sherstnev M.P., Komarov O.S.* Chemistry and biology of nucleic acids. — М.: Education, 1990. — 159 p.
- 4 *Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V.* Fundamentals of organic chemistry of medicinal substances. — М.: Chemistry, 2001 — 192 p.
- 5 *Pozharsky A.F., Soldatenkov A.T.* Molecule-rings. — М.: Chemistry, 1993. — 257 p.
- 6 *Zelenin K.N.* Emergence and development of chemotherapy // *Soros Educational Journal.* — 2001. — Vol. 7. — № 5. — P. 23–28.
- 7 *Nametkin C.C.* Heterocyclic compounds. — М.: Science, 1981. — 322 p.
- 8 *Ivansky V.I.* Chemistry of Heterocyclic Compounds. — М.: Vysshaya Shkola, 1978. — 559 p.
- 9 *Pozharsky A.F.* Theoretical Foundations of heterocyclic chemistry. — М.: Khimiya, 1985. — 278 p.
- 10 *Joule J., Mills K.* Chemistry of Heterocyclic Compounds. — М.: Mir, 2004. — 309 p.
- 11 *Marsh J.* Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure. — Vol 1. — М.: Mir, 1987. — 381 p.
- 12 *Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P.* Organic Chemistry: In 4 parts. — Part 3. — М.: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2004. — 544 p.
- 13 *Li J.J.* Named reactions. The mechanisms of organic reactions. — М.: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2006. — 456 p.
- 14 *Sykes P.* Mechanisms of reactions in organic chemistry. — М.: Chemistry, 1991. — 448 p.
- 15 *Shchepina N.E., Avrorin V.V. et al.* Direct phenylation reaction nuklerynnymi cations as a method of synthesis of the unknown and hard-to-labeled compounds Tritium // *Bulletin of Moscow University. Ser. 2. Chemistry.* — 2009. — Vol. 50. — № 5. — P. 311–316.
- 16 *Shchepina N.E., Avrorin V.V. et al.* Nuclear-phenyl-substituted derivatives chemical synthesis picoline, tritium-labeled // *Radiochemistry.* — 2007. — Vol. 49. — № 6. — P. 551–553.
- 17 *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B.* — 1964. — Vol. 136. — P. 864.
- 18 *Kohn W., Sham L.J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev. A.* — 1965. — Vol. 140. — P. 1133.
- 19 *Granovsky A.A.* Firefly version 7.1.G. // [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
- 20 *Schmidt M.W., Baldridge K.K. et al.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.* — 1993. — Vol. 14. — P. 1347–1363.

Г.И.Кобзев, Ж.Т.Ысмайылов, А.Н.Қазаева

**Пиколиндердің фенол-катионмен радиохимиялық  
электрофилді әрекеттесу реакциялары  
(квантты-химиялық зерттеу)**

6–31G(1p, 1d) базисы негізіне сүйене отырып, DFT/B3LYP әдісін қолдану арқылы фенол-катионның, 2-, 3-, 4-пиколиндердің және олардың өзара әсерлесу өнімдерінің негізгі және қоздырылған күйлерінің геометриялық құрылымдарының және пиколин мен бензол молекулярлық комплекстерінің оңтайлы түрлері анықталды. Сонымен қатар SA-MCSCF әдісі арқылы фенол-катионмен 4-пиколиннің әсерлесу реакциясының интермедианттары және олардың туындыларының қоздырылған күйлерінің энергиялары есептелінген. 4-пиколиннің су текті атомының орнын басуға енгізілген фенол-катион реакциясының өнімдерінің шығысы 2-, 3-пиколиндермен салыстырылғанда көп екендігі дәлелденген.

G.I.Kobzev, Zh.T.Ismailov, A.N.Kazaeva

**Radiochemical electrophilic reaction of picolines with phenyl cation  
(quantum chemistry study)**

Geometric structure of the ground and excited states of phenyl cation, 2-, 3- and 4-picolines and products of their interaction, intermolecular complexes of benzene with picoline are optimized using DFT/B3LYP/6-31G(1p,1d) method. Energies of excited states of products and intermediates in reaction of phenyl cation with 4-picoline are calculated on base of SA-MCSCF method. Increased yield of hydrogen substitution with phenyl-cation in 4-picoline as compared with 2- and 3-picolines has been reasoned.

Е.С.Мұстафин, Р.З.Қасенов, А.М.Пудов, Д.А.Қайкенов, Ш.А.Халенов

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: edigemus@mail.ru)*

## **Құрамы $\text{La}_2\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Me — Li, Na, K) ферриттерін алу және оларды рентгенографиялық зерттеу**

Алғаш рет лантан (III), темір (III) оксидтерінен, сілтілі металдардың карбонаттарынан керамикалық технология бойынша қатты фазалық әдіспен  $\text{La}_2\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (Me — Li, Na, K) құрамды 3 қосылыс синтезделген. Рентгенофазалық сараптама әдісімен синтезделген қосылыстардың элементар ұяшықтарының көрсеткіштері мен сингония типтері анықталған.

*Кілтті сөздер:* қатты фазалық әдіс, элементар ұяшықтар, сингония, қосылыс, керамикалық технология, рентгенофазалық сараптама.

Соңғы жылдары информатиканың жанашыл саласында, микро- және оптоэлектрондық, есептеуші, лазерлі және тағы басқа техника саласында маңызды орын алатын сирек-жер элементтері (СЖЭ оксидтерінің) негізіндегі қосылыстарға қызығушылық арта түсті [1]. Олар өндірісте қолданылатын жартылай өткізгіштердің алғашқыларының бірі болып табылады [2].

Сирек-жер элементтері техниканың әр түрлі салаларында: радиоэлектроника, атомдық техника, машина құрастыру, химия өндірісінде, металлургияда және тағы басқа салада қолданылады. La, Se, Nd, Pr оксидтері және басқа қосылыстары шыны өндірісінде кеңінен пайдаланылады. Бұл элементтер шынының мөлдірлігін арттырады. Сирек-жер элементтері инфрақызыл сәулелер шығаратын және ультракүлгін сәулелерін жұтатын, қышқылға және ыстыққа төзімді арнайы шынылардың құрамына кіреді. Сонымен қатар химиялық өндірісте, мысалы, пигмент, лак және бояу өндірістерінде, мұнай өндірісінде катализатор ретінде маңызды рөл атқарады.

1890 жылы Нернст СЖЭ негізінде термосезгіш датчиктер жасады. СЖЭ оксидтері эмиссионды материалдар ретінде алғашқы қолданылғандардың бірі, сонымен қатар алғашқы қатты фазалы лазерлер де оксидтер болып табылады.

Осы материалдардың ішінде ферриттер — темір оксидінің басқа металдар оксидтерімен қосылыстары маңызды орын алады. Табиғи минерал — шпинель құрылымды ферриттер кең қолданыс тапқан. Зерттеулер көрсеткендей, магниттік қасиеттердің болуы және болмауы материалдың кристалдық құрылысымен анықталады. Шпинельдердің элементарлық ұяшықтары куб тәрізді құрылымға ие. Олардың магниттік, электрлік және тағы басқа қасиеттері бар [3].

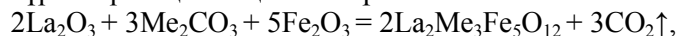
Сол себепті жартылай өткізгіштік, магниттік, пьезо-, сегнетоэлектрлік қасиетке ие темір және оның қосылыстары аса қызығушылық тудыруда. Әсіресе бұл аз зерттелген күрделі оксоқосылыстарға, оның ішінде аса маңызды физикалық-химиялық қасиеттерге ие *s*-, *f*-элементтерінің қос ферриттеріне қатысты, және олар аорганикалық материалтану үшін перспективті зат ретінде теориялық және тәжірибелік маңызды болып табылады.

Жоғарыда айтып өткендерден көретініміз, СЖЭ, сілтілі, жер-сілтілі металдары және темір (III) оксидтерінен тұратын жүйенің бейорганикалық материалтану үшін маңызы өте зор және олардың түзілетін жаңа ферриттер бір уақытта көптеген қасиеттерге ие болуы мүмкін.

*Қатты фазалық синтез.*  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3$  жүйесінде түзілетін қосылыстарды синтездеу үшін қатты фазалық синтез әдісі қолданылады.

Бастапқы заттар ретінде «химиялық таза» маркалы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  және  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  алынды.

Синтез барысында жүретін реакцияның жалпы үлгісі:



мұндағы Me — Li, Na, K.

Стехиометриялық есептелінген үлгілер ең жоғарғы дәлдікпен (0,0001 г дәлдікпен) аналитикалық таразыда өлшеніп, араластырып, ұнтақтап, алунд тигеліне салынады.

Бастапқы заттарды күйдіру үш сатыда жүреді.

I-сатыда: карбонаттардан көмірқышқыл газын ұшырып жіберу үшін 800 °С температурада 4 сағат ұсталынды.

II-сатыда: үлгілер 1200 °C температурада 6 сағ селит пешінде атмосфералық ортада ұсталынды. Бұл температура Тамман шарттарынан алынды. Екінші компонент (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) балқу температурасына жеткізілмей күйдірілді. Екінші сатыдан кейін үлгілер пеште суытылды.

Кристалдарды толық өсіру үшін, рентгенограммалық шындырын айқындай түсу мақсатында температураны жоғарлатып, синтез жалғастырылады.

Суыған заттар ағат келісінде ұнтақталып, қайта пешке салынды.

III-сатыда: реакция толық жүру үшін 6 сағ 1300 °C-да ұсталды. Үлгілер пештің ішінде суытылды. Суыған үлгілер алынып, мұқият үгітіліп рентгенографиялық анализ жүргізілді.

Қатты фазалар синтезімен алынған күрделі ферриттер жүйесінің құрамын, элементар ұяшық параметрлерін және сингония түрін анықтау мақсатында синтезделініп алынған ферриттерге ДРОН-2 құрылғысында рентгенографиялық зерттеулер жүргізілді.

Синтезделген фазалар ұнтақтарының рентгенограммалары көлемі центрленген тетрагоналды торда индицирленеді (1–3 кесте), осы типтес кристалдық торда кристалданатынын Миллер индекстерінің квадраттарының қосындысының ( $h^2+k^2+l^2$ ) жұп сандары дәлелдейді.

Рентгенограммаларды индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығын жазықтық аралық арақашықтықты квадраттарының кері шамасының эксперименталды және теориялық мәндерінің сәйкестігі дәлелдейді [4].

Синтезделініп алынған қоспалардың тәжірибелік тығыздықтары пикнометр әдісі бойынша анықталды [5]. Индифферентті сұйықтық ретінде толуол таңдалып алынды. Себебі ол зерттеліп отырған қосылыстарға химиялық инертті және оның тығыздығы температураға байланысты мүлдем аз өзгереді. 1 мл көлемді пикнометр және аналитикалық таразы пайдаланылды (0,0001 г дәлдікпен).

1–3 кестелерде көрсетілген анықтамалар көмегімен жаңа ферриттердің сингония типтері мен ұяшық параметрлері анықталды.

1 - кесте

**La<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> қосылысының рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері**

$I/I_0$	$D, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
9	3,9624	637	014; 023	637; 638
13	3,9217	650	220	
6	3,6992	731	030	733
5	3,5575	790	222	791
26	2,8876	1199	232	1198
8	2,8865	1200	224	1207
100	2,7789	1295	400	1288
31	2,5122	1584	206	1575
53	2,5007	1599	305	1601
17	2,2674	1945	243	1942
14	2,0735	2326	335	2334
7	2,0043	2489	245	2497
26	1,9611	2600	440	2607
11	1,9029	2762	237; 350	2759; 2769
5	1,8539	2910	352	2909
6	1,8279	2993	155	2988
6	1,8153	3035	138	3036
8	1,8028	3077	353; 602	3072; 3082
4	1,7550	3247	063	3245
7	1,7467	3278	238	3280
11	1,6977	3470	0.0.10	3470
29	1,4706	4624	174	4629
9	1,3894	5180	259; 275	5173; 5185
6	1,3847	5215	800	5214
12	1,2420	6483	1.6.10	6484

**$\text{La}_2\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  қосылысының рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері**

$I/I_0$	$D, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
14	3,9217	650	203; 220	640; 652
8	3,6779	739	300	733
7	3,4930	820	130	815
6	2,8876	1199	232	1199
10	2,8200	1257	006	1256
100	2,7789	1295	034	1291
36	2,6968	1375	134	1373
6	2,6325	1443	402	1443
24	2,5206	1574	206	1582
33	1,9917	2521	137	2524
19	1,8382	2959	038	2966
8	1,7550	3247	603	3247
20	1,6930	3489	0.0.10	3489
17	1,6040	3887	615	3887
14	1,4854	4532	365	4538
16	1,4533	4735	370	4725
13	1,4507	4752	371	4760
14	1,3882	5189	259	5189
11	1,3849	5214	080	5214
9	1,3096	5831	1.3.12	5834
6	1,2602	6297		
14	1,2420	6483	3.3.12	6490

 **$\text{La}_2\text{K}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  қосылысының рентгенограммасын индицирлеу нәтижелері**

$I/I_0$	$D, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
15	3,9351	646	014; 023; 220	638; 637; 647
5	3,6945	733	300	728
43	2,7973	1278	034; 125	1285; 1275
100	2,7802	1294	400	1295
22	2,7029	1369	134; 140	1366; 1376
3	2,6362	1439	402	1434
15	2,5206	1574	206	1576
18	2,2708	1939	144	1932
7	2,2018	2063	136; 501	2058; 2062
39	1,9671	2584	344; 504	2580; 2580
4	1,9057	2754	237; 350	2757; 2751
10	1,8434	2943	601	2947
9	1,7643	3213	525	3217
9	1,7559	3243	260	3237
15	1,6951	3480	0.0.10	3480
39	1,6047	3883	1210	3885
12	1,4872	4521	074	4522
12	1,4547	4726	371	4728
18	1,3894	5180	800	5179
7	1,3128	5802	365	5806
9	1,3096	5831	2.5.10	5827
6	1,2601	6298	0.0.12	6306
19	1,2429	6473	480	6473
5	1,2277	6635	657	6641

Алынған фазалардың кристалдық-химиялық көрсеткіштері есептеліп, 4-кестеде көрсетілген.

4 - к е с т е

**Синтезделген фазалардың рентгенографиялық көрсеткіштері**

Қосылыс	Сингония түрі	Элементар ұяшық параметрі, Å		$V_{\text{ұяшық}} (\text{Å})^3$	Z	$V_{\text{эл.ұяшық}} \text{Å}$	Тығыздық $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	
		a	c				рентг.	пикн.
La <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Тетрагоналды	11,08	16,98	2084,57	8	260,57	4,90	4,74
La <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Тетрагоналды	11,08	16,93	2078,44	8	259,805	5,23	5,02
La <sub>2</sub> K <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Тетрагоналды	11,12	16,95	2095,94	8	261,99	5,49	5,23

Рентгенографиялық зерттеу нәтижелері бойынша алынған қосылыстар көлемі центрленген тетрагоналды сингонияда кристалданатындығы анықталды. Рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары мәндерінің сәйкестігі де рентгенографиялық зерттеу нәтижелерінің дұрыстығын дәлелдейді.

References

- 1 *Taylor K.I., Timofeyev N.I.* Oxygen compounds of rare-earth elements: Reference book. — М.: Metallurgy, 1986. — 480 p.
- 2 *Oxide materials in electronic technology (collected articles).* — М.: Znanie, 1983. — 64 p.
- 3 *Letyuk L.M., Zhuravlev G.I.* The Chemistry and technology of ferrites: Textbook for educational institution. — L.: Chemistry, 1983. — 256 p.
- 4 *Penkalya T.* Essays on crystal chemistry. — L.: Chemistry, 1974. — 496 p.
- 5 *Geguzin Ya.E.* The microscopic defects in metals. — М.: Metallurgy, 1962. — 252 p.

Е.С.Мұстафин, Р.З.Касенов, А.М.Пудов, Д.А.Кайкенов, Ш.А.Халенов

**Синтез и рентгенографическое исследование ферритов состава La<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Me — Li, Na, K)**

Твердофазным способом по керамической технологии из оксидов лантана (III), железа (III), карбонатов щелочных металлов впервые синтезировано 3 соединения состава La<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Me — Li, Na, K). Методом рентгенофазового анализа определены типы сингонии и параметры элементарных ячеек синтезированных соединений.

E.S.Mustafin, R.Z.Kasenov, A.M.Pudov, D.A.Kaykenov, Sh.A.Halenov

**Synthesis and radiographic investigation of ferrites with the following composition La<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Me — Li, Na, K)**

There were synthesized three compounds of the following composition La<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Me — Li, Na, K) by solid-phases method on the ceramic technology from lanthanum (III) and iron (III) oxides as well as alkali metal carbonates. The types of symmetry and unit cell parameters of the synthesized compounds were determined by X-ray method.

Л.К.Абуляисова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru)

## Сопряжение и конформации молекул

В статье рассмотрено конформационное поведение сопряженных систем от простейшего бутадиена до полизамещенных ароматических соединений. Приведены многочисленные примеры экспериментального изучения (методы УФ, ИК, ФЭ, ЯМР спектроскопии, дипольных моментов и др.) конформационной неоднородности молекул. Показано, что, в зависимости от фазового состояния вещества, наличия и топологии заместителей, их электронной природы и тепловых флуктуаций, копланарная конформация сопряженных молекул может быть не единственной и даже не преимущественной.

*Ключевые слова:* сопряжение и конформации молекул, транс-конформация, гош-конформация, цис-конформация, твист-конформация, ИК-спектроскопия, микроволновая спектроскопия.

По классическим представлениям свободное внутреннее вращение возможно вокруг любых одинарных химических связей [1–3]. Однако оно затруднено в сопряженной системе, в которой делокализация электронного облака препятствует свободному вращению относительно простых связей (углерод-углерод, углерод-кислород и др.). Это приводит к появлению поворотной изомерии и уже для такой простейшей сопряженной системы, как бутадиен, существованию нескольких изомеров (цис-, транс-) [4–6]. Превращение последних друг в друга происходит гораздо легче, чем в случае цис-транс-изомеров олефинов. Поэтому указанные формы бутадиена считают конформерами (высота энергетического барьера 2,6 ккал/моль). Как установлено методом дифракции электронов [7], преимущественной, но не единственной, конформацией молекулы бутадиена является S-транс-конформация. В [5] приведены новые и уточненные результаты теоретических (*ab initio* и метод функционала плотности) и экспериментальных исследований (УФ-спектры), подтверждающие, что глобальный минимум торсионного потенциала вращения принадлежит транс-конформации, локальный минимум — гош-конформации, седловые точки — S-цис- и твист-конформерам.

Однако существует мнение, что сопряженной системе, такой как замещенное ароматическое ядро, соответствует единственная планарная конформация. Но не всегда наличие сопряжения может быть доказательством плоского строения молекул. Резонансное взаимодействие реализуется и в неплоских формах. Например, при изучении химических сдвигов в спектрах ЯМР [8–10] было установлено, что у эфиров фенолов, в отличие от сульфидов и селенидов, сопряжение сохраняется и в неплоской конформации.

Кроме того, в результате тепловых флуктуаций возникает статистическое распределение конформаций молекулы, поэтому при данной температуре в объеме вещества имеются молекулы в различных конформациях, а не только в конформации с минимальной энергией [3]. Следствием этого является тот факт, что физические характеристики соединения, измеренные при конкретной температуре, представляют собой средние значения по статистическому распределению конформаций. К примеру, минимальной энергией из конформеров дихлорэтана обладает *транс*-конформер. Вследствие симметрии молекулы его дипольный момент равен нулю. Однако экспериментально измеряемый дипольный момент дихлорэтана при комнатной температуре составляет около 1,12 Д, что является результатом вклада других конформаций.

Также следует добавить, что молекулы одного и того же соединения в разных фазовых состояниях могут отличаться конформациями, т.е. энергетически выгодная в одной фазе конформация может быть нестабильной в другой [11–13]. В этом отношении примечателен бифенил. Его молекула в кристалле является плоской [14], а в газовой фазе и изотропном растворе — неплоской: фенильные кольца располагаются под углом 40–45 и 30° [2] соответственно. Объясняется это тем, что межмолекулярные силы в кристалле незначительно изменяют длины связей и валентные углы, но могут существенно повлиять на углы внутреннего вращения — заставить молекулу приобрести ту конформацию, которая не является устойчивой в газовой или жидкой фазе.

В других замещенных ароматических молекулах поворот вокруг связей, являющихся проводниками сопряжения, также невыгоден с точки зрения внутримолекулярных взаимодействий, тем не менее весьма распространен. Так, в кристаллах нитробензолов, нитронафталинов [15], нафтоиных ки-

слот [16] группы  $\text{NO}_2$  или  $\text{COOH}$ , сопряженные с бензольным ядром, отклонены от ядра на  $0\text{--}15^\circ$ . Такие отклонения происходят за счет эффектов упаковки или, иначе говоря, вследствие межмолекулярных взаимодействий.

По данным микроволновой и рентгеновской спектроскопии [17, 18] наиболее устойчивой конформацией стерически не затрудненного нитробензола является планарная конформация. Экспериментальные величины барьера внутреннего вращения составляют  $2,8\text{--}3,3$  ккал/моль [18, 19]. Причина отличия последних результатов от приведенных выше, — по-видимому, в разных агрегатных состояниях нитробензолов.

Поворот нитрогруппы в нитромезитиле подтвержден рентгеноструктурным анализом [20]. Выводы о снижении сопряжения вследствие поворота заместителя сделаны из данных УФ-спектров [21] и эффектов экранирования в спектрах ЯМР [22] производных дурола. Для этих соединений получены следующие величины углов, характеризующих выход из копланарности:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$   $65^\circ$ ;  $\text{OCH}_3$   $49^\circ$ ;  $\text{NO}_2$   $54^\circ$ . В результате таких поворотов погашаются соответственно 58, 35 и 41 % мезомерии.

В молекуле гексанитробензола при полной копланарности возникают существенные затруднения между нитрогруппами. В реальной конформации эти затруднения уменьшаются за счет деформаций валентных углов и нарушения копланарности сопряженной системы. Так, в вышеназванной молекуле угол поворота нитрогрупп вокруг связей  $\text{C}\text{--}\text{N}$  равен  $53^\circ$  [23, 24], в структуре 1,5-динитронафталина —  $65^\circ$  [25].

Для арилметилловых эфиров и их тио- и селеноаналогов [26] возможны и плоские, и неплоские структуры (за счет эффективного  $p, \pi$ -сопряжения или его ослабления соответственно). Конформацию молекул определяют имеющиеся в ароматическом кольце заместители. Авторами работ [8–10] был сделан вывод о том, что вариация заместителей от акцепторов до доноров увеличивает торсионный угол, характеризующий конформацию молекул. Вопрос о том, какая из конформаций для молекул, содержащих заместители различной природы, является предпочтительной, не решается без использования соответствующих методов или вычислений. Так, методами дипольных моментов, эффекта Керра, ИК, ЯМР и др. [26, 27] установлено, что при отсутствии других заместителей в ароматической системе большинства кислородсодержащих соединений либо при наличии в *para*- и *meta*-положениях кольца различных по природе заместителей плоские конформации преобладают. В присутствии же сильных электронодонорных заместителей в *para*-положении кольца вследствие конкурентного сопряжения реализуются неплоские структуры. Например, у незамещенного в кольце фенола имеются и ортогональные, и плоские конформации. Согласно методам МВ-, ИК-спектроскопии и термодинамическим расчетам плоские конформации более устойчивы (величина барьера внутреннего вращения вокруг связи  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--}\text{O}$  для стабильной конформации составляет  $14,23$  кДж/моль) [28, 29]. В то же время газозная фотоэлектронная спектроскопия не выявила признаков конформационной неоднородности фенола [30].

Для анизолы было найдено [26], что атом кислорода выведен из плоскости бензольного кольца на угол, равный  $4^\circ$ .

Аналогичные соединения серы и селена без заместителей в бензольном кольце являются, напротив, неплоскими, что обусловлено ослаблением  $p, \pi$ -сопряжения и возможными эффектами  $\pi, d$ - или  $\pi, \sigma^*$ -взаимодействия. Для соединений, обладающих сильными электроноакцепторными *para*-заместителями, характерны плоские конформации, в случае сильных электронодонорных заместителей — неплоские конформации [26, 27].

Согласно данным ИК-, МВ-спектроскопии и термохимическим исследованиям тиофенол существует в плоской форме [28]. Напротив, согласно методу спектроскопии ЯМР в жидких кристаллах молекула тиофенола имеет неплоское строение с величиной торсионного угла  $26 \pm 3^\circ$  [31].

По данным [26] молекулы тиофенола в жидком и кристаллическом состояниях образуют различные ассоциаты. Их возникновение связано с отклонением структуры молекул от плоской, из чего следует большая некопланарность молекул тиофенола в твердой фазе, чем в газовой. Экспериментальные величины барьера внутреннего вращения вокруг связи  $\text{C}\text{--}\text{S}$  для наиболее устойчивой конформации  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  равны  $3,34$  кДж/моль [28],  $2,09$  кДж/моль [30],  $1,17$  кДж/моль [29]. Известно, что при комнатной температуре при барьерах менее  $2,5$  кДж/моль существует свободное вращение фрагментов в молекулах [31]. Различие в данных может быть связано с различными конформациями, реализующимися в газовой фазе и в твердой или жидкой фазах. Интересно отметить, что результаты



УФ [31], ФЭ [29, 30] и рентгеновской эмиссионной [32] спектроскопии показали отсутствие конформационной изомерии в молекуле тιοфенола.

Об обратном, т.е. о наличии конформационной изомерии, свидетельствуют достаточно многочисленные данные экспериментальных исследований метилфенилсульфида (тиоанизола): по результатам фотоэлектронной спектроскопии [30, 33] преимущественной конформацией является близкая к плоской, менее выгодной — близкая к ортогональной. Разность энергий двух ротамеров составляет  $3,5 \pm 0,3$  кДж/моль [33]. Повышение температуры изменяет интенсивность полос ионизации в соответствии с ростом заселенности неплоского конформера. Рентгеновский флуоресцентный спектр [32] этой молекулы подтверждает наличие конформационной изомерии.

Для изучения пространственного строения метилфенилсульфида в жидком состоянии использовались методы дипольных моментов и двойного лучепреломления в электрическом поле [34]. Их выводы однозначны: молекула метилфенилсульфида неплоская. Величина двугранного угла составляет  $23 \pm 5^\circ$ , а по константам Керра —  $40^\circ$ . Различные значения угла объясняют отличием применявшихся расчетных схем [34]. Для метилфенилсульфида в пара́х электронографическим методом найдено, что величина угла равна  $45 \pm 10^\circ$  [35].

В случае *para*-хлор- и бромзамещенных метиларилсульфидов более стабильным конформером является близкий к плоскому [28], а для *para*-нитрозамещенного соединения — плоский конформер [29]. Анализ дальних констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР позволил авторам работы [36] сделать следующий вывод: молекулы  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$  ( $R = \text{H}, \text{F}, \text{CH}_3$ ) имеют двукратный барьер внутреннего вращения около связи  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-S}$  с величинами барьера (кДж/моль): для  $R = \text{H}$  5,4,  $R = \text{F}$  3,8,  $R = \text{CH}_3$  3,8. Существование конформеров подтверждается спектрами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  в жидких кристаллах и данными метода дипольных моментов для указанных замещенных соединений [37]. Микроволновые исследования [38] показали, что в молекуле  $n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$  существует стабильный плоский конформер и менее стабильный — близкий к ортогональному. При этом разность энергий ротамеров составила  $3,0 \pm 1,0$  кДж/моль [38].

На основании интерпретации химических сдвигов ЯМР в большой серии замещенных алкиларилсульфидов авторами [9, 37] предположено, что варьирование заместителей от акцепторов до доноров увеличивает торсионный угол, определяющий конформацию молекул.

В УФ- и ИК-спектрах *para*-замещенных метил-, дифторметил- и трифторметиларилсульфидов [39–41] наблюдаются отдельные полосы поглощения, относящиеся к обоим конформерам.

Конформационное поведение сложных эфиров фенолов и сложных эфиров бензойных кислот схоже. Строение фениловых эфиров бензойных кислот изучено методом рентгеноструктурного анализа для кристаллического состояния. В растворе некоторые фенилбензоаты исследовались методом дипольных моментов [42, 43]. Было показано, что сложноэфирный фрагмент в молекулах, как и во всех ациклических сложных эфирах, существует в *Z*-конформации. Ароматическое кольцо бензоатного фрагмента лежит в плоскости сложноэфирной группы, а ароматическое кольцо феноксильного фрагмента выведено из этой плоскости на значительный угол. В растворе в  $\text{CCl}_4$  он составляет приблизительно  $70 \pm 10^\circ$  [43]. Экспериментальные сведения о строении фенилбензоата в газовой фазе отсутствуют.

Сведения в литературе о наиболее устойчивой конформации сложных эфиров фенолов неоднозначны. Авторы работы [43] сделали вывод о тенденции феноксильного радикала в сложных эфирах занимать ортогональную конформацию. Результаты статистического анализа рентгеноструктурных данных для фениловых эфиров уксусной кислоты [44] показали, что преобладание ортогональной формы в ацетоксифенильной группе даже в отсутствие в фенильном кольце *ortho*-заместителей отмечается как закономерность. А в присутствии одного или двух *ortho*-заместителей в феноксильной группе заселенность ортогональной конформации увеличивается [43]. Косвенная экспериментальная оценка барьера вращения в метилбензоате составляет 22,2 кДж/моль, а прямая оценка методом микроволновой спектроскопии в близких по строению бензальдегиде и его дейтерированном аналоге — 20,5–22,0 кДж/моль [44]. С другой стороны, кристаллографические данные подтверждают предположение авторов [43] о планарной взаимной ориентации карбонильной группы и ароматического фрагмента за счет их сопряжения в незамещенных сложных эфирах бензойных кислот. Присутствие единственного *ortho*-заместителя уже дестабилизирует сопряженную форму. Введение двух *ortho*-заместителей приводит к стабилизации структуры с ортогональным расположением плоскостей бензольного кольца и карбонильной группы. Однако образование внутримолекулярной водородной связи снова делает молекулу плоской.

Перед автором настоящей статьи не стояла задача охватить всю литературу по конформационному анализу сопряженных систем, в чем даже в принципе не было необходимости. Приведенных здесь данных экспериментальных исследований разнообразных сопряженных систем, на наш взгляд, вполне достаточно, чтобы показать и подтвердить существование не единственной конформации молекул, а дискретного ряда значимых конформаций.

## References

- 1 Iliel, E., Allinger, N. et al. Conformational Analysis. — 1st ed. — M.: Mir, 1969. — 467 p.
- 2 Dashevsky V.G. Conformation of Organic Molecules. — 1st ed. — M.: Chemistry, 1974. — 432 p.
- 3 Dashevsky V.G. Conformational Analysis of Organic Molecules. — 1st ed. — M.: Chemistry, 1982. — 272 p.
- 4 Braude E.A., Uayt E.S. The Successes of Stereochemistry. — M.: Goskhimizdat, 1961. — P. 331.
- 5 Karpfen A., Parasuk V. Accurate Torsional Potentials in Conjugated Systems: ab Initio and Density Functional Calculations on 1,3-butadiene and Monohalogenated Butadienes // Mol. Phys. — 2004. — Vol. 102. — № 8. — P. 819–826.
- 6 Potapov V.M. Stereochemistry. — 2nd ed. — M.: Khimiya, 1976. — 695 p.
- 7 Bekker G. Introduction to the Electron Theory of Organic Reactions. — 3rd ed. — M.: Mir, 1977. — 658 p.
- 8 Bzhezovsky V.M., Kalabin G.A. et al. Study of Conjugation Effects by NMR Spectroscopy. Communication 3. The <sup>13</sup>C NMR Spectra of Alkylphenyl Sulphides and Ethers // Izv. Acad. Nauk USSR. — 1976. — № 9. — P. 1999–2004.
- 9 Bzhezovsky V.M., Kalabin G.A. et al. Study of Conjugation Effects by NMR Spectroscopy. Communication 11. The Effects of Alkyl Groups in Substituted Alkyltiobenzenes // Izv. Acad. Nauk USSR. Ser. Khim. — 1981. — № 7. — P. 1525–1530.
- 10 Bzhezovsky V.M., Dolenko G.N. et al. Study of Conjugation Effects by NMR Spectroscopy. Communication 12. Electronic Structure of Alkylphenyl Sulphides, Sulphoxides and Sulphones // Izv. Acad. Nauk USSR. Ser. Khim. — 1981. — № 8. — P. 1784–1789.
- 11 Averyanov E.M., Zhuikov V.A. et al. Variation in the Conformation of Mesogenic Molecules Induced by Phase Transitions in Uniaxial Liquid Crystals // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1981. — Vol. 81. — № 1 (7). — P. 210–216.
- 12 Averyanov E.M., Mineev L.I. Variation in the Conformation and Electronic Structure of Molecules at Phase Transitions in Uniaxial Liquid Crystals // Zh. Strukt. Khim. — 1986. — Vol. 27. — № 2. — P. 82–87.
- 13 Timofeeva T.V., Chernikova N. et al. Theoretical Calculation of the Spatial Distribution of Molecules in Crystals // Uspekhi Khimii. — 1980. — Vol. 49. — P. 966–997.
- 14 Hargreaves A., Rizvi S.H. The Crystal and Molecular Structure of Biphenyl // Acta Cryst. — 1962. — Vol. 15. — P. 365–373.
- 15 Dashevsky V.G., Struchkov Yu.T. et al. Conformations of Overweighted Aromatic Nitrocompounds // Zh. Strukt. Khim. — 1966. — Vol. 7. — № 4. — P. 594–602.
- 16 Dashevsky V.G., Avoyan R. et al. Features of the Structure and Reactivity of Some Galogennaftoic Acids. I. Reactivity and Conformation // Zh. Org. Khim. — 1968. — Vol. 4. — P. 891.
- 17 Trotter J. Crystal Structure of Nitrobenzene at –30° // Acta Cryst. — 1959. — Vol. 12. — P. 884–888.
- 18 Hog J.H., Nygaard L. et al. Microwave Spectrum and Planarity of Nitrobenzene // J. Mol. Struct. — 1971. — Vol. 7. — P. 111–121.
- 19 Correll T., Larsen N.W. et al. Equilibrium Configuration and Barriers of Four Fluorine Substituted Nitrobenzenes, Obtained by Microwave Spectroscopy // J. Mol. Struct. — 1980. — Vol. 65. — P. 43–49.
- 20 Nagakura S., Koyima M. et al. Electronic Spectra and Electronic Structures of Nitrobenzene and Nitromesitylene // J. Mol. Spectr. — 1964. — Vol. 13. — № 2. — P. 174–192.
- 21 Wepster B.M. Steric Effects on Mesomerism. XV†. Comparative Investigations Involving Ultra-violet Absorption Spectra, Molecular Refractions, Basic Strengths, and Rates of Reaction of Derivatives of Nitrobenzene // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. — 1957. — Vol. 76. — P. 335–356.
- 22 Woolfenden W.R., Grant D.M. Carbon-13 Magnetic Resonance. V.1. Conformational Dependence of the Chemical Shifts in the Methylbenzenes // J. Am. Chem. Soc. — 1966. — Vol. 88 (7). — P. 1496–1502.
- 23 Trotter J. Crystal and Molecular Structures of m-Dinitrobenzene and p-Dinitrobenzene // Canad. J. Chem. — 1961. — Vol. 39. — P. 1638–1644.
- 24 Akopyan Z.A., Struchkov Y.T. et al. The Crystal and Molecular Structure of Hexanitrobenzene // Zh. Strukt. Khim. — 1966. — Vol. 7. — № 3. — P. 408–416.
- 25 Trotter J. The Crystal Structure of 1,5-Dinitronaphthalene // Acta Cryst. — 1959. — Vol. 13. — P. 95–99.
- 26 Vereshchagin A.N., Chmutova G.A. et al. Kerr Constants and Spatial Structure of Selenoanizoles // Izv. Acad. Nauk USSR. Ser. Khim. — 1973. — № 6. — P. 1244–1246.
- 27 Cheryukanova G.Y., Wolfson S. et al. The Anisotropy of Polarizability and Intermolecular Interactions in para-Substituted Dimethylaniline // Izv. Acad. Nauk USSR. Ser. Khim. — 1974. — № 8. — P. 1800–1804.
- 28 Schaefer T., Baleja J.D. et al. An increased internal rotational barrier in thiophenol caused by meta substituents // Can. J. Chem. — 1985. — Vol. 63. — P. 2471–2475.
- 29 Chen P.C., Chen S.C. Theoretical Study of the Internal Rotational Barriers in Nitrobenzene, 2-Nitrotoluene, 2-Nitrophenol, and 2-Nitroaniline // Int. J. Quant. Chem. — 2001. — Vol. 83. — № 6. — P. 332–337.

- 30 Pross A., Radom L. Theoretical Approach to Substituent Effects. Phenols and Phenoxide Ions // J. Org. Chem. — 1980. — Vol. 45. — P. 818–826.
- 31 Internal Rotation of Molecules. — 3rd ed. — M.: Mir, 1977. — 510 p.
- 32 Dolenko G.N., Voytyuk A.A. et al. The Study of Rotational Isomerism of Thiophenols and Thioanizoles // J. Strukt. Khim. — 1982. — Vol. 23. — № 2. — P. 34–38.
- 33 Schweig A., Thon N. Measurement of Relative Conformational Stabilities by Variable Temperature Photoelectron Spectroscopy. A Study of Rotational Isomerism in Thioanisole // Chem. Phys. Lett. — 1976. — Vol. 38. — № 3. — P. 482–485.
- 34 Aroney M.J., LeFevre R.J.W. et al. Molecular Polarisability. The Conformations as Solutes of 9,10-Dihydroanthracene, Anthrone and Xanthone // J. Chem. Soc. (B). — 1971. — Vol. 82. — P. 1132–1135.
- 35 Zaripov N.M. Electron Diffraction Study of the Molecular Structure of Thioanizole // J. Strukt. Khim. — 1976. — Vol. 17. — № 4. — P. 741–743.
- 36 Schaefer T., Baleja J.D. Motion about the Csp<sup>2</sup>-S Bond in Thioanisole and Some Derivatives by the J Method // Can. J. Chem. — 1986. — Vol. 64. — P. 1376–1381.
- 37 Emsly J.M., Longeri M. et al. The Conformation of Thioanisoles Studied Using Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Liquid Crystalline Solutions // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. — 1982. — P. 1289–1296.
- 38 Bzhezovskii V. M., Kapustin E.G. Potential Functions of Internal Rotation around the Csp<sup>2</sup>-S Bond and Intramolecular Interactions in Thioanizoles p-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>3</sub> // Russ. J. Gen. Chem. — Vol. 74. — № 1. — P. 74–82.
- 39 Panov A.M., Ratovsky G.V. et al. The Study of Conformational Composition of Alkylarylsulfides by UV spectroscopy // Zh. Org. Khim. — 1983. — Vol. 33. — № 3. — P. 517–524.
- 40 Ratovsky G.V., Shivernovskaya O.A. et al. Spectral Estimation of the Conformational Composition and Intramolecular Interactions in Alkylarylsulfides // Zh. Org. Khim. — 1989. — Vol. 59. — № 10. — P. 2273–2277.
- 41 Shivernovskaya O.A., Ratovsky G.V. et al. Spectral Characteristics and Conformational Composition of Difluoromethyl- and Trifluoromethylarylsulfides // Ukr. Khim. Zh. — 1992. — Vol. 58. — № 8. — P. 687–693.
- 42 Bredikhin A.A., Frolova L.W. et al. The conformations of o,o-dimethylsubstituted diphenyl ethers in solution according to the electro-optical methods // Izv. Acad. Nauk USSR. Ser. Khim. — 1988. — № 2. — P. 350–354.
- 43 Bredihin A.A., Kirillovich K.V. et al. Polarity, Polarizability and Structure of the Esters. Comm. 8. Regularities of Spatial Structure and Electro-optical Characteristics of the Esters of Benzoic Acids // Izv. Acad. Nauk USSR. Ser. Khim. — 1991. — № 4. — P. 795–801.
- 44 Bredihin A.A., Frolova L.V. et al. Polarity, Polarizability and Structure of the Esters. Comm. 4. Conformation of the para-Substituted Phenylacetate in solution // Izv. Acad. Nauk USSR. Ser. Khim. — 1989. — № 4. — P. 1555–1559.

Л.К.Әбуляисова

### Қосарлану және молекулалар конформациясы

Мақалада ең қарапайым қосарланған жүйе — бутадиеннен полиорынбасылған хош иісті қосылыстарға дейінгі жүйелердің конформациялары қарастырылған. Молекулалардың конформациялары біртекті еместігінің тәжірибелік зерттеуінің (УК, ИҚ, ФЭ, ЯМР спектроскопиясы, диполь моменттер әдістері т.б.) көп мысалдары келтірілген. Заттың фазалық күйіне орынбасушылардың бар болуы мен топологиясына, олардың электрондық табиғаты және жылулық флуктуацияларына байланысты қосарланған молекулалардың жазық конформациясының жалғыз еместігі, тіпті басымды емес бола алатыны көрсетілген.

L.K.Abulyaisova

### Conjugation and molecular conformations

The article considers the conformational behavior of the simplest conjugated systems butadiene to polysubstituted aromatics. The paper presents numerous examples of experimental study (methods of UV, IR, PE, NMR spectroscopy, dipole moments, etc.) of the conformational heterogeneity of the molecules. It is shown that depending on the phase state of matter, the presence and topology of the substituents, their electronic nature and the thermal fluctuations of the coplanar conformation of conjugated molecules can not be the sole or even predominant.

УДК 541.123.31:547.55.42

Р.М.Несмеянова<sup>1</sup>, Р.Ш.Еркасов<sup>2</sup>, Р.Г.Рыскалиева<sup>3</sup>, Р.С.Оразбаева<sup>2</sup>, С.М.Болысбекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова;

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.М.Гумилева, Астана (E-mail: erkas@mail.ru);

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

### **Растворимость в системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода при 25 °С**

Исследована гетерогенная равновесная растворимость четырехкомпонентной системы нитрат цинка – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °С. При изучении исходных компонентов, эвтонического состава, составляющих трехкомпонентной системы карбамид – азотная кислота – вода и нитрат цинка – карбамид – вода определены двойные соединения, что показывает их наличие, а также концентрационные границы новых соединений — одновременно карбамида, нитрата цинка и азотной кислоты.

*Ключевые слова:* нитрат цинка – карбамид – азотная кислота – вода, гетерогенная равновесная растворимость.

В продолжение исследований систем соль *s*-металла–амид–кислота–вода, которые позволили установить факт и условия образования новых соединений, закономерности взаимного влияния и взаимодействия компонентов в системах, определить их строение, структуру и свойства [1, 2], с целью изучения растворимости в системах и получения новых координационных соединений, содержащих в своём составе одновременно соль металла, амид и неорганическую кислоту, изучена растворимость при температуре 25 °С в четырёхкомпонентной системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода.

Изучение растворимости проводили по известной ранее методике [3]. Равновесие в системах устанавливалось в течение суток. Пробы твёрдой и жидкой фаз анализировали на содержание нитрата цинка (по количеству иона цинка прямым комплексонометрическим титрованием трилоном Б), карбамида (по содержанию азота, найденного методом Кьельдаля), азотной кислоты (титрованием 0,1 н. раствором гидроксида натрия) [4, 5].

Изучению растворимости в системе предшествовало уточнение положения эвтонических точек в ранее изученных трёхкомпонентных системах карбамид–азотная кислота–вода, нитрат цинка–карбамид–вода при 25 °С [6, 7].

Фигуративные точки на проекции диаграммы выражают солевой состав системы, для учёта содержания воды в системе рассчитаны значения водного числа.

Результаты по растворимости в этой системе приведены в % (масс.) в таблице и графически изображены в виде центральной проекции на рисунке.

Взаимодействие в системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода при 25 °С

№ точки	Состав жидкой фазы, % (масс.)			Состав жидкой фазы в сухих компонентах, % (масс.)			Водное число, ω	Равновесная твёрдая фаза
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		
1	23,18	59,82	0	17	27,93	72,07	0	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
2	22,41	58,4	2,36	16,83	26,94	70,22	2,84	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
3	21,54	57,13	5,2	16,13	25,68	68,12	6,20	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
4	21,59	55,3	7,2	15,91	25,67	65,76	8,57	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
5	21,63	54,66	7,2	16,51	25,91	65,47	8,62	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2HNO <sub>3</sub>
6	25,15	51,14	10,36	13,35	29,02	59,02	11,96	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
7	25,3	49,3	12,78	12,62	28,95	56,42	14,63	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
8	28,65	41,13	15,14	15,08	33,74	48,43	17,83	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
9	30,16	38,42	16,1	15,32	35,62	45,37	19,01	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
10	32,3	36,39	17,23	14,08	37,59	42,35	20,06	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
11	34,09	34,02	18,22	13,67	39,49	39,41	21,10	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·HNO <sub>3</sub>
12	35,65	31,26	15,09	18	43,48	38,12	18,40	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
13	36,44	28,27	11,12	24,17	48,05	37,28	14,66	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
14	37,62	27,37	7,23	27,78	52,09	37,90	10,01	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
15	36,19	26,29	4,62	32,9	53,93	39,18	6,89	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
16	36,24	25,99	1,76	36,01	56,63	40,62	2,75	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
17	36,33	26,19	0	37,48	58,11	41,89	0	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
18	34,03	29,55	17,42	19	42,01	36,48	21,51	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
19	34,51	25,72	20,02	19,75	43,00	32,05	24,95	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
20	34,33	22,67	21,28	21,72	43,86	28,96	27,18	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
21	32,29	19,64	22,75	25,32	43,24	26,90	29,86	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
22	35,98	17,02	19,99	27,01	49,29	23,32	27,39	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
23	39,66	15,03	17,11	28,2	55,24	20,93	23,83	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
24	41,79	13,78	15,37	29,06	58,91	19,42	21,67	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
25	45,37	12,27	12,21	30,15	64,95	17,57	17,48	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
26	46,64	11,15	9,94	32,27	68,86	16,46	14,68	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
27	50,24	10,32	6,94	32,5	74,43	15,29	10,28	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
28	50,71	9,88	5,41	34	76,83	14,97	8,20	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
29	53,65	8,91	2,65	34,79	82,27	13,66	4,07	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
30	56,12	8,43	0	35,45	86,94	13,06	0	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
31	0	60,19	11,62	28,19	0	83,82	16,18	1,40	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
32	2,93	60,7	12,54	23,83	3,85	79,69	16,46	1,13	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
33	5,57	60,95	13,14	20,34	6,99	76,51	16,50	0,94	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
34	7,44	62,31	13,88	16,37	8,90	74,51	16,59	0,73	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
35	10,38	63,21	14,41	12	11,80	71,83	16,37	0,51	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$
36	12,33	61,05	13,92	12,7	14,12	69,93	15,95	0,55	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$
37	15,23	57,83	12,93	14,01	17,71	67,25	15,04	0,63	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$
38	18,06	56,09	10,87	14,98	21,24	65,97	12,79	0,68	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HNO}_3$
39	9,31	60,57	17,77	12,35	10,62	69,10	20,28	0,54	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
40	11,1	56,75	20,02	12,13	12,63	64,58	22,79	0,54	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
41	11,77	53,09	23,14	12	13,38	60,33	26,29	0,54	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
42	11,26	47,68	28,85	12,21	12,83	54,31	32,86	0,57	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
43	12,72	44,22	31,33	11,73	14,41	50,10	35,49	0,55	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
44	13,48	39,69	34,8	12,03	15,32	45,12	39,56	0,58	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
45	13,36	37,35	37,29	12	15,18	42,44	42,38	0,59	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
46	13,41	39,3	32,85	14,44	15,67	45,93	38,40	0,72	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
47	13,3	28,57	42,06	16,07	15,85	34,04	50,11	0,87	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
48	13,55	24,76	43,7	17,99	16,52	30,19	53,29	1,01	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
49	11,5	20,58	48,14	19,78	14,34	25,65	60,01	1,16	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
50	8,4	18,31	50,88	22,41	10,83	23,60	65,57	1,38	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
51	17,43	34,55	35,74	12,28	19,87	39,39	40,74	0,62	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
52	21,36	32,64	34	12	24,27	37,09	38,64	0,61	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
53	25,2	31,68	30,91	12,21	28,70	36,09	35,21	0,63	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
54	29,06	32,38	26,57	11,99	33,02	36,79	30,19	0,61	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
55	30,12	32,35	24,4	13,13	34,67	37,24	28,09	0,68	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
56	32,92	33,09	21,31	12,68	37,70	37,90	24,40	0,65	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
57	33,11	17,09	23,63	26,17	44,85	23,15	32,00	1,73	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
58	35,34	14,72	23,97	25,97	47,74	19,88	32,38	1,75	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
59	36,9	10,93	24,21	27,96	51,22	15,17	33,61	1,99	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
60	37,96	7,16	25,87	29,01	53,47	10,09	36,44	2,16	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
61	37,14	4,82	27,87	30,17	53,19	6,90	39,91	2,33	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
62	33,2	2,89	32,82	31,09	48,18	4,19	47,63	2,47	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
63	29,44	2,28	36,08	32,2	43,42	3,36	53,22	2,61	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
64	24,68	1,96	40,35	33,01	36,84	2,93	60,23	2,70	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
65	22,86	2,09	41,71	33,34	34,29	3,14	62,57	2,73	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
66	17,59	2,15	45,42	34,84	27,00	3,30	69,70	2,90	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
67	11,72	2,64	49,37	36,27	18,39	4,14	77,47	3,06	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

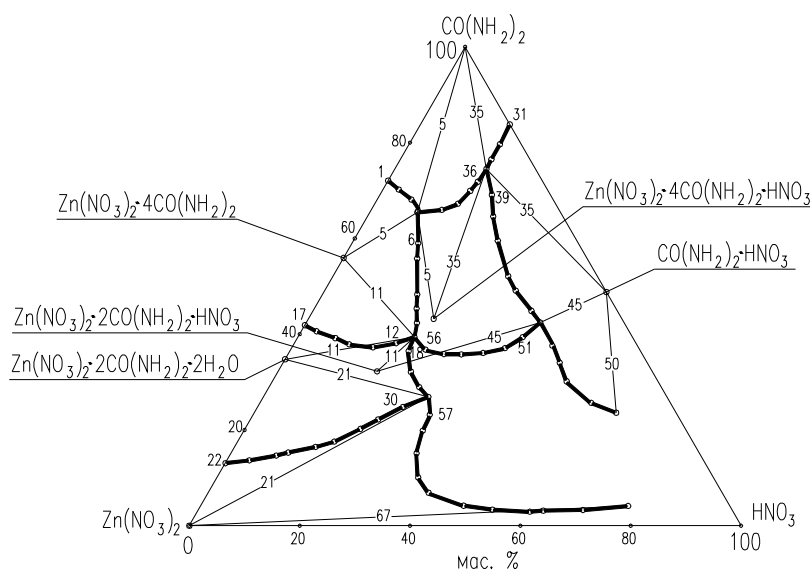


Рисунок. Центральная проекция изотермы растворимости в системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода при 25 °С

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 1–5, отвечает насыщению растворов карбамидом и тетракарбамидом нитрата цинка. Прибавление в эвтонический раствор системы нитрат цинка–карбамид–вода азотной кислоты до 7,20 % приводит к снижению содержания в жидкой фазе нитрата цинка от 23,18 до 21,63 % и карбамида от 59,82 до 54,66 %.

При концентрации азотной кислоты 7,20 % в твёрдую фазу наряду с исходным эвтоническим составом трехкомпонентной системы выделяется новое соединение — тетракарбамид дигидронитрат нитрата цинка  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2HNO_3$ . Водное число при этом незначительно уменьшается — от 0,78 до 0,77, пройдя через минимум 0,74.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 31–35, отвечает одновременному насыщению растворов карбамидом и его нитратом. Прибавление в эвтонический раствор системы карбамид–азотная кислота–вода возрастающих количеств нитрата цинка до 10,38 % приводит к повышению концентрации карбамида в жидкой фазе и образованию в точке 35 нового тройного соединения  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2HNO_3$ . Содержание азотной кислоты в жидкой фазе при совместной кристаллизации карбамида и его нитрата увеличивается от 11,62 до 14,41 %. Водное число уменьшается от 1,40 до 0,51.

Ветвь изотермы, включающая точки 5, 35–38, соответствует кристаллизации из растворов  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2HNO_3$ . Увеличение концентрации азотной кислоты в растворе от 7,20 до 14,41 % на ветви кристаллизации этого соединения приводит к понижению концентрации в растворе нитрата цинка от 21,63 до 10,38 % и увеличению содержания в нём карбамида от 54,66 до 63,21 %.

Значение водного числа на этой ветви кристаллизации уменьшается от 0,77 до 0,51, что указывает на увеличение растворимости нового тройного соединения с ростом концентрации азотной кислоты.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 5–11, отвечает насыщению растворов тетракарбамидом нитрата цинка. Кристаллизация этого двойного соединения сопровождается увеличением концентрации нитрата цинка от 21,63 до 34,09 % и уменьшением концентрации карбамида от 54,66 до 34,02 % в растворе. Концентрация азотной кислоты в этих растворах увеличивается от 7,20 до 18,22 %. Водное число уменьшается от 0,77 до 0,70, проходя через максимум 0,78.

Ветвь изотермы, включающая точки 11–17, отвечает одновременному выделению из насыщенных растворов соединений  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$  и  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Прибавление в эвтонический раствор системы нитрат цинка–карбамид–вода азотной кислоты до концентрации 18,22 % приводит к понижению содержания в растворе нитрата цинка от 36,33 до 34,09 % и повышению от 26,19 до 34,02 % карбамида. В точке 11 наблюдается образование тройного соединения  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ . Водное число при этом уменьшается от 2,66 до 0,70.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 35, 39–50, отвечает выделению из насыщенных растворов нитрата карбамида. Кристаллизация этого соединения сопровождается уменьшением содер-

жания нитрата цинка и карбамида в жидкой фазе от 10,38 до 8,40 % и от 63,21 до 18,31 % соответственно. При этом содержание азотной кислоты увеличивается от 14,41 до 50,88 %. Водное число растёт от 0,51 до 1,38. В точке состава 45 наблюдается образование тройного соединения  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ .

Ветвь изотермы, содержащая точки 11, 45, 51–56, отвечает кристаллизации тройного соединения  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ . Увеличение концентрации азотной кислоты в растворе вызывает незначительное снижение концентрации нитрата цинка и карбамида.

Ветвь изотермы, включающая точки 11, 18–21, соответствует насыщению растворов дигидратом дикарбамид нитрата цинка. Количество азотной кислоты в растворе увеличивается от 18,22 до 22,75 %, нитрата цинка и карбамида уменьшается от 34,09 до 32,29 и от 34,02 до 19,64 % соответственно. Значение водного числа увеличивается от 0,70 до 1,62.

Прибавление в эвтонический раствор системы нитрат цинка–карбамид–вода возрастающих количеств азотной кислоты до концентрации 22,75 % (точки изотермы 21–30) не оказывает влияния на составы одновременно кристаллизующихся соединений: дигидрат дикарбамид нитрата цинка и гексагидрат нитрата цинка. Рост концентрации в растворе азотной кислоты приводит к уменьшению водного числа от 2,92 до 1,62, содержание нитрата цинка в растворе снижается от 56,12 до 32,29 %, содержание карбамида увеличивается от 8,43 до 19,64 %.

Ветвь изотермы растворимости, включающая точки 21, 57–67, соответствует насыщению растворов исходной солью цинка.

Она выделяется в широком интервале концентраций компонентов из растворов, содержащих нитрат цинка от 32,29 до 11,72 %, карбамид — от 19,64 до 2,64 %, азотную кислоту — от 22,75 до 49,37 %. Водное число с ростом концентрации серной кислоты увеличивается от 1,62 до 3,06.

Итак, при изучении растворимости в четырёхкомпонентной системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода при температуре 25 °С установлено образование и концентрационные пределы кристаллизации из водных растворов известных соединений  $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ , а также новых координационных тройных соединений составов  $Zn(NO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2HNO_3$ .

## References

- 1 Ryskaliyeva R.G., Yerkašov R.Sh. et al. The interaction of calcium sulfate with protonated urea in aqueous solution at 25 °C // Bulletin of Kazakh State University. — 1996. — № 5–6. — P. 190–191.
- 2 Yerkašov R.Sh., Nesmeyanova R.M. et al. Interaction in the zinc bromide–hydrobromic acid–urea–water // Bulletin of Karaganda University. Chemistry Series. — Karaganda, 2009. — № 4. — P. 23–28.
- 3 Yerkašov R.Sh. Physico-chemical basis of the synthesis and properties of inorganic acids compounds with derivatives of acetamide, the prospects for their use: Dr. Chem. of Sciences Dis. — Voronezh, 1992. — 384 p.
- 4 Klimova V.A. Basic micromethods of organic compounds analysis. — M.: Science, 1975. — 223 p.
- 5 Schwarzenbach G., Flashka G. Complexometric titration. — M.: Chemistry, 1970. — 360 p.
- 6 Nurakhmetov N.N. Amideacids. Results of science and technology // VINITI. Ser. Phys. chem. — 1989. — № 4. — 64 p.
- 7 Sulaimankulov K.S. The compounds of urea with inorganic salts. — Frunze, 1971. — 224 p.

Р.М.Несмеянова, Р.Ш.Еркасов, Р.Г.Рысқалиева, Р.С.Оразбаева, С.М.Болысбекова

## 25 °С мырыш нитраты–карбамид–азот қышқылы–су жүйесіндегі ерігіштік

25 °С кезіндегі мырыш нитраты–карбамид–азот қышқылы–су төрткомпонентті жүйесіндегі гетерогендік тепе-теңдік ерігіштік әдісімен зерттелді. Алғашқы қатты компоненттердің, эвтоникалық құрамдардың, үшкомпонентті жүйелердің құрастырушыларының карбамид–азот қышқылы–су және мырыш нитраты–карбамид–суды зерттегенде олардың болуы анықталған қос қосылыстардың, сонымен қатар құрамында бір мезгілде карбамид, мырыш нитраты және азот қышқылы бар жаңа қосылыстардың түзілуінің концентрациялық шекаралары анықталды.



---

R.M.Nesmeyanov, R.Sh.Erkasov, R.G.Ryskalieva, R.S.Orazbaeva, S.M.Bolysbekova

### **Solubility in system zinc nitrate–carbamide–nitric acid–water at 25 °C**

There were studied the heterogeneous equilibrium in the four-component system zinc nitrate–carbamide–acetic acid–water at 25 °C by the solubility method. There were determined concentration limits of formation of the initial solid components, and the eutonic composition. There were also established the components of the three-components system and double compounds, the existence of which was ascertained during the study of solubility in the systems carbamide–nitric acid–water and zinc nitrate–carbamide–water, as well as two new coordination compounds of ternary composition.

УДК 665.330.115

Г.Ж.Жангереева<sup>1</sup>, Г.К.Шамбилова<sup>1</sup>, А.А.Муратбекова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова (E-mail: shambilova\_gulba@mail.ru);

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

### Схема моделирования процессов в нефтепереработке

В статье рассмотрены вопросы моделирования и оптимизации современных химико-технологических процессов нефтепереработки. Показано, что составление математической модели должно отражать сущность функционирования химико-технологической системы как единого целого. Показано, что для оценки качества работы системы применяются показатели эффективности функционирования нефтехимического производства, в качестве которых используются как технологические, так и экономические характеристики нефтехимического производства. Отмечено, что математически задача построения модели сводится к нахождению вида зависимости выходных параметров системы от параметров, оказывающих влияние на работу системы, а также важной роли человеческого фактора в управлении нефтеперерабатывающим производством.

*Ключевые слова:* химико-технологический процесс, нефтепереработка, математическая модель, система принятия решений (СПР), лицо, принимающее решение (ЛПР).

Химико-технологический процесс представляет собой совокупность операций, позволяющих получить целевой продукт из исходного сырья. Некоторые из этих операций необходимы для подготовки исходных реагентов к проведению химической реакции, перевода их в наиболее реакционно-способное состояние. Например, известно, что скорость химических реакций сильно зависит от температуры, поэтому часто реагенты до проведения реакции нагревают. Чтобы устранить побочные явления и получить продукт высокого качества, исходное сырье подвергают очистке от посторонних примесей, пользуясь методами, основанными на различии физических свойств (растворимость в различных растворителях, плотность, температуры конденсации и кристаллизации и т.д.). При очистке сырья и реакционных смесей широко применяют явления тепло- и массообмена, гидромеханические процессы. Возможно также использование химических методов очистки, например, химических реакций, в результате которых посторонние примеси превращаются в легкоотделимые вещества.

Важной подсистемой сложного химико-технологического процесса является химический процесс. Он представляет собой одну или несколько химических реакций, сопровождаемых тепло- и массообменными явлениями.

Оптимальные условия ведения процесса — это сочетание основных параметров (температуры, давления, состава исходной реакционной смеси, катализатора и т.д.), позволяющее получить наибольший выход продукта с высокой скоростью или обеспечить наименьшую себестоимость.

Об эффективности осуществления любого промышленного процесса судят прежде всего по экономическим показателям, таким как приведенные затраты, себестоимость продукции и т.д. Естественно, что окончательная оценка эффективности химико-технологического процесса выводится из этих критериев. Однако они характеризуют весь процесс в целом, его конечный результат, не входя в детальное рассмотрение внутренней сущности, особенностей процесса.

Для оценки эффективности отдельных этапов процесса необходимо, помимо общих экономических показателей, использовать такие критерии эффективности, которые более полно отражали бы

химическую и физико-химическую сущность явлений, происходящих в отдельных аппаратах технологической схемы.

В качестве таких показателей принято прежде всего использовать степень превращения исходного реагента, выход продукта, селективность. Они с разных сторон характеризуют полноту использования возможностей осуществления конкретной химической реакции.

Не всегда возможно достичь полного использования реагента. Большинство химических реакций обратимы. Для обратимых реакций при заданных условиях их осуществления предельным состоянием является состояние химического равновесия. Этому состоянию соответствует и предельно достижимая при данных условиях равновесная степень превращения.

В качестве ключевого реагента, через степень превращения которого выражают количество продуктов, удобно брать реагент, взятый либо в недостатке, либо в стехиометрическом соотношении к другому.

Разработка химико-технологической системы требует знания как общего подхода к проблеме, так и большого числа конкретных вопросов, непосредственно связанных с химико-технологическим процессом.

Современный уровень, на который поднялась химическая технология, определяется двумя чертами — ее основным научным методом исследования и ее аппаратом. Метод исследования — математическое моделирование, аппарат — теория систем и ее прикладная часть — системный анализ (совокупность методов и средств изучения сложных систем). Именно эти два положения, определяющие лицо современной технологии, являются основой разработки химических и нефтехимических процессов.

Конечная цель разработки химико-технологического и нефтехимического предприятия — это создание высокоэффективного производства, т.е. такого объекта химической промышленности, который позволит получать необходимую продукцию не только в заданном объеме и требуемого качества, но и экономически целесообразным путем. Для этого надо так управлять работой технологического оборудования, чтобы при высокой средней производительности и низких капитальных затратах обеспечить получение продукта с высоким выходом и наилучшего качества.

Такого рода проекты должны содержать следующие решения:

1) определение технологической топологии системы, которая обозначается как характер и порядок соединения отдельных аппаратов в технологической схеме. Выбор аппаратов схемы, определение характера связей между аппаратами и установление оптимального порядка соединения отдельных аппаратов системы в технологическую линию влияют на эффективность работы системы в целом;

2) определение значения входных переменных, которыми являются физические параметры входных потоков сырья, а также параметры различных физико-химических воздействий окружающей среды на процесс функционирования данной системы (температура, давление и т.п.);

3) установление значений технологических параметров процесса (степени превращения сырья, степени разделения химических компонентов, констант скоростей химических реакций, коэффициентов массо- и теплопередачи и т.п.);

4) определение конструкционных параметров ХТС (геометрических характеристик аппаратурного оформления — объема химического реактора, основного сечения аппарата, высоты слоя насадки и т.п.);

5) выбор параметров технологического режима в аппаратах (элементах) системы — совокупности основных факторов (температуры, давления, активности применяемого катализатора, условий гидродинамического перемещения потоков компонентов), которые влияют на скорость технологического процесса, выход и качество получаемого продукта, а также выбор параметров технологических потоков, обеспечивающих работу системы в заданном режиме (массовый расход, температура, давление, концентрация веществ в потоке и т.д.).

Кроме перечисленных задач, приходится решать и ряд других, не менее важных. Это разработка принципов автоматического управления отдельными технологическими процессами и производством в целом, подбор конструкционных материалов, разработка методов аналитического контроля, соблюдение санитарно-гигиенических условий труда и т.п. В настоящее время большое значение придается охране окружающей среды. Поэтому вопросы экологии также учитываются при создании новых производств. И, конечно, нельзя создать эффективно работающее предприятие без учета современных прогрессивных направлений в развитии химической технологии. К ним относятся проблемы рацио-

нального использования сырья, энергии, создания энерготехнологических схем, увеличения единичной мощности аппаратов и т.п.

Решение поставленных задач позволит создать эффективно функционирующую систему, обеспечивающую требуемые значения выходных переменных технологической системы, которыми являются физические параметры материальных и энергетических потоков на выходе из системы (массовый расход, концентрация химических компонентов, температура, давление, вязкость, плотность и т.д.).

Оценку качества (эффективности) работы системы осуществляют с помощью показателя (критерия) эффективности функционирования нефтехимического производства. В качестве такого показателя могут использоваться как технологические, так и экономические характеристики химического производства. Важно так выбрать показатель эффективности, чтобы он достаточно полно характеризовал качество функционирования системы, а для этого он должен учитывать все основные особенности и свойства системы, условия ее работы и взаимодействие с внешней средой.

Отличительной особенностью иерархической структуры химического предприятия является не только наличие отношений соподчиненности между уровнями (подсистемами) иерархии, но и существование взаимосвязи между подсистемами одного и того же уровня.

На практике деятельность инженера-механика сводится к решению двух основных задач; проектирование и создание новых высокоэффективных технологических процессов либо эксплуатация уже существующих производств, их интенсификация и повышение эффективности их функционирования. Эти задачи решаются в несколько этапов (стадий), совершающихся либо одновременно, либо последовательно. Для того чтобы представить общий объем работы, отдельные ее этапы, связь между этими этапами и последовательность их выполнения, удобно задачу создания и эксплуатации технологической системы рассматривать как многоуровневую, с различными по сложности уровнями.

Первым уровнем этой общей задачи является построение (создание) математических моделей отдельных элементов и на их основе полной математической модели производства.

Математическая модель должна отражать сущность функционирования технологической системы как единого целого. Для этого в модели должны быть описаны в виде количественных зависимостей важнейшие стороны нефтехимического производства. Прежде всего в математической модели отражаются сущность химико-технологических процессов, протекающих в элементах системы, а также технологические связи между элементами, динамика взаимодействия элементов и подсистем сложной технологической системы. Наряду с этим уже на стадии создания математической модели необходимо выбрать показатель эффективности функционирования технологии производства, установить его функциональную зависимость от различных факторов, позволяющую определять его числовые значения при различных условиях работы системы.

Математически задача построения модели сводится к нахождению вида зависимости выходных параметров системы от параметров, оказывающих влияние на работу системы; к таковым относятся:

- 1) входные переменные (количество сырья, его состав и т.п.); обозначим эти факторы  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , а весь набор этих факторов  $X$  назовем вектором входных переменных;
- 2) внешнее воздействие (окружающей среды); вектор параметров окружающей среды (температура, давление и т.п.)  $V$ ;
- 3) технологические параметры элементов системы; вектор этих параметров  $D$ ;
- 4) конструкционные параметры; их вектор  $K$ .

При составлении математической модели отдельного элемента учитывается перечисленный выше перечень факторов. Тогда математическая модель единичного элемента, выражающая зависимость выходных параметров (количество готового продукта, его состав и т.п.) от параметров, влияющих на систему, выглядит следующим образом:

$$Y = f(X, V, D, K),$$

где  $Y$  — вектор выходных параметров.

Если в системе  $N$  элементов (аппаратов), то для всех составляются подобные зависимости ( $i$  — номер любого элемента системы от 1 до  $N$ ):

$$Y_i = F_i(X_i, V_i, D_i, K_i).$$

Естественно, что для каждого элемента системы эта функциональная зависимость принимает конкретный вид. Это отражено в уравнении тем, что вместо символа функции  $f$ , как в уравнении, стоит символ  $F_i$ , обозначающий вектор-функцию от вектора переменных, т.е. набор различных функций

для разных аппаратов. Создание эффективной химико-технологической системы управления в нефтепереработке является также актуальной задачей сегодняшнего дня.

Особенностью большинства технологических объектов нефтепереработки является их большая сложность и участие человека в контуре управления ими. Сложность проявляется в значительном числе и многообразии параметров объектов, определяющих течение различных процессов, в большом числе внутренних связей между параметрами, в их взаимном влиянии, в недостаточной изученности свойств объектов и протекающих в них процессов, а также в неформализуемых действиях человека (оператора, технолога, производственного персонала), являющихся зачастую субъективными.

В этих условиях при исследовании технологических установок нефтепереработки с целью построения их математических моделей возникает проблема неопределенности, так как исходная информация, которую реально удается собрать для математического описания исследуемой установки, часто оказывается в значительной степени неполной и нечеткой. Кроме того, обычно технологические объекты являются количественно трудно описываемыми, так как специальные средства сбора и обработки необходимых статистических данных в промышленных условиях недостаточны, не обладают необходимыми свойствами или отсутствуют.

Например, технологическая установка состоит из нескольких агрегатов, которые взаимосвязаны между собой по материальным, тепловым, энергетическим и информационным потокам, причем изменение параметров одного из них приводит к изменению параметров других, что влияет на количество и качество полученных продуктов. В связи с этим для исследования и управления технологическими установками необходимо иметь связанные математические модели (пакет моделей) отдельных агрегатов установки с учетом влияния параметров комплекса на каждую подсистему, на промежуточные и конечные показатели производства, на работу технологического комплекса в целом.

Модели каждого агрегата технологической установки, в зависимости от сложности доступных данных, могут быть построены с применением различных подходов (теоретического, экспериментально-статистического, на основе методов теорий нечетких множеств, комбинирования), т.е. для каждого объекта можно получить набор моделей, например, детерминирование, статистические, нечеткие, комбинированные, которые характеризуются различной возможностью, свойством и затратами на разработку. Для системного моделирования работы производственного комплекса необходимо создать модели, т.е. выбрать и построить один из возможных типов модели каждого объекта системы с учетом их последующей возможности объединения в единую систему моделей. Для этого путем экспертной оценки производится анализ достоинств и недостатков каждого типа объекта, вырабатываются критерии сравнения и выбора моделей, определяются принципы их объединения.

В качестве критериев сравнения различных типов моделей, по которым они оцениваются, можно выбрать следующие:

- доступность необходимой информации;
- возможность применения по назначению, например, в системах принятия решений;
- затраты на разработку;
- точность;
- простоту в эксплуатации и др.

Объединение моделей отдельных агрегатов установки в пакет производится в соответствии со структурой технологической установки. При этом выходы одной модели (результаты расчета) являются выходами (исходные данные) другой. Когда модели разнотипные, могут возникнуть задачи преобразования взаимосвязанных входов и выходов к одному виду. Таким образом, при выборе типов моделей объектов технологического комплекса, кроме рассмотренных выше критериев, необходимо учитывать и возможность их стыковки и объединения в единый пакет.

Из приведенных соображений можно вывести следующие этапы процедуры построения пакета моделей технологического комплекса:

- 1) изучение структуры технологической установки и выявление основных параметров, определяющих состояние объекта и связи между ними;
- 2) сбор доступной информации (теоретические сведения, экспериментно-статистические данные, качественная информация) характеризует основные параметры объекта;
- 3) на основе собранной информации определение набора моделей, которые могут быть построены для каждого объекта из комплекса;
- 4) разработка критериев и выбора моделей;

5) анализ выявленных моделей и выбор типа модели для каждого технологического агрегата.

Применение математических методов в экономике имеет давнюю традицию. Актуальные проблемы экономии и потребности рациональной организации экономической деятельности почти всегда были отправным пунктом математических изысканий в экономической области приложений.

Под воздействием внутренних потребностей экономической теории и запросов экономической политики складывались традиции и предмет математической экономики. Предметом исследований стали способы измерения агрегированных показателей состояния экономики (экономических индексов) и модели, представляющие собой системы математических соотношений между этими показателями. В центре оказались два типа моделей: модели равновесия и модели роста, изученные наиболее глубоко и подробно. Самым важным результатом теории равновесия было открытие глубокой взаимосвязи между задачами о рыночном равновесии и об оптимальном распределении ресурсов. Оказалось, что любую задачу распределения ресурсов можно переформулировать как задачу равновесия, а при некоторых условиях задачу равновесия — как задачу оптимального распределения ресурсов.

Модели экономического роста описывают процессы производства, распределения и потребления на характерных временах, в течение которых не изменяются вкусы и предпочтения потребителей, а также технологии производства, но растет объем спроса и создаются новые производственные мощности.

Обширный раздел математической экономики образует так называемый микроэкономический анализ, он смыкается с исследованием операций — наукой о принципах принятия решений в сложных ситуациях. Макроэкономике можно назвать теорией рационального поведения экономических объектов в тех или иных обстоятельствах.

Путем анализа и обобщения теоретических и практических результатов исследований на примере установки замедленного коксования (УЗК) Атырауского нефтеперерабатывающего завода предложена структура информационной системы для поддержки принятия решений, основными компонентами которых являются пакет моделей технологической установки, база данных и знаний, комплекс алгоритмов оптимизации и «интеллектуальный» интерфейс пользователя.

Такую структуру системы принятия решений (СПР) для управления объектами нефтегазовых производств, как и для других производств, можно представить в виде схемы (рис.).

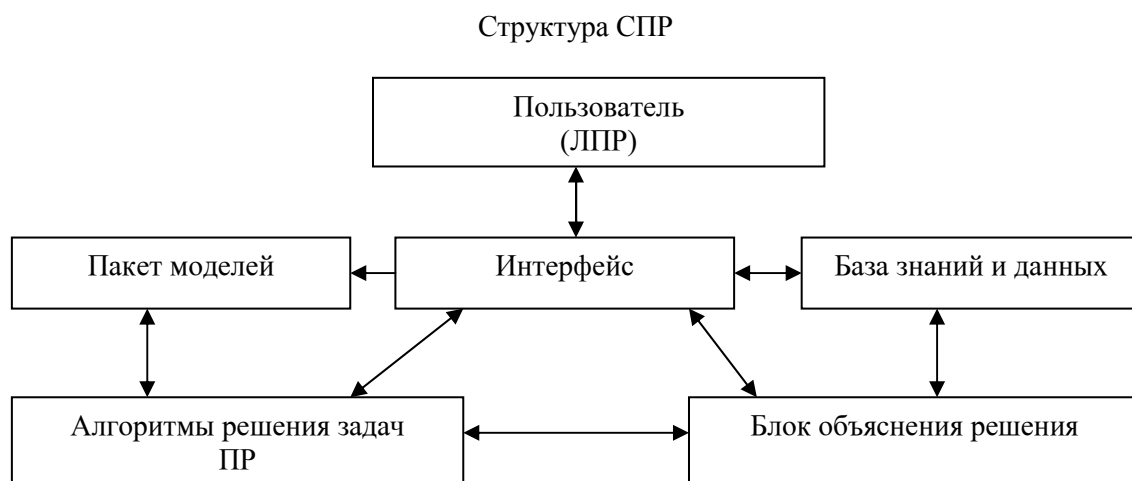


Рисунок. Функциональные назначения основных компонентов СПР

Пользователь — ЛПР (лицо, принимающее решение), выбирает режим работы объекта (вариант решения), обеспечивающий желаемые значения критериев, в основном экономических и экологических. Выбор решения осуществляется в зависимости от сложившейся ситуации на производстве (например, от плана выпуска, состава исходного сырья, требований и качества продукции, экологической безопасности и т.д.), с учетом важности локальных критериев и наложенных ограничений. Для решения этой задачи ЛПР используется пакет моделей объекта, алгоритмы решения задач математического прогнозирования (задач ПР) и при необходимости база знаний и данных, блок объясне-

ния решения и т.д. Блок пакет моделей содержит различные модели, отдельные элементы производственной системы, объединенные в единый пакет, позволяющий моделирование работы объектов в целом.

Интерфейс предназначен для обеспечения удобного диалогового режима работы пользователя с системой при управлении объектом, а также при реализации ряда других функций СПР.

### References

- 1 *Ermol'yev Yu.M.* The methods of stochastic programming. — М.: Science, 1976.
- 2 *Kolesnikov I.V.* Modeling and optimization of oilrefining process. — М.: MiNiGP, 1982.
- 3 *D'yako A.G.* Systems mathematic modeling. — М.: Metallurgy, 1993.
- 4 *Petrov A.A., Potelov I.G., Shokolin A.A.* The experience of mathematic modeling of economics. — М.: Energoatomizdat, 1996.
- 5 *Timofeev V.S., Serafimov L.A.* The principles of technology of organic and petrochemical synthesis. — М., 1992.
- 6 *Lapshennikov G., Polotsky L.M.* Automation of productive processes in chemical industry. — М., 1988.

Г.Ж.Жангереева, Г.К.Шамбилова, А.А.Мұратбекова

### Мұнай өндірісінде процестерді модельдеу схемасы

Мақалада қазіргі кездегі мұнай өңдеу өнеркәсібіндегі химиялық-технологиялық процестерді модельдеу мен тиімділеудің сұрақтары қарастырылған. Математикалық модельді жасау химиялық-технология біртұтас жүйе ретінде жұмыс істеу қажеттігін көрсетті. Мұнайхимия өнеркәсібі жүйесінің жұмысын бағалау үшін оның тиімділік көрсеткіштері қолданылады. Мұндай көрсеткіштер ретінде мұнайхимия өнеркәсібінің экономикалық және технологиялық параметрлері алынады. Модельді жасаудың математикалық жолы жүйенің жұмыстық параметрлеріне әсер ететін шығу мәндеріне тәуелділік түрлерін анықтауға келіп тірелетіні және мұнай өңдеу өнеркәсібін басқарудағы адами фактордың маңызды рөлі де көрсетілген.

G.Zh.Zhangereeva, G.K.Shambilova, A.A.Muratbekova

### Modeling scheme of oil refining processes

This article examines the issues of modeling and optimization of modern chemical and technological processes of oil refining. It is shown that the compilation of the mathematical model should reflect the nature of the operation of chemical-technological system as a whole. It is shown that both technical and economic characteristics of the petrochemical industry, which are used as the efficiency indicators of oil refining production, are used for evaluation of the system work quality. It is noted that the mathematical problem of constructing the model is reduced to finding the form of output parameters of the system depending on the parameters influencing on the system performance, as well as the important role of human factors in the manipulated oil refineries.

Ма Фэн-Юнь<sup>1</sup>, М.И.Байкенов<sup>2</sup>, К.А.Гудун<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Синьцзянский университет, Урумчи, КНР (E-mail: ketoenol@mail.ru);

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

## Каталитическая гидрогенизация четырехкомпонентной модельной системы полиароматических углеводородов

Описан процесс каталитической гидрогенизации модельной системы антрацен-бензотиофен-дифенил-фенантрен в присутствии катализаторов на основе железа. Установлен наиболее эффективный катализатор для данной модельной системы с позиции выхода продуктов гидрогенизации в гидрогените. А также установлен катализатор, при котором модельная смесь антрацен-бензотиофен-дифенил-фенантрен дает наименьшие выходы целевых продуктов. Методом хромато-масс-спектрометрии определены продукты реакции, полученные в процессе каталитической гидрогенизации.

*Ключевые слова:* антрацен, бензотиофен, дифенил, фенантрен, хромато-масс-спектрометрия, катализатор фирмы «Shenhua».

В последние десятилетия существенно возрос интерес к разработке и промышленному осуществлению процессов получения синтетических жидких топлив из твердых горючих ископаемых. Поскольку настоящий период характеризуется истощением запасов и удорожанием добычи нефти, возврат к уже известным технологиям (но современного уровня) получения искусственных жидких топлив, в том числе и деструктивной гидрогенизацией углей, сланцев и тяжелых нефтяных остатков, является весьма своевременным и актуальным, учитывая их значительные разведанные запасы и экономическую выгоду более квалифицированного их использования.

Так как гидрирование и разложение углеводородов являются важнейшими из реакций твердых горючих ископаемых, то для разработки теории и технологии гидрогенизации твердых горючих ископаемых и установления принципов управления этим процессом изучается превращение индивидуальных углеводородов и гетероатомных соединений, моделирующих вещества органической массы углей, в среде водорода [1–3].

Ранее были приведены результаты исследования процесса гидрогенизации модельных смесей антрацен–фенантрен, а также антрацен–бензотиофен в присутствии гетерогенных каталитических добавок на основе сульфида железа [4, 5].

Для проведения эксперимента были взяты четыре модельных соединения — антрацен, бензотиофен, дифенил и фенантрен. В качестве каталитических добавок использовали пирит, оксид железа и катализатор производства фирмы «Shenhua» (табл. 1).

Гидрогенизацию смеси проводили в реакторе высокого давления с внутренней мешалкой (автоклаве) емкостью 0,05 л при температуре 400 °С, начальном давлении газа 6,0 МПа и продолжительностью 60 минут.

Смесь антрацена, бензотиофена, дифенила и фенантрена предварительно перемешивали, а затем приготовленную массу помещали в автоклав. Затем его закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода. Автоклав нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. После эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, состав продуктов реакции определяли методом хромато-масс-спектрометрии.

Т а б л и ц а 1

Условия гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен

№ опыта	Модельная смесь, г				Катализатор, г		
	Антрацен	Бензотиофен	Дифенил	Фенантрен	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS <sub>2</sub>	Shenhua
1	1	0,5	0,5	0,5	–	–	–
2	1	0,5	0,5	0,5	–	0,06	–
3	1	0,5	0,5	0,5	0,06	–	–
4	1	0,5	0,5	0,5	–	–	0,06



Чтобы оценить селективность катализаторов относительно целевых продуктов, сначала провели гидрогенизацию модельной системы антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен в отсутствие таких (табл. 1). Результаты эксперимента показали, что основными являются продукты крекинга (около 61 %). Продукты гидрирования составили 38 % (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

**Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (без катализаторов, опыт № 1)**

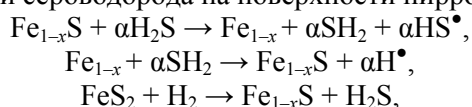
Название соединения	Содержание, %
1,2-Диметилбензол	0,69
Бензотиофен	0,93
2-Метилтетралин	2,78
1-Метилтетралин	2,73
1,5-Диметилтетралин	0,67
2-Метилнафталин	0,50
Циклогексилбензол	6,22
2-Этилнафталин	34,05
1,5-Диметилнафталин	0,64
2,6-Диметилтиофенол	0,50
1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	0,29
1-Пропилнафталин	0,28
Нафталин	0,59
2-Метилдифенилметан	3,71
6-Бутил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,18
1,2,3,4-Тетраметилнафталин	1,18
2-Бутилнафталин	1,66
2-Метил-1,1'-дифенил	5,07
2,2'-Диметилдифенил	7,76
9,10-Дигидроантрацен	1,51
4-Метилдобензотиофен	4,21
1,2,3,4-Тetraгидроантрацен	23,67

Т а б л и ц а 3

**Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (катализатор FeS<sub>2</sub>, опыт № 2)**

Название соединения	Содержание, %
2,6-Диметилтиофенол	1,4
Нафталин	2,0
Бензотиофен	5,6
2,3-Дигидробензотиофен	1,6
1-Метилнафталин	6,7
Дифенил	32,2
2-Этилнафталин	5,5
1-Метил-4-фенилметилбензол	3,0
2-Бутилнафталин	0,7
1-Метилдифенил	4,4
2,2'-Диметилдифенил	5,6
9,10-Дигидрофенантрен	2,0
Транс-1,2-дифенилэтилен	0,8
1,2,3,4-Тetraгидроантрацен	3,7
Антрацен	23,7
Фенантрен	1,4

На основе литературных данных [2, 5] известно, что сульфиды железа типа пирит, перротин и другие могут быть использованы в качестве активных каталитических добавок, например, в процессах деструктивной гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья (уголь, сланцы, торф, тяжелые нефтяные остатки и тяжелые нефти). Высокий каталитический эффект сульфидов железа по видимому связан с диссоциацией сероводорода на поверхности пирротина по следующей схеме:



где образующиеся радикалы типа  $\text{HS}^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$  являются гидрирующими агентами.

Однако из таблицы 3 видно, что при добавлении в полиароматическую систему сульфида железа в качестве катализатора выход продуктов гидрирования не только не увеличился, но в разы уменьшился (с 38 до 7 %). Выход продуктов крекинга также изменился и составил 30 %.

Ранее было показано, что состав искусственной смеси, состоящей из двух-, трех- и четырёхкольчатых углеводородов (нафталин, антрацен и пирен), изменяется в ходе гидрогенизации в присутствии катализаторов на основе железа. Было также установлено, что антрацен быстрее гидрируется, в отличие от пирена. В продуктах высокотемпературного гидрирования полициклических ароматических систем преобладают смешанные нафтоароматические углеводороды с одним, максимум, двумя, нафтеновыми кольцами [2].

Добавление в модельную систему катализатора оксида железа привело к незначительным изменениям. Содержание продуктов крекинга в гидрогените уменьшилось на 1,5 % и составило 59,4 %, а продуктов гидрирования незначительно увеличилось и составило 40,2 % (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (катализатор  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , опыт № 3)**

Название соединения	Содержание, %
1,2-Диметилбензол	1,22
Бензотиофен	0,43
2-Метилтетралин	3,06
1-Метилтетралин	2,09
1,5-Диметилтетралин	0,50
2-Метилнафталин	0,35
Циклогексилбензол	6,53
2-Этилнафталин	30,23
1,5-Диметилнафталин	0,71
2,6-Диметилтиофенол	1,13
1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	0,24
1-Пропилнафталин	0,26
Нафталин	0,50
2-Метилдифенилметан	4,25
6-Бутил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	0,18
1,2,3,4-Тетраметилнафталин	1,33
2-Бутилнафталин	1,54
2-Метил-1,1'-дифенил	5,28
2,2'-Диметилдифенил	7,89
9,10-Дигидроантрацен	1,91
4-Метилдибензотиофен	4,70
1,2,3,4-Тетрагидроантрацен	25,71

Катализатор, разработанный фирмой «Shenhua», является нанокатализатором. В настоящее время он проходит промышленные испытания во Внутренней Монголии (КНР) на заводе производительностью 6 млн. т в год жидких продуктов из угля [6].

Результаты экспериментов гидрогенизации смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен с использованием нанокатализатора показали, что концентрация продуктов гидрирования составила 44,8 %, а продуктов расщепления — 53,8 % (табл. 5).

**Состав продуктов совместной гидрогенизации модельной смеси антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен (катализатор Shenhua, опыт № 4)**

Название соединения	Содержание, %
<i>1</i>	<i>2</i>
1,2-Диметилбензол	0,83
Бензотиофен	1,23
2-Метилтетралин	4,16
1-Метилтетралин	3,61
1,5-Диметилтетралин	0,69
2-Метилнафталин	0,28
Циклогексилбензол	7,61
2-Этилнафталин	31,01
1,5-Диметилнафталин	0,63
2,6-Диметилтиофенол	0,55
2-Изопропилнафталин	0,38
1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	0,20
Нафталин	0,64
2-Метилдифенилметан	3,09
1,2,3,4-Тетраметилнафталин	1,69
2-Бутилнафталин	1,21
2-Метил-1,1'-дифенил	4,54
2,2'-Диметилдифенил	5,90
9,10-Дигидроантрацен	1,09
4-Метилдибензотиофен	3,07
1,2,3,4-Тетрагидроантрацен	27,39

Таким образом, при рассмотрении селективности катализаторов в отношении продуктов гидрирования установлено, что наиболее эффективным является катализатор фирмы «Shenhua». Самым неэффективным катализатором для модельной системы антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен является пирит железа, так как выход целевых продуктов в разы меньше, чем при использовании других катализаторов или же при проведении гидрогенизации без катализаторов.

#### References

- 1 *Maloletnev A.S., Shpirt M.Y.* The contemporary technologies of producing liquid fuel from coals // Russian Chem. J. — 2008. — № 6. — P. 44–52.
- 2 *Kalechits I.V.* Coal liquefaction modeling. — M.: IVTAN, 1999. — 229 p.
- 3 *Lipovich V.T., Kalabin G.A. et al.* Chemistry and processing of coal. — M.: Chemistry, 1988. — 336 p.
- 4 *Ma Feng Yun, Yuang Ven et al.* Effect of the nature of the catalyst in the hydrogenation of model compounds anthracene–benzothiophene // Bulletin of KazNU named after Al-Farabi. — 2009. — № 3. — P. 92–98.
- 5 *Vogan D.* Chemistry of sulfide minerals. — M.: World, 1981. — 576 p.
- 6 *Gudun K.A., Baikenov M.I., Ma Feng Yun.* Hydrogenation of a Model Mixture of Anthracene with Benzothiophene // Solid Fuel Chemistry. — 2010. — Vol. 44. — № 6. — P. 419–422.

Ма Фэн-Юнь, М.И.Байкенов, К.А.Гудун

### Полиароматты көмірсутектердің төрткомпонентті модельді жүйесінің каталитикалық гидрогенизациясы

Мақалада антрацен–бензотиофен–дифенил–фенантрен модельді қоспасының темір катализаторлары қатысуымен каталитикалық сутектендіру үдірісі суреттелген. Бұл модельді жүйе үшін ең тиімді катализатор гидрогенизаттағы гидридтеу өнімдерінің шығуына қарай белгіленген. Полиароматты көмірсутекті модельдік жүйенің төрткомпонентті каталитикалық гидрогенизациясы, каталитикалық сутектендіру реакцияларының нәтижесінде алынған өнімдері хромато-масс-спектрометрия әдістері арқылы анықталған.

Ma Fen Yun, M.I.Baikenov, K.A.Gudun

### **Catalytic hydrogenation of four-component model system of polyaromatic hydrocarbons**

It was described the process of catalytic hydrogenation of the anthracene–benzothiophene–diphenyl–phenanthrene model system in the presence of catalysts based on iron. It is established the most effective catalyst for this model system from the position of the hydrogenation products yield. It was also established the catalyst at the presence of which the model mixture of anthracene–benzothiophene–diphenyl–phenanthrene gave the lowest yields of target products. There were identified the reaction products obtained in the process of catalytic hydrogenation by the Gas chromatography-mass spectrometry method.

---

## АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdygalimova, S.Sh.** — Senior Researcher, Chemical and Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.
- Abulyaissova, L.K.** — Associate Professor, Chair of physical and analytical chemistry, Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Arinova, A.E.** — Junior Researcher, JSC «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of RK», Karaganda.
- Baikenov, M.I.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Bolysbekova, S.M.** — PhD, Lecturer, Pavlodar State University named after S.Toraigyrov.
- Fazylov, S.D.** — Deputy director, Doctor of Chemical Sciences, Professor, JSC «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of RK», Karaganda.
- Gudun, K.A.** — PhD Student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Halenov, Sh.A.** — Employee, NPC «Technology», Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Ismailov, Zh.T.** — Head of Department «Radiophysics and Electronics», Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kaikenov, D.A.** — Specialist of the laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation», Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kasenov, R.Z.** — Senior specialist of the laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation» Candidate of Chemical Sciences, Associate professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kazayeva, A.N.** — PhD student of the Department of Chemistry, Orenburg State University, Russia.
- Kazhuratova, A.T.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Chair of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kenzhetayev R.R.** — Associate Professor, Candidate of Biological Sciences, Karaganda University Bolashak.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Associate Professor of the Chair of Organic Chemistry and Polymers, Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kobzev, G.I.** — Professor of Chemistry, PhD, Associate Professor, Orenburg State University, Russia.
- Ma Fen Yun** — Professor of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Muratbekova, A.A.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Chair of Organic Chemistry and Polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Mustafin, E.S.** — Managing laboratory of the engineering profile «Physicochemical methods of investigation» Doctor of the Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Nesmeyanova, R.M.** — Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, Department of Chemistry and Chemical Technology, Pavlodar State University named after S.Toraigyrov.
- Nurkenov, O.A.** — Head of the laboratory of Synthesis of biologically active compounds, Doctor of Chemical Sciences, Professor, JSC «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of RK», Karaganda.
- Orazbayeva, R.S.** — PhD, Lecturer, Department of Ecology, L.N.Gumilyev Eurasian National University, Astana.

- Pudov, A.M.** — Specialist of the laboratory of the engineering profile «Physico-chemical methods of investigation», Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Ryskaliyeva, R.G.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Chair of Inorganic Chemistry, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Sabiyeva, K.U.** — North Kazakhstan State University named after M.Kozybaev, Petropavlovsk.
- Salikova, N.S.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Macromolecular Chemistry department, North Kazakhstan State University named after M.Kozybaev, Petropavlovsk.
- Shambilova, G.** — Doctor of Chemical Sciences, Atyrau State University named after H.Dosmukhamedov.
- Sheiko, T.A.** — Teacher of the Macromolecular Chemistry Department, North Kazakhstan State University named after M.Kozybaev, Petropavlovsk.
- Smakova, L.A.** — Junior researcher, JSC «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of RK», Karaganda.
- Tolepbek, I.S.** — Engineer, JSC «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of RK», Karaganda.
- Valitov, D.A.** — Assistant teacher of the Chair of agriculture, North Kazakhstan State University named after M.Kozybaev, Petropavlovsk.
- Yaroslavtseva, Ie.D.** — Teacher, Medical College at the Karaganda State Medical University.
- Yerkasov, R.Sh.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chemistry department, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Zhangereyeva, G.Zh.** — Candidate of Chemical Sciences, Atyrau State University named after H.Dosmukhamedov.
- Zholbolsynova, A.S.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, North Kazakhstan State University named after M.Kozybaev, Petropavlovsk.