

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**3 (399)**

**МАЙ – ИЮНЬ 2013 ж.  
МАМЫР – МАУСЫМ 2013 г.  
MAY - JUNE 2013**

**1963 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1962**

**ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR**

**АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK**

Б а с р е д а к т о р  
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:  
ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)  
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов**,  
**У.Қ. Бішімбаев**, **А.М. Ғазалиев**, **Қ.Ж. Піралиев**;  
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**,  
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**,  
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**,  
техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**,  
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**,  
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**,  
химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р  
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:  
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)  
академики НАН РК: **С.М. Адекенов**,  
**В.К. Бишимбаев**, **А.М. Газалиев**, **К.Д. Пралиев**;  
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов**,  
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева**,  
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев**,  
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков**,  
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров**,  
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев**,  
кандидат химических наук **А.С. Жумақанова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f  
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f:  
academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)  
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov**,  
**V.K. Bishimbayev**, **A.M. Gazaliev**, **K.D. Praliev**;  
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**,  
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**,  
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**,  
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**,  
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**,  
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**,  
candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

**«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)  
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 3000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademiyanauk.kz/>

Адрес типографии: ИП «Аруна», г.Алматы, ул.Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и:

*050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz*

ӨОК 541.138/.138.3

Ә.Б. БАЕШОВ, А.М. САРТЖАН, А.Қ. БАЕШОВА

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

## ҚЫСҚА ТҰЙЫҚТАЛҒАН ТЕМІР-ГРАФИТ ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫНДА ТЕМІР (II) ХЛОРИДІНІҢ ТҮЗІЛУІ

### Аннотация

Құрамында темір (III) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде қысқа тұйықталған темір-графит гальваникалық жұбының электрохимиялық қасиеті зерттелді. Темір-графит гальваникалық жұбында электродтар арасында мәндері 200-600 мВ аралығында электр қозғаушы күш (ЭҚК) пайда болатындығы және, сәйкесінше, эксперимент жағдайларына байланысты 40-120 мА шамасында қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) күші пайда болатындығы көрсетілді. Қарастырылып отырған жағдайда, құрамында үш валентті темір иондары бар хлоридт ерітіндіде, темір электроды екі валентті темір хлоридін түзе ерітіндігі анықталды. Бұл реакцияның жылдамдығы, темір (III) және тұз қышқылы концентрациясының артуымен, одан басқа электролит температурасының жоғарылауымен артатындығы көрсетілді.

**Кілт сөздер:** электрқозғаушы күш, темір, гальваникалық жұп.

**Ключевые слова:** электродвижущая сила, железо, гальваническая пара.

**Keywords:** Electromotive power, iron, galvanic pair.

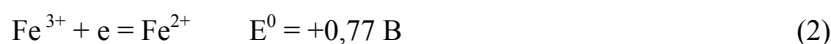
Әдебиеттен белгілі[1,2], егер темір (III) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісіне темір электродын салса, электродты токпен поляризацияламаған кездің өзінде, төменгі еакция бойынша металдың еріп, екі валентті темір иондарының түзілуі іске асады:



Бұл реакция белгілі тепе-теңдік орнағанға дейін оңға қарай жүреді ( $1 \cdot 10^{41}$ ).

Түзілетін екі валентті темір тұздарының концентрациясының мөлшері және 1- реакция жылдамдығының мәні, ерітіндідегі үш валентті темір иондарының мөлшеріне, ерітінді рН-ына және температураға тәуелді.

Темір электродын үш валентті темір иондары бар тұз қышқылы ерітіндісіне салып поляризациялағанда, электрод бетінде төмендегі реакциялар орын алады:



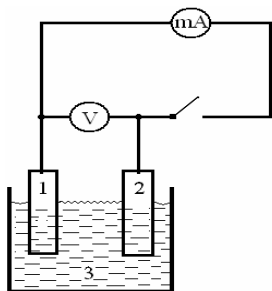
Әдеби деректер бойынша, темір электроды анодты еру кезінде, ерітіндіге алғашқыда екі валентті ион түрінде өтеді, ал темір (III) иондары катодты тотықсызданғанда да, ол металл күйіне дейін тотықсызданудан бұрын оның аралық екі валентті иондары түзілетіндігі белгілі.

Бұл ұсынылып отырған зерттеуде құрамында үш валентті темір иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде «темір-графит» жұбындағы темірдің еру заңдылықтарын және бұл электродтар арасындағы электр қозғаушы күштердің (ЭҚК), тізбектен өтетін токтардың туындауын және олардың мөлшерлерін анықтауды мақсат еттік.

### Тәжірибе әдістемесі

Зерттеулер 50 мл-лік шыны стаканда жүргізілді. Темір және графит электродтарының беттік ауданы –  $4,5 \text{ см}^2$ . Эксперимент жүргізу үшін 1-суретте көрсетілгендей қондырғы жинақталды.

Зерттеулерде, тұз қышқылды темір (III) ерітіндісінде «темір-графит» электродтары жұбында пайда болатын электр қозғаушы күш ток мөлшері және темір электродының еру жылдамдығының әртүрлі параметрлерге тәуелділігі анықталды.

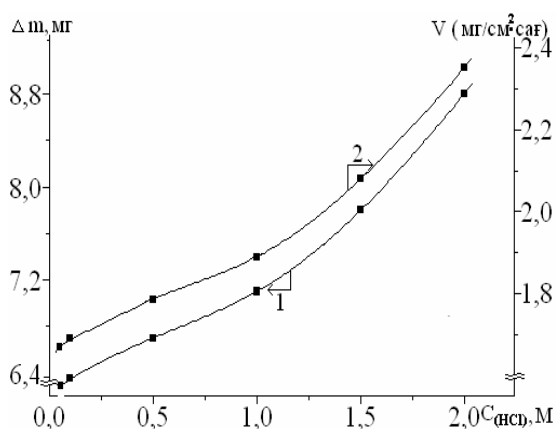


1-сурет – «Темір-графит» электродтар жұбындағы электрохимиялық құбылыстарды зерттеуге арналған қондырғы:  
1 – темір электроды, 2 – графит электроды, 3 – құрамында темір (III) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісі.

### Нәтижелер және оларды талқылау

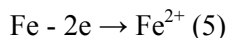
Алғашқыда құрамында 10 г/л темір (III) иондары бар 1 М тұз қышқылы ерітіндісіне жалғыз темір электродын салған кездегі, оның температураға байланысты 1-ші реакция бойынша еру зерттелінді. Талдау нәтижелері темір электродының темір (II) хлоридін түзе еритіндігін көрсетеді.

Егер темір (III) хлориді ерітіндісіне темір және графит электродтарын салсақ, екі электрод арасында белгілі бір қозғаушы күш пайда болады, ал микроамперметр арқылы қоссақ, тізбектен белгілі мөлшерде ток өтетініне көз жеткізуге болады. Демек, бұл кезде «Темір-графит» гальваникалық жұбында, темір электродының еру жылдамдығы күрт жоғарылайды. 2 және 3-суреттерде темір-графит гальваникалық жұбын микроамперметрмен қысқа тұйықтаған кезіндегі, темір электродының тұз қышқылы және темір (III) иондары концентрацияларына байланысты екі валентті темір иондарын түзе еру жылдамдықтары көрсетілген (2-сурет).

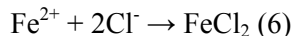


2-сурет – Қысқа тұйықталған «темір-графит» гальваникалық жұбындағы темір электродының еруіне тұз қышқылы концентрациясының әсері: Fe(III) = 10 г/л, τ = 30 минут;  
(1 – еріген масса, 2 – темірдің еру жылдамдығы)

Бұл гальваникалық жұпта, темір электроды мына реакция негізінде ерітіндіге өтеді:

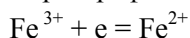


Түзілген екі валентті темір иондары ерітіндідегі хлорид иондарымен әрекеттесіп  $\text{FeCl}_2$  қосылысы түзіледі:

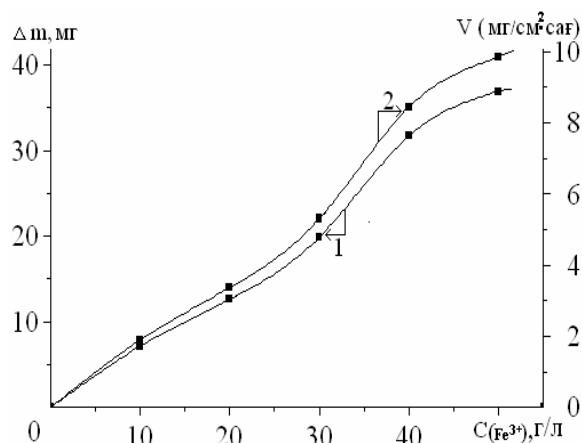


Тұз қышқылының және темір (III) иондарының концентрациясының жоғарылауы гальваникалық жұптағы темір электродының еру жылдамдығын өсіреді. Бұл құбылысты, темір (III) иондарының концентрацияларының өсуіне байланысты 1-ші реакциядағы тепе-теңдіктің оңға ығысуымен және тұз қышқылының концентрацияларының өсуіне байланысты хлорид қосылыстарының түзілуінің оңайлауымен түсіндіруге болады.

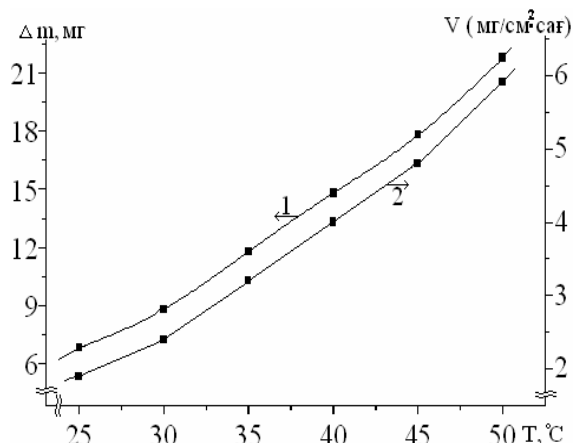
Айта кету керек, екі валентті темір иондары графит электродында да түзіледі:



Келесі зерттеулер «Темір-графит» гальваникалық жұбындағы темір электродының еру жылдамдығы ерітінді температурасының жоғарылауына байланысты өсетіндігін көрсетеді (4-сурет).



3-сурет – 1М тұз қышқылы ерітіндісінде «Темір-графит» гальваникалық жұбындағы темір электродының еру массасына (1) және жылдамдығына (2) темір (III) иондарының әсері:  $\tau=30$  минут



4-сурет – «Темір-графит» гальваникалық жұбындағы темір электродының температураға байланысты еруі:  $\text{HCl}=1 \text{ M}$ ;  $\text{Fe(III)} = 10 \text{ г/л}$ ;  $\tau=30$  минут; (1 – еріген масса айырымы, 2 – еру жылдамдығы)

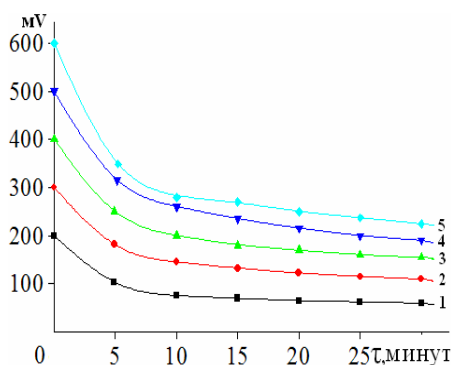
Жоғарыда көрсетілгендей, құрамында әртүрлі мөлшерде темір (III) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісіне темір және графит электродтарын салғанда, олардың арасында электрқозғаушы күш (ЭҚК) пайда болады және оның мөлшері темір (III) иондары концентрациясына тәуелді. Мысалы, құрамында 10,20 және 30 г/л темір (III) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде электродтар арасындағы ЭҚК алғашқыда, сәйкесінше, 200, 300, 400 мВ мәндеріне тең, браз уақыт өткен сайын ЭҚК мөлшері біртіндеп төмендейді (5-сурет).

Өзінің үш валентті иондары бар ерітіндіге салынған темір бірінші текті электродқа жатады, олардың әлеуеті  $\text{Fe}^0 - \text{Fe(III)}$  жүйесі негізінде анықталады. Сонда бұл әлеуеттің стандартты жағдайдағы мәні  $E^0_{\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}} = -0,04 \text{ В}$ -қа тең.

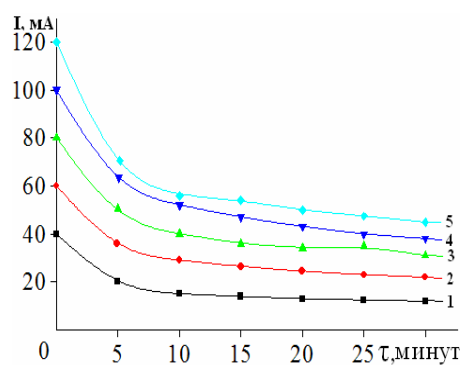
Ал инертті графит электродында,  $\text{Fe(III)} - \text{Fe(II)}$  жүйесіне негізінде тотығу-тотықсыздану әлеуеті орнығып, оның стандартты жағдайдағы мәні  $E^0_{\text{Fe(III)} - \text{Fe(II)}} = +0,77 \text{ В}$ -қа тең болады. Теориялық тұрғыда, темір және графит электродтары арасында мынадай ЭҚК (E) пайда болады:

$$E = 0,77 - (-0,04) = 0,81 \text{ В}$$

Электродтарды ерітіндіге салғанда, алғашқы кезде екі валентті темір иондарының концентрациясы нөлге жақын. Ал уақыт өткен сайын олардың концентрациясы біртіндеп көбейіп, графит электродындағы әлеует Нернст теңдеуі негізінде төмендей бастайды. Нәтижесінде «Темір-графит» гальваникалық жұбындағы ЭҚК мәні де төмендейді.



5-сурет – Құрамында әртүрлі мөлшерде темір (III) иондары бар «темір-графит» гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күшінің уақытқа тәуелділігі:  $\text{HCl}=1 \text{ M}$ ;  $\text{Fe(III)}$  г/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50



6-сурет – Құрамында әртүрлі мөлшерде темір (III) иондары бар «темір-графит» гальваникалық жұбындағы ток мөлшерінің уақытқа тәуелділігі:  $\text{HCl}=1 \text{ M}$ ;  $t=20^\circ\text{C}$ ;  $\text{Fe(III)}$  г/л: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50

Тұз қышқылды темір (III) хлориді ерітіндісіне темір және графит электродтарын салсақ, оларды тікелей микроамперметр арқылы жалғағанда, электродтар аралығында ток пайда

болатындығы анықталды. Эксперимент нәтижелері тізбектен өтетін ток мөлшері, ерітіндідегі темір (III) иондарының концентрациясы және ерітінді температурасына тәуелділігін көрсетеді (6- сурет). Ерітіндіде темір (III) иондары аз болғанда тізбектен өтетін токтың мөлшері де аз. Темір (III) иондарының концентрациясының өсуі тізбектегі ток күшінің өсуіне мүмкіншілік тудырады. Мысалы, темір (III) иондарының концентрациялары 10, 20 және 30 г/л болғанда, тікелей жалғанған амперметрдегі ток мөлшері, сәйкесінше, 40, 60 және 80 мА-ге тең. Тізбектен өтетін ток мәнінің 60 минут аралығында біртіндеп төмендеуі байқалады.

Қорыта айтқанда, темір электродының темір (III) хлориді ерітіндісінде еруі «Темір-графит» гальваникалық жұбында екі валентті темір иондарының түзілуі күрт өседі. Бұл гальваникалық жұпты электрохимиялық ток көзі ретінде де пайдалануға болады. Темір электродының, темір (III) хлориді ерітіндісінде, ерітіндіге салынған графит электродына тікелей жалғау арқылы, екі валентті темір хлоридін алуға болатындығы алғаш рет көрсетілді. Бұл зерттеулер нәтижесінде темірдің екі валентті хлоридін синтездеудің жаңа әдісін ұсынуға болады.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954. -228 с.
- 2 Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. М., 1974. 108 с.

#### REFERENCES

- 1 Latimer V.M. Oxidation States of the elements and their potentials in aqueous solutions, Moscow, 1954. 228.
- 2 Karjakin Y. V. fine chemicals, Moscow, 1974. 108с.

#### Резюме

*А.Б. Баешов, А.М. Сартжан, А.К. Баешова*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», г. Алматы)

#### ФОРМИРОВАНИЕ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(II) В ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ «ЖЕЛЕЗО-ГРАФИТ»

Исследовано электрохимическое поведение гальванической пары «железо-графит» в растворе соляной кислоты, содержащем ионы железа (III). В гальванической паре «железо-графит» между электродами формируется электродвижущая сила (ЭДС) величиной 200-600 мВ и возникает ток короткого замыкания в пределах 40-120 мА в зависимости от условий эксперимента. Установлено, что в растворе, содержащем ионы железа (III), железный электрод растворяется с образованием хлорида двухвалентного железа, скорость растворения повышается с увеличением концентраций ионов железа (III), соляной кислоты и температуры электролита.

**Ключевые слова:** электродвижущая сила, железо, гальваническая пара.

#### Summary

*A.B. Baeshov, A.M. Sartzhan, A.K. Baeshova*

(«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty)

#### FORMATION OF IRON CHLORIDE (II) IN A CLOSED SYSTEM GALVANIC COUPLE "IRON-GRAPHITE"

The electrochemical behavior of the galvanic couple "iron-graphite" in hydrochloric acid solution containing ions of iron (III). In galvanic couple "iron-graphite" electrodes formed between the electromotive force (EMF) size 200-600 mV and short circuit current occurs in the range 40-120 mA, depending on the experimental conditions. Found that the solution containing ferrous ions (III), iron electrode dissolves to form ferrous chloride, the dissolution rate increases with increasing concentrations of iron (III), hydrochloric acid and the electrolyte temperature.

**Keywords:** Electromotive power, iron, galvanic pair.

*Поступила 17.05.2013 г.*

Ә.Б. БАЕШОВ, М.Н. ТҰРЛЫБЕКОВА, А.Қ. БАЕШОВА

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия» институты» АҚ, Алматы қ.)

## АЛЮМИНИЙ МЕН СУДЫҢ КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА ӘРЕКЕТТЕСУІ

### Аннотация

Құрамында белгілі катализатор иондары бар сулы ерітіндіде алюминийдің сумен әрекеттесе еруі кезінде сутек газының бөлінетіндігі алғаш рет көрсетілді. Сутектің бөліну жылдамдығына судың құрамының және температурасының әсерлері қарастырылды. Белгілі бір жағдайларда сутек газының түзілу жылдамдығы 2000 мл/см<sup>2</sup>сағ.-тан асатындығы көрсетілді.

**Кілт сөздер:** алюминий, сутек, су, катализатор.

**Ключевые слова:** водород, вода, алюминий, катализатор.

**Keywords:** hydrogen, water, aluminium, catalyst.

Жылу және электр энергиясы – адамзат өмірінің негізі. Энергиясыз адамдар тіршілігінің және техниканың дамуы мүмкін емес. Энергия қажеттілігі жылдан жылға өсіп келе жатыр. Энергияның негізгі көздері – көмір, мұнай және көмірсутекті газдар.

Ғалымдар қазіргі заман энергетикасының алдында тұрған барлық энергетикалық проблемаларды шешу үшін сутек газын отын ретінде қолданып, сутектік энергетика бағытын қалыптастыру керектігін айтып келеді.

Сутек газы, химиялық элементтердің ішіндегі электрондық құрылымы тұрғысынан қарағанда, ең қарапайымы және жеңілі, оны идеалды отын деп айтуға болады. Бұл газды суды ыдырату арқылы өте оңай алуға болады. Сутек жанған кезде атмосфераға басқа жанармай түрлерінің жануы кезіндегідей – көмірқышқыл газы, күкіртті газ, көмірсутектер, күл, органикалық тотықтар сияқты өнімдер бөлініп биосфераны бұлдірмейді. Сутек газын жаққанда су түзіледі, оны қайтадан сутек және оттегі газына ыдыратуға болады және бұл үдеріс қоршаған ортаға ешқандай зиян келтірмейді. Сутек газы өте үлкен жылу бөлу қабілетіне ие: 1 г сутек газы жанғанда 120 Дж, ал 1 г бензин жанғанда тек 47 Дж жылу энергиясы бөлінеді. Бұл газды, табиғи газ сияқты тұрба желілерімен тасымалдап жеткізуге де болады, бірақ бұл кезде белгілі бір проблемалар туындайды.

Сутекті синтетикалық жанармайға жатқызады. Оны – көмірден, мұнайдан, табиғи газдан немесе жоғарыда тоқталып өттік, суды ыдырату арқылы алуға болады. Қазіргі уақытта әлемде жылына 20 млн т сутек газы өндіріліп, тұтынуға жіберіледі. Оның жартысы аммиак пен тыңайтқыш өндірісіне, ал қалған бөлігі мұнайды күкірттен тазартуға, металлургияда және де т.б өндірістерде жұмсалады. Қазіргі заманауи экономикада, сутек газы энергетикалық шикізат түрінде ғана емес, химиялық шикізат ретінде де қолданылуда.

Сутек газының басым бөлігі (80%) химиялық тәсілдермен өндіріледі. Қазіргі күні оны энергетика саласына қолдану экономикалық тұрғыдан тиімсіз үдеріс, өйткені сутек газынан алынған энергияның құны, бензинді жаққаннан алынған энергиядан 3,5 есе қымбатқа түседі екен. Оның үстіне, қазіргі белгілі әдіспен алынған сутектің өзіндік құны да, мұнай бағасының өсуімен байланысты жоғарылауда.

Бүгінгі таңдағы зерттеушілер, сутек газын суды ыдырату арқылы ірі көлемде өндірудің технологиялық үдерістерінің құнын арзандату бағытында көптеген жұмыстар жүргізуде.

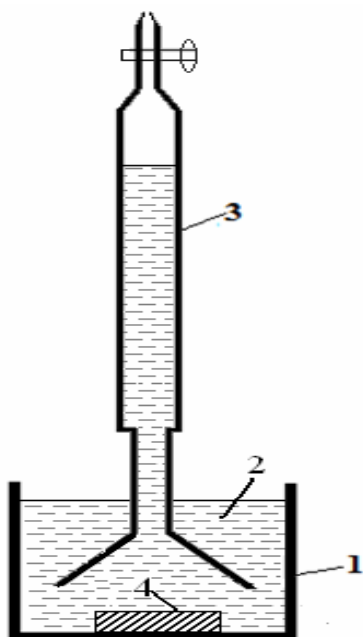
Біз бұл мақалада арзан қарапайым әдіспен, таза сутек газын алуды мақсат етіп қойдық. Зерттеу нәтижелері, катализатор қатысында алюминий мен суды әрекеттестіру арқылы сутекті алу мүмкіншіліктерін көрсетті. Айта кету керек, әдетте беті тотықпен қапталған алюминий сумен әрекеттеспейді, сол себепті бұл тәсіл арқылы сутек газын алу бүгінгі күнге дейін мүмкін емес деп есептелініп келген.

### Тәжірибе әдістемесі

Алдын ала жүргізілген көптеген зерттеулер негізінде алюминий мен дистилденген таза судың бөлме температурасында әрекеттесуіне белгілі бір қосылыс (κ) катализатор рөлін атқаратындығын

көрсетті. Зерттеу көлемі 250 мл-ге тең стаканда жүргізілді. Ыдысқа белгілі бір концентрацияда катализаторы бар дистилденген су құйылады. Стаканның түбіне беттік ауданы  $24 \text{ см}^2$  алюминий пластинкасы орналастырады да, оның жоғарғы жағына төңкеріліп қойылған воронка орналастырылып, воронканың жоғарғы жіңішке бөлігі бюреткаға жалғанады (сурет). Зерттеулер бөлме температурасында жүргізілді. Үдеріс кезінде, су құрамындағы катализатор әсерінен алюминийдің бетіндегі берік тотық қабаты ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) бұзылып, алюминий сумен оңай әрекеттесіп, сутектің бөліну реакциясы іске аса бастайды:

Реакция нәтижесінде бөлініп жатқан сутек, бюреткада толтырылған суды ығыстыра бастайды, ал оның көлеміне қарап, бөлініп жатқан сутек газының көлемін дәл анықтауға болады. Ренгенді-фазалық талдау стакан түбінде түзілген тұнба алюминий (III) гидрототығы екенін көрсетті. Ерітіндіге аз мөлшерде қосылған катализатор, алюминий түгел еріп кеткенге дейін жұмыс істей беретіндігі анықталды.



1-сурет – Катализатор қатысында су мен алюминийдің әрекеттесу нәтижесінде сутек газын алу үшін қолданылған қондырғының принципті түрдегі сұлбасы: 1 – стакан; 2 – катализатор иондары бар су; 3 – бөлінетін сутек газы көлемін анықтауға арналған бюретка; 4 – алюминий пластинкасы.

### Нәтижелер және оларды талқылау

Алғашқы экспериментте, катализатор ( $\kappa$ ) концентрациясының сутектің бөліну жылдамдығына әсері қарастырылды және эксперимент нәтижелері катализатор концентрациясы артқан сайын сутек газының бөліну жылдамдығы артатынын көрсетті (1-кесте). Катализатор мөлшері 0,5 г/л-ден 15,0 г/л-ге дейін артқанда, сутектің бөліну жылдамдығы  $\nu$ – 0,20-дан 0,94 мл/см<sup>2</sup>сағ.-қа дейін артады.

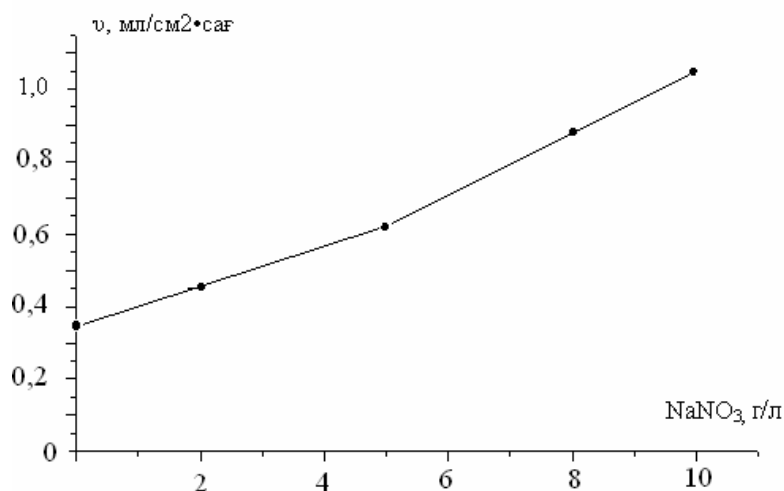
1 кесте – Судағы катализатор ( $\kappa$ ) концентрациясының, сутек газының бөліну жылдамдығына ( $\nu$ ) әсері ( $t=30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

$\kappa$ , г/л	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	10	15
$\nu$ , мл/см <sup>2</sup> сағ	0,20	0,22	0,30	0,40	0,43	0,52	0,94

Келесі экспериментте сутек газының бөліну жылдамдығына натрий нитратының әсері зерттелді. Зерттеу бөлме температурасында және катализатор концентрациясы тұрақты (2г/л) жағдайда жүргізілді. Натрий нитраты дистилденген судың электр өткізгіштігін арттыратындығы белгілі.



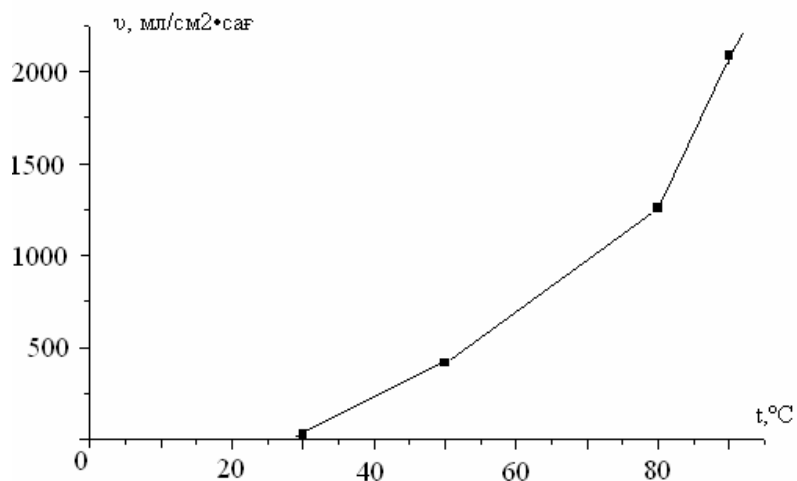
2 сурет – Сутегі газының бөліну жылдамдығына натрий нитратының концентрациясының әсері:  $S=24 \text{ см}^2$ ,  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $[k]=2 \text{ г/л}$ .



Эксперимент нәтижелері натрий нитратының концентрациясы артқан сайын сутек газының бөліну жылдамдығының біртіндеп артаатынын көрсетті (2-сурет).

Сондай-ақ, алюминий мен судың әсерлесу негізінде сутек газының бөліну жылдамдығына су температурасының әсері қарастырылды.

3 сурет – Сутек газының бөліну жылдамдығына (v) температураның әсері:  $[k]=1,0 \text{ г/л}$ .



3-суреттен көретініміз, су құрамындағы катализатор концентрациясы тұрақты (1 г/л) болған кезінде дистилденген су температурасын арттырған сайын сутек газының бөліну жылдамдығы күрт артады. Су температурасы  $30^\circ\text{C}$  кезінде алюминийдің  $1 \text{ см}^2$  аумағынан сағатына 0,25 мл сутек газы бөлінсе, температураны  $90^\circ\text{C}$ -қа дейін арттырғанда, 2083,3 мл сутек газы бөлінетіні анықталды.

Қорытындылай келе, алюминийді катализатор қатысында сумен әрекеттестіру арқылы сутек газын алу мақсатында  $\text{NaNO}_3$  қосылысы және су температурасын жоғарылату арқылы сутекті неғұрлым жоғары жылдамдықпен бөліп алуға болатындығы көрсетілді. Сутек газын арзан әдіспен алу арқылы өзіндік құнын төмендетіп, оны экологиялық таза жанармай көзі ретінде қолданыла алады. Су мен алюминийді әрекеттестіру арқылы сутек газын автономды жағдайда алу, сутектік энергетикасын дамытуда көптеген проблемаларды шешуге мүмкіншілік береді. Реакция нәтижесінде түзілген алюминий гидрототығы өнеркәсіптің басқа салаларында (мысалы, су тазалау үдерісінде, бейорганикалық заттарды синтездеуде, т.б.) қолдануға болады немесе қайта өңдеп, одан қайтадан алюминий алу өте оңай. Ал қолданылатын катализатор шығындалмай, әрқашан өз рөлін

атқарып тұрады. Осы себептерді ескерсек, ұсынылған сутек газын алу әдісі өте тиімді әдіс деп есептеуге болады.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 <http://novostinauki.ru/news/53176/>
- 2 Источники энергии. Факты, проблемы, решения.–М.: Наука и техника, 1997.–110 с.
- 3 Мирская энергетика: прогноз развития 2020 г./ пер. с англ. Под ред. Ю.Н.Старшикова.–М.: Энергия, 1990.–256 с.
- 4 [www.stirling.ru](http://www.stirling.ru)
- 5 Справочник. «Водород. Свойства, получение, хранение». М.: Химия, 1989.–155с.

#### REFERENCES

- 1 <http://novostinauki.ru/news/53176/>
- 2 Power sources. Facts, problems, desisions.–М.: science and tehniqne, 1997.–110 p.
- 3 World power: prognosis progress 2020 y./ trans. from eng. Under editing. U.H.Starshikova.–М.: Energy 1990.–256 p.
- 4 [www.stirling.ru](http://www.stirling.ru)
- 5 Справочник. «Hydrogen. Properties, Obtaining, Storage». Moscow «Chemistry» – 1989.–155p.

#### Резюме

*А.Б. Баешов, М.Н.Турлыбекова, А.К.Баешова*

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», г. Алматы)

Впервые показана возможность выделения водорода при растворении алюминия в воде, содержащем катализатор. Исследовано влияние концентрации азотнокислого натрия и температуры на скорость выделения водорода. Показано, что при оптимальных условиях скорость выделения водорода достигает 2000 мл/см<sup>2</sup>ч и более.

**Ключевые слова:** водород, вода, алюминий, катализатор.

#### Summary

*A.B. Bayeshov, M.N. Turlybekova, A.K. Bayeshova*

#### ALUMINIUM AND WATER INTERACTION IN CATALYST PRESENCE

(«D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry », Almaty)

For the first time allocation of hydrogen gas at aluminium dissolution in water solution with certain ions of the catalyst were investigated. The influence of composition of sodium nitrate and temperature on speed of hydrogen allocation were studied. It was shown that under certain conditions the speed of allocation of hydrogen gas reached more than 2000 ml/cm<sup>2</sup>·h and more.

**Key words:** hydrogen, water, aluminium, catalyst.

*Поступила 17.05.2013 г.*

Ш.Б. КАСЕНОВА, Ж.И. САГИНТАЕВА, Б.К. КАСЕНОВ,  
Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ, А.А. СЕЙСЕНОВА, Д.И. СМАГУЛОВА

(«Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева» г. Караганда)

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КУПРАТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$

### Аннотация

Методом керамической технологии из оксидов лантана, меди (II), марганца (III) и карбонатов стронция и бария синтезированы купрато-манганиты  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  и  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ . На вибрационной мельнице получены их наноструктурированные частицы, размеры которых определены на электронном микроскопе. Методом РФА было установлено, что они все кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,275 \pm 0,049 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3564,05 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 891,01 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 4,31$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,25 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$  –  $a = 15,589 \pm 0,029 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3788,39 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{\text{эл.яч.}} = 947,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{рент.}} = 4,74$ ,  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,70 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ . Приведены данные ИК- спектроскопического исследования купрато-манганитов.

**Ключевые слова:** наноструктура, РФА, купрато-манганиты  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

**Кілт сөздер:** нанокұрылым, РФА,  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$ ) купратты-манганиттері.

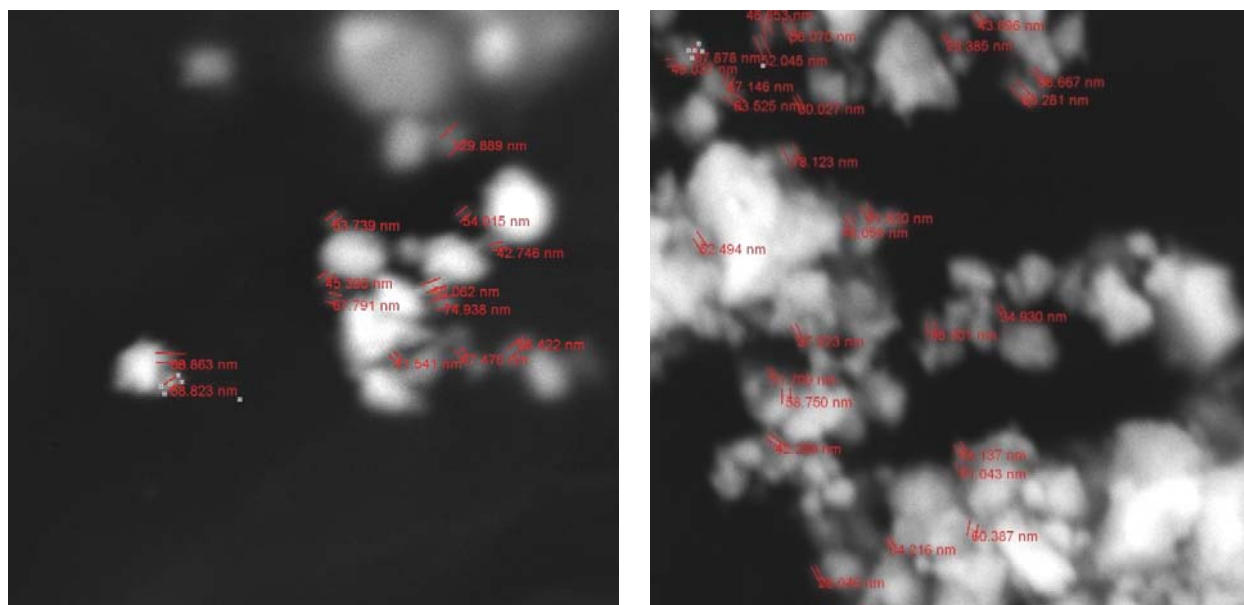
**Key words:** nanostructure, X-ray analysis, cuprate- manganites  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

Интерес к манганитам во многом обусловлен их необыкновенными магнитными свойствами и эффектом колоссального магнитного сопротивления.

Сверхпроводящие купраты редкоземельных элементов и бария обладают широким спектром практически важных свойств, предопределяющих их использование для магнитной левитации и экранирования в датчиках магнитных полей, в энергосберегающих и экологически чистых технологиях, в микроэлектронике и устройствах ограничения предельно допустимых токов промышленной энергетики. Присущий РЗЭ-бариевым купратам комплекс уникальных физико-химических характеристик предопределяет их высокую фундаментальную значимость как особого класса неорганических соединений.

Из стехиометрических количеств оксидов лантана (марки «ос.ч»), меди (II), марганца(III), карбонатов щелочноземельных металлов квалификации «ч.д.а.» синтезировали купрато-манганитов состава  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  и  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ . Предварительно прокаленные стехиометрические количества вышеуказанных веществ тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке и были перенесены в алундовые тигли. Отжиг провели в печи «SNOL» при 800-1200 °С в течение 20 часов. Перед каждым повышением при 800 °С, 1000 °С и 1200 °С смеси охлаждались, тщательно перемешивались и перетирались. Для получения равновесных фаз проводили низкотемпературный отжиг при 400 °С в течение 20 ч.

Наноразмерные частицы купрато-манганитов получали измельчением их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия). Размеры частиц определяли на электронном микроскопе TESCAN, позволяющем определять размеры частиц до 3нм. Электронные микрофотографии наночастиц полученных купрато-манганитов представлены на рис. 1. Исследуемые купрато-манганиты характеризуются следующими размерами наночастиц:  $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$  – 53,739; 74,938; 60,062; 42,746; 54,015; 45,390; 67,791; 47,476; 65,422; 41,541; 129,889; 68,863; 58,823 нм;  $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$  – 58,070; 30,027; 52,045; 46,653; 63,525; 78,123; 51,820; 46,059; 37,523; 31,709; 58,750; 42,289; 28,040; 54,137; 61,043; 60,387; 34,216; 34,930; 58,301; 38,667; 65,281; 43,696; 29,385; 52,494; 47,146; 49,037; 57,878 нм.



LaSr<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>

LaBa<sub>2</sub>CuMnO<sub>6</sub>

Рисунок 1 – Электронные микрофотографии купрато-манганитов

Рентгенофазовый анализ наноразмерных частиц купрато-манганитов проводили на дифрактометре ДРОН – 2,0 (CuK<sub>α</sub> – излучение, Ni – фильтр, U=30кВ, J=10мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000имп/с, τ = 5с, 2θ=10<sup>0</sup>-90<sup>0</sup>). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100-балльной шкале. Пикнометрическую плотность соединений определяли по методике [1]. В качестве индифферентной жидкости был выбран толуол. Рентгенограммы наноразмерных частиц купрато-манганитов индицировали аналитическим методом [2] (табл.1).

Таблица 1 – Индицирование рентгенограмм наноразмерных частиц купрато-манганитов

$J/J_0$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
1	2	3	4	5
LaSr <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>				
7	3,6489	751,1	411	772,1
32	3,0287	1090	500;430	1072
45	2,8357	1244	520	1244
66	2,7676	1306	521	1287
100	2,7109	1361	440	1373
9	2,6046	1474	530	1458
6	2,3639	1790	541	1802
14	2,2094	2049	444	2059
13	2,1180	2229	640	2231
31	2,0433	2395	642	2399
25	1,8942	2787	740	2788
29	1,5763	4025	932	4032
10	1,5548	4137	940	4161
6	1,4147	4997	10.4.0.	4976
7	1,3811	5243	11.1.0.	5233
8	1,2539	6360	12.2.0.	6349
8	1,2141	6784	11.6.1.	6778
LaBa <sub>2</sub> CuMnO <sub>6</sub>				
10	3,6742	740,8	411	740,8
100	2,8919	1196	520	1194
48	2,7438	1328	440	1317
47	2,7150	1357	441	1358

Продолжение таблицы 1				
1	2	3	4	5
16	2,2094	2049	550	2058
30	2,1519	2160	640	2140
25	2,0945	2279	642	2305
16	1,9385	2661	810	2675
22	1,9161	2724	811	2716
21	1,7107	3417	911	3416
11	1,6614	3623	664	3622
29	1,5945	3933	844	3951
11	1,4410	4816	10.4.1.	4815
7	1,4102	5029	11.1.0.	5021

На основании индцирования установлено, что все наноструктурированные купрато-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии, параметры решеток которых представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Рентгенографические характеристики наноразмерных купрато-манганитов  $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ -Sr, Ba)

Соединения	Параметры решетки, Å	Z	$V^0, \text{Å}^3$	$V^0_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
					$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{плки.}}$
$\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$	15,275±0,049	4	3564,05±0,27	891,01±0,07	4,31	4,25±0,05
$\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$	15,589±0,029	4	3788,39±0,09	947,10±0,02	4,74	4,70±0,05

ИК – спектры исследуемых соединений были сняты на ИК – спектрометре «AVATAR-360». Далее приводим данные ИК- спектроскопического исследования купрато-манганитов (рис.2).

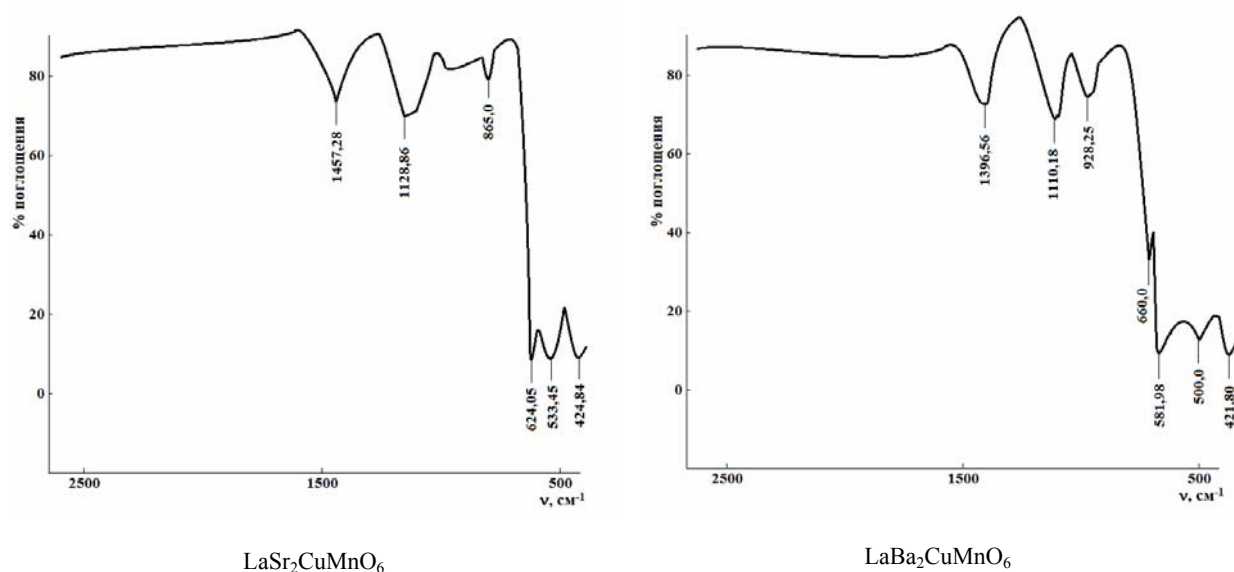


Рисунок 2 – ИК-спектры купрато-манганитов

$\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ . Полосы поглощения при 424.64 и 533.45 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям  $\delta$  (Sr-O),  $\delta$  (La-O),  $\delta$  (Cu-O),  $\delta$  (Mn-O), полосу поглощения при 624.05 см<sup>-1</sup> – к колебанию  $\nu_1(\text{MnO}_6)$ , гармонической частоте  $W_e\text{CuO}$ , полосу поглощения при 865 см<sup>-1</sup> к гармонической частоте группы  $W_e\text{MnO}$ , полосу поглощения при 1128.86 см<sup>-1</sup> – к изменению симметрии группы  $\text{CuO}_3$ , а 1457.28 см<sup>-1</sup> – к изменению симметрии группы  $\text{MnO}_3$ .

$\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ . Полосы поглощения при 421.80; 500,0 и 581,98 см<sup>-1</sup> можно отнести к колебаниям  $\delta$  (Ba-O),  $\delta$  (La-O),  $\delta$  (Cu-O),  $\delta$  (Mn-O), полосу поглощения при 600,0 см<sup>-1</sup> – к колебанию  $\nu_1(\text{MnO}_6)$ , гармонической частоте  $W_e\text{CuO}$ , 928,25 см<sup>-1</sup>, к гармонической частоте группы

$W_eMnO$ , полосу поглощения при  $1110,18 \text{ см}^{-1}$  – к изменению симметрии группы  $CuO_3$ , а  $1396,56 \text{ см}^{-1}$  – к изменению симметрии группы  $MnO_3$ .

Интерпретация ИК – спектров исследуемых соединений проведена согласно [3].

Таким образом, впервые синтезированы наноструктурированные частицы купрато-манганитов  $LaM^{II}_2CuMnO_6$  ( $M^{II} - Sr, Ba$ ), определены размеры их наночастиц и методом рентгенографии установлены типы их сингонии и параметры решеток, а также проведено ИК – спектроскопическое исследование.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191с.
- 2 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232с.
- 3 Накамото К. ИК спектры и спектры РК неорганических и координационных соединений. М.: Изд-во «Мир», 1991. 536с.

#### REFERENCES

- 1 Kivilis S.S. Tehnika izmerenij plotnosti zhidkostej i tverdyh tel. M.: Standartgiz, 1959. 191s.
- 2 Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyy analiz. M.: Izd-vo MGU, 1969. 232s.
- 3 Nakamoto K. IK spektry i spektry RK neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij. M.: Izd-va, «Mir», 1991. 536s.

#### Резюме

*Ш.Б. Қасенова, Ж.И. Сағынтаева, Б.Қ. Қасенов,  
Е.Е. Қуанышбеков, А.А. Сейсенова, Д.И. Смағұлова*

(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургиялық институты, Қарағанды қ.)

#### ЖАҢА НАНОӨЛШЕМДІ БӨЛШЕКТЕР $LaSr_2CuMnO_6$ ЖӘНЕ $LaBa_2CuMnO_6$ КУПРАТО-МАНГАНИТТЕРДІҢ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЖӘНЕ СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Керамикалық технология әдісімен лантан, мыс (II), марганец (III) тотықтары мен стронций және барий карбонаттарынан  $LaSr_2CuMnO_6$  және  $LaBa_2CuMnO_6$  купрато-манганиттері синтезделініп алынды. Вибрациялық диірменді қолдана отырып, олардың нанокұрылымды бөлшектері алынып, электронды микроскопта олардың өлшемдері анықталды. Рентгенфазалық талдау әдісі арқылы олардың тор көрсеткіштері келесідей кубтық сингонияда кристалданатыны анықталды:  $LaSr_2CuMnO_6 - a = 15,275 \pm 0,049 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V^0 = 3564,05 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{эл.ұя.} = 891,01 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{рент.} = 4,31$ ,  $\rho_{пикн.} = 4,25 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ ;  $LaBa_2CuMnO_6 - a = 15,589 \pm 0,029 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$ ,  $V^0=3788,39 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V^0_{эл.ұя.} = 947,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{рент.} = 4,74$ ,  $\rho_{пикн.} = 4,70 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$ . Купрато-манганиттердің ИК- спектроскопиялық зерттеулер мәліметтері келтірілген.

**Кілт сөздер:** нанокұрылым, РФА,  $LaM^{II}_2CuMnO_6$  ( $M^{II} - Sr, Ba$ ) купратты-манганиттері.

#### Summary

*Sh.B. Kasenova, Zh.I. Sagintaeva, B.K. Kasenov,  
E.E. Kuanishbekov, A.A. Seysenova, D.I. Smagulova*

(Chemistry-metallurgical institute it. Z.Abisheva » Karaganda)

#### X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF THE NEW NANORAZMERNYHCHASTITS CUPRATE AND MANGANITE $LaSr_2CuMnO_6$ AND $LaBa_2CuMnO_6$

Technology using ceramic oxides of lanthanum, copper (II), manganese (III) and strontium carbonate and barium cuprate synthesized and manganites  $LaSr_2CuMnO_6$  and  $LaBa_2CuMnO_6$ . On receipt of their vibratory mill nanostructured particles whose dimensions are determined by an electron microscope. By XRD were established that they crystallize in the cubic system with the following lattice parameters:  $LaSr_2CuMnO_6 - a = 15,275 \pm 0,049 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V_0 = 3564,05 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{el.yach.} = 891,01 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{rent.} = 4,31$ ,  $\rho_{pikn.} = 4,25 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ ;  $LaBa_2CuMnO_6 - a = 15,589 \pm 0,029 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $V_0 = 3788,39 \pm 0,09 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{el.yach.} = 947,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{rent.} = 4,74$ ,  $\rho_{pikn.} = 4,70 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ . The data of IR spectroscopic studies of the cuprate-manganite.

**Key words:** nanostructure, X-ray analysis, cuprate- manganites  $LaM^{II}_2CuMnO_6$  ( $M^{II} - Sr, Ba$ ).

Поступила 17.05.2013 г.

К.К. ЭРНАЗАРОВ

(Инновационный Центр Фитотехнологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан)

## АНАЛИЗ РАСЧЁТА ЛИПОФИЛЬНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

### Аннотация

В данной работе на примере биологически активных веществ предложен способ получения результатов, близких к экспериментально определенным значениям липофильности стандартных аминокислот. Полученные результаты и методы позволяют определить аддитивные параметры аминокислот и их разных алифатических соединений на высокой точности.

**Ключевые слова:** липофильность, метод наименьших квадратов, QSAR, биологическая активность.

**Кілт сөздөр:** липофильділік, ең кіші шаршылар әдісі, QSAR, биологиялык белсенділік.

**Keywords:** lipophilicity, ordinary least squares, QSAR, biological activity.

Одной из актуальных задач медицинской химии является поиск зависимости между структурами химических соединений и их свойствами или биологической активностью. QSAR (Quantitative Structure - Activity Relationships) - метод описания зависимости свойства химического соединения от его структуры с помощью набора числовых характеристик-дескрипторов, с помощью построения корреляций между величиной свойства (активности) и значениями дескрипторов. Решающее значение при этом имеет выбранный набор дескрипторов, отражающий все особенности молекулярной структуры, от которых может зависеть соответствующее свойство. Для предсказания физиологической активности в QSAR [13] обычно используют следующие дескрипторы: электронные эффекты (влияют на ионизацию или полярность соединения), стерические особенности структуры (играют важную роль при оценке прочности связывания исследуемого соединения с биомишенью), липофильность (способность растворяться в жирах, характеризует способность лекарства преодолевать клеточные мембраны). Липофильность – физико-химический параметр, вызывающий большой интерес в QSAR исследованиях благодаря значительной роли в описании динамических и фармакокинетических аспектов действия биологически активных веществ. Его количественный описатель, *коэффициент распределения*  $P$ , выражает отношение нейтральных концентраций растворенного вещества в органической и водной фазах двухкомпонентной системы в условиях равновесия. Оценка распределения химических соединений или лекарства в системе октанол-вода – наиболее распространённый способ установления липофильности [9]. Этот параметр является исключительно важным для суждения о транспортных возможностях веществ и биологических объектах и поэтому повсеместно используется в QSAR. Работы по созданию физико-химических моделей липофильности, основанные на стерических и электростатических взаимодействиях и водородного связывания ведутся с начала 1980-х годов [12, 15]. Величина  $P$  выражается через равновесные концентрации вещества в *n*-октаноле ( $C_{\text{октанол}}$ ) и воде ( $C_{\text{вода}}$ ):

$$P = \frac{C_{\text{октанол}}}{C_{\text{вода}}}$$

Физическая природа гидрофобных взаимодействий своеобразна. Плохая растворимость углеводов в воде связана не с повышением энтальпии системы, а с уменьшением её энтропии. Соответственно растворимость углеводорода в воде уменьшается, а не растёт при нагревании. Энтальпия также понижается, но в общем балансе свободной энергии этот эффект перекрывается энтропийным [7]. «Движущей силой» гидрофобных взаимодействий является изменение энтропии; изменение же энтальпии, напротив, им противодействует [8].

Изучение растворимости неполярных углеводов при переносе их из неполярных растворителей в воду показало, что процесс растворения этих соединений в воде носит экзотермический характер. Он идёт с повышением температуры и выделением тепловой энергии,

что свидетельствует о понижении энтальпии системы при смешивании углеводов с водой ( $\Delta H < 0$ ). Однако это понижение энтальпии компенсируется уменьшением энтропии ( $\Delta S < 0$ ) и, как следствие этого возрастанием полного термодинамического потенциала ( $\Delta G > 0$ ). В целом уменьшение энтальпии ( $\Delta H < 0$ ) по абсолютной величине меньше, чем уменьшение энтропии, и, следовательно, растворение в воде неполярных соединений – термодинамически невыгодный процесс:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S > 0.$$

Следствием этого является отталкивание молекулой воды молекул неполярных веществ, которым термодинамически выгоднее взаимодействовать друг с другом, чем с водой. Эффект отталкивания растворителя и представляет собой так называемые гидрофобные взаимодействия, которые, как видно, не связаны с существованием каких-либо особых сил взаимного притяжения между элементами системы, а имеют чисто термодинамическую причину [10].

Для оценки  $\text{Log } P$  (в связи с тем, что в QSAR применяются компьютерные методы обработки данных, а в языках программирования натуральный логарифм имеет обозначение  $\text{Log}$ , а не  $\ln$ , то здесь и далее считать основание логарифма натуральным) существует множество теоретических подходов. Среди них особо популярным является аддитивный метод, в котором предполагается, что общая липофильность молекулы может быть разложена на структурные составляющие. Одна из первых таких схем, позволяющая оценивать липофильность заместителей, была предложена Хэнчем. Экспериментально определение  $\text{Log } P$  является достаточно трудоёмким и дорогостоящим, поэтому важно найти такой теоретический метод для его расчёта, который позволял бы с достаточно с большой точностью предсказывать биологическую активность химических соединений.

В данной работе проведён сравнительный анализ на экспериментальных и рассчитанных в программах *Dragon 5.5* [5] и *ChemOffice 7.0.0* [4] значений липофильности стандартных аминокислот. В программе *ChemOffice 7.0.0* приведены три расчётных метода определения коэффициента распределения биологически активных веществ в системе н-октанол-вода: Мангольда-Реккера [14], Мейлона [16] и Висванадхана. Выбор оптимальной методики для определения гидрофобности химических соединений является весьма актуальным в настоящее время. Есть целые классы соединений, для которых отсутствуют экспериментальные данные. В настоящее время предложено немалое количество методов для расчёта  $\text{Log } P$ , но, к сожалению, ни одна из них не является универсальной, ни одну их них нельзя применять абсолютно ко всем классам соединений с достаточно высокой прогнозирующей способностью.

Нами проведены расчёты значений липофильности аминокислот с помощью программ *Dragon 5.5* и *ChemOffice 7.0.0*, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Экспериментальные и расчетные значения липофильности аминокислот, полученные с помощью программ *Dragon 5.5* и *ChemOffice 7.0.0*.

№	Аминокислота	Экспериментальные и расчетные значения липофильности			Гидрофильность [3]
		Эксперимент [2]	Dragon 5.5	Chem. Office 7.0.0.	
1	Аланин	-0.4	-0.601	-1.409	-0.5
2	Аргинин	-0.59	-1.107	-1.409	3.00
3	Аспаргин	-0.92	-1.847	-2.325	0.2
4	Аспаргиновая кислота	-1.31	-1.245	-1.674	3.00
5	Цистеин	0.17	-0.517	-0.921	-1.00
6	Глутаминовая кислота	-1.22	-0.924	-1.395	3.00
7	Глутамин	-0.91	-1.526	-2.0454	0.2
8	Глицин	-0.67	-0.978	-1.327	0.00
9	Гистидин	-0.64	-1.015	-1.671	-0.5
10	Изолейцин	1.25	0.699	-0.293	-1.8
11	Лейцин	1.22	0.631	0.293	-1.8
12	Лизин	-0.67	-0.680	-1.154	3.00
13	Метионин	1.02	-0.273	-0.5612	-1.3
14	Фенилаланин	1.92	0.955	0.4480	-2.5
15	Пролин	-0.49	-0.057	-0.733	0.00



Продолжение таблицы 1					
№	Аминокислота	Экспериментальные и расчетные значения липофильности			Гидрофильность [3]
		Эксперимент [2]	Dragon 5.5	Chem. Office 7.0.0.	
		-0.55	-1.489	-2.574	0.3
17	Треонин	-0.28	-1.111	-1.4317	-0.4
18	Триптофан	0.5	1.249	0.32	-3.4
19	Тирозин	1.67	0.668	0.3897	-2.3
20	Валин	0.91	0.242	-0.749	-1.5

Из таблицы видно, что наиболее сильное расхождение с экспериментальными данными имеется в программе *ChemOffice 7.0.0*. В этом программном пакете используют данные, которые были получены в 70-х годах XX века. Рассчитанные значения  $\text{Log } P$  по программе *Dragon 5.5* ближе к экспериментальным значениям  $\text{Log } P$ .

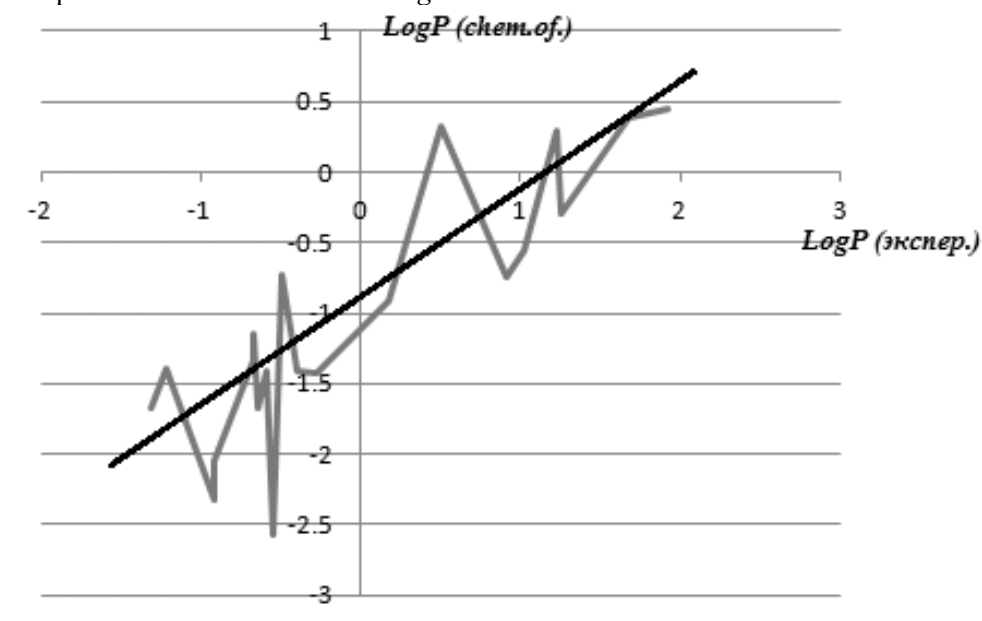


Рисунок 1 – Зависимость экспериментальных значений  $\text{Log } P$  от значений  $\text{Log } P$ , полученных с помощью программы *ChemOffice 7.0.0*

На рис.1 показан график зависимости экспериментальных [1] и рассчитанных в программе *Chem.Office 7.0.0* значений липофильности стандартных аминокислот. Коэффициент корреляции полученных значений составляет  $k=0,848$  и, как видно из графика, между ними можно установить линию линейной зависимости.

Используя данные в табл.1, с помощью наименьших квадратов между экспериментальными и рассчитанными в программе *ChemOffice 7.0.0* значений липофильности, можно установить следующее численное выражение:

$$\text{Log } P_{\text{эксп.}} = 0,9581 \cdot \text{Log } P_{\text{chem.office}} + 0,9907 \quad (1)$$

На рис.2 показан график зависимости рассчитанных значений липофильности в программах *Dragon 5.5* и *ChemOffice 7.0.0*. Корреляционный коэффициент зависимости  $k= 0.958$  и они являются линейно зависимыми друг от друга.

Полученная с помощью наименьших квадратов связывающее численное выражение рассчитанных значений липофильности в программах *Dragon 5.5* и *ChemOffice 7.0.0* приведено ниже:

$$\text{Log } P_{\text{Dragon}} = 1,00753 \cdot \text{Log } P_{\text{chem.office}} + 0,5949 \quad (2)$$

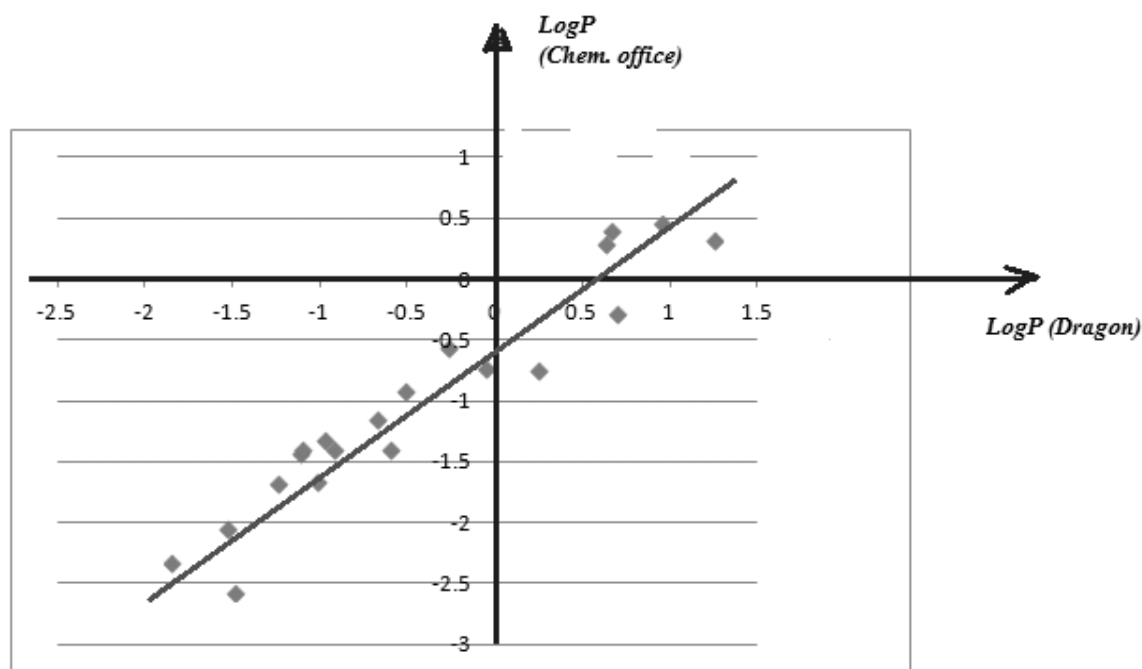


Рисунок 2 – Зависимость расчетных значений липофильности, полученных с помощью программ Dragon 5.5 и ChemOffice 7.0.0

**Выводы:**

1. Установлено, что для рассмотренного класса соединений не рекомендуется пользоваться программой *ChemOffice 7.0.0* для расчёта  $\text{Log } P$ , так как для расчетной схемы, заложенной в ней, наблюдаются большие расхождения с экспериментом.
2. Установлено, что расчет липофильности стандартных аминокислот и их соединений в программе *Dragon 5.5* дает более близкие результаты к эксперименту (таблица 1)
3. С помощью метода наименьших квадратов получено численное выражение между экспериментальными и рассчитанными в программах *ChemOffice 7.0.0* и *Dragon 5.5* значениями липофильности аминокислот.
4. Сделан вывод о том, что, используя выражения (1) и (2), можно рассчитать значения  $\text{Log } P$  разных соединений аминокислот, которые близки к экспериментальным (к истинным значениям) липофильности с учетом аддитивности липофильности.
5. В будущем планируется развить оригинальную систему инкрементов для расчёта логарифма распределения биологически активных веществ в системе *n*-октанол-вода.

**ЛИТЕРАТУРА**

- 1 Электронный справочник: аминокислоты и белки. [http://molbiol.edu.ru/appendix/02\\_01.html](http://molbiol.edu.ru/appendix/02_01.html)
- 2 Sweet, R.M. and Eisenberg, D. 1983. Correlation of sequence hydrophobicities measures similarity in three-dimensional protein structure. *J. Mol. Biol.* 171:479-488.
- 3 Hopp, T.P. and Woods, K.R. 1981. Prediction of protein antigenic determinants from amino acid sequences. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 78:3824-3828.
- 4 CS Chem3D Ultra Molecular Modeling and Analysis. 2001 Cambridge Soft. [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com).
- 5 Dragon Evaluation Version 5.5. -2007. (Software for Molecular Descriptor Calculations)
- 6 Джон Г. Мэтьюз, Куртис Д. Финк. Численные методы. Использование MatLab, 3-е издание. Перевод с английского. – М.: «Вильямс», 2001. – 720 стр.
- 7 Волькинштейн М.В. Биофизика. М.: Наука, 1988. 592 с.
- 8 Кантор Ч., Шиммель Р. Биофизическая химия. М: Мир, 1984. Т. 1. 336 с.
- 9 Раевский О.А. Дескрипторы водородной связи в компьютерном молекулярном дизайне // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. L. № 2. С. 97-107.
- 10 Рубин А.В. Биофизика. М.: Книжный дом «Университет». 1999. Т. 1. 448 с.
- 11 Труды Второй Международной конференции «Химия и биологическая активность кислород- и серосодержащих гетероциклов» / под ред. д-ра хим. наук В.Г. Карцева. М.: IBS PRESS. 2003. Т. 1. С. 43-58.

- 12 Dearden J.C. Environ. Health Perspect., 1985, v. 61, p. 203.
- 13 Hansch C., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 1964. 86. P. 1616.
- 14 Mannhold R., Rekker R.F. The hydrophobic fragmental constant approach for calculating log P in octanol/water and aliphatic hydrocarbon/ water systems // Perspective in Drug Discovery and Design. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 2000. №18. P.1-18.
- 15 Van der Waterbeemd H., Testa P. Adv. Drug Res., 1987, v. 16, p. 85.
- 16 William M. Meylan and Philip H. Howard Estimating logP with atom/fragments and water solubility with logP // Perspective in Drug Discovery and Design, 19: 67-84, 2000.

#### REFERENCES

- 1 Electronic handbook: amino acids and proteins (in Russ). [http://molbiol.edu.ru/appendix/02\\_01.html](http://molbiol.edu.ru/appendix/02_01.html)
- 2 Sweet, R.M. and Eisenberg, D. 1983. Correlation of sequence hydrophobicities measures similarity in three-dimensional protein structure. J. Mol. Biol. 171:479-488.
- 3 Hopp, T.P. and Woods, K.R. 1981. Prediction of protein antigenic determinants from amino acid sequences. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 78:3824-3828.
- 4 CS Chem3D Ultra Molecular Modeling and Analysis. 2001 Cambridge Soft. [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com).
- 5 Dragon Evaluation Version 5.5. -2007. (Software for Molecular Descriptor Calculations)
- 6 John H. Mathews and Kurtis K. Fink. Numerical Methods Using Matlab (3th Edition). translation from English. Moscow: "Viliams", 2001. -720 p., (in Russ.)
- 7 Volkinshteyn M.V. Biophysics. Moscow: "Nauka", 1988. 592 p. (in Russ.)
- 8 Kantor, Ch.; Shimmel, P. Biophysical chemistry. Moscow: "Mir" 1984, volume 1. 336 p. (in Russ.)
- 9 Rayevskiy O.A. Descriptors of hydrogen bonds in computer molecular design. Russian Chemical Journal (Journal of Mendeleev Russian Chemical Society). 2006, volume L.№2 p. 97-107 (in Russ.)
- 10 Rubin A.V. Biophysics. Moscow: bookshop "Universitet". 1999. Volume 1. 448 p. (in Russ.)
- 11 Proceedings of the Second International Conference «Chemistry and biological activity of oxygen-and sulfur-containing heterocycles». Edited by doctor of chemical sciences V.G. Kartsev. Moscow: IBS PRESS. 2003. Volume 1. P. 43-58. (in Russ.)
- 12 Dearden J.C. Environ. Health Perspect., 1985, v. 61, p. 203.
- 13 Hansch C., Fujita T. // J. Am. Chem. Soc. 1964. 86. P. 1616.
- 14 Mannhold R., Rekker R.F. The hydrophobic fragmental constant approach for calculating log P in octanol/water and aliphatic hydrocarbon/ water systems // Perspective in Drug Discovery and Design. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 2000. №18. P.1-18.
- 15 Van der Waterbeemd H., Testa P. Adv. Drug Res., 1987, v. 16, p. 85.
- 16 William M. Meylan and Philip H. Howard Estimating logP with atom/fragments and water solubility with logP // Perspective in Drug Discovery and Design, 19: 67-84, 2000.

#### Резюме

*К.К. Эрнзаров*

(Кыргыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясы Инновациялық фитотехнология орталығы,  
Бішкек, Кыргыз Республикасы)

#### БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫҢ ЛИПОФИЛЬДІГІН ЗЕРТТЕУ ТАЛДАУЫ

Бұл жұмыста, биологиялық белсенді заттар мысалында стандартты аминқышқылдары липофильдігінің эксперимент жүзінде анықталған көрсеткіштеріне ұқсас нәтижелерді алу әдісі ұсынылды. Қол жеткен нәтижелер мен әдістер аминқышқылдарының және оның алифатты қосылыстарының аддитивті сипаттамаларын жоғары дәлдікпен анықтауға мүмкіндік береді.

**Кілт сөздер:** липофильділік, ең кіші шаршылар әдісі, QSAR, биологиялық белсенділік.

#### Summary

*К.К. Ernazarov*

(Innovation Phytotechnology Centre, National Academy of Sciences of Kyrgyz Republic, Bishkek, Kyrgyzstan)

#### ANALYSIS OF BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES LIPOPHILICITY CALCULATION

In this article an example of biologically active substances proposed methods of obtaining the results close to the experimentally determined values lipophilicity standard amino acids. These results and methods allow to define the additive parameters of various amino acids and its aliphatic compounds in the high accuracy.

**Keywords:** lipophilicity, ordinary least squares, QSAR, biological activity.

*Поступила 16.05.2013 г.*

К.К. ЭРНАЗАРОВ

(Инновационный Центр Фитотехнологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан)

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ НЕКОТОРЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДЕСКРИПТОРОВ СТАНДАРТНЫХ АМИНОКИСЛОТ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

### Аннотация

В данной статье получено численное выражение взаимосвязи молекулярных, топологических дескрипторов и дескриптора связности стандартных аминокислот с помощью методов наименьших квадратов. Полученный метод можно использовать при прогнозировании биологической активности органического соединения с неизвестной биологической активностью.

**Ключевые слова:** топологические дескрипторы, модификационный индекс Рандича, индекс связности Винера, метод наименьших квадратов.

**Кілт сөздер:** топологиялык дескрипторлар, Рандичтің модификациялык көрсеткіші, Винердің байланыс көрсеткіші, ең кіші шаршылар әдісі.

**Keywords:** topological descriptors, modified Randic connectivity index, Wiener connectivity index, the least squares method.

В последние годы теория графов стала важнейшим математическим инструментом, широко используемым во многих областях науки, в том числе и в химии. В современной теоретической химии усиливается тенденция шире использовать математический аппарат для описания молекулярных структур и химических превращений. На первоначальном этапе речь шла о решении частных математических задач: исчисление изомеров, применение комбинаторики для описания химических соединений, определение информационного содержания химических графов. Ныне все более очевидной становится практическая ценность общих топологических подходов для решения химических задач. Можно отметить, что именно теория химического строения молекул в значительной мере способствовала развитию теории графов. Так, класс нециклических графов – так называемых деревьев – впервые был установлен еще в середине XIX века в работах Кэли на основании молекулярной структуры разветвленных предельных углеводов. До сегодняшнего дня использование топологии и теории графов в химии, проходя новые ступени, одновременно создали успехи при исследовании физико-химических свойств различных химических соединений [1]. Оценка фармацевтического свойства биологических активных веществ с помощью топологических индексов модернизируется. В результате, на сегодняшний день, в химии появились новые интеграционные отрасли науки, как математическая и вычислительная химия. Значит, математическое и компьютерное моделирование в исследовании молекулярной строения веществ и их физико-химических свойств при оценке точности экспериментальных методов вносит весомый вклад и одновременно создает большую конкуренцию. Роль молекулярного моделирования в химии достаточно велика, несмотря на явный приоритет экспериментальных исследований в этой области естествознания. Наиболее значимы такие теоретические результаты для тех случаев, когда невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить их экспериментальными средствами.

Топологические индексы разрабатывались с целью корреляции и прогнозирования широкого ряда физико-химических параметров химических веществ. Аддитивными параметрами являются те параметры, которые увеличиваются при соединении к молекулам новых инкрементов на некоторое фиксированное значение. Примерами близких к аддитивности параметров являются теплота образования, температура кипения, молекулярная рефракция, плотность и различные теплоты реакции [5].

Таблица 1 – Значения индекса Винера и молярной рефракции стандартных аминокислот, рассчитанные с помощью программы Dragon 5.5

№	Аминокислота	Условное обозначение	Индекс Винера, W	Молярная рефракция, AMR
1	Глицин	Gly R	18	16,15
2	Аланин	Ala R	29	20,57
3	Аргинин	Arg R	29	43,58
4	Аспарагин	Asn R	96	28,43
5	Аспарагиновая кислота	Asp R	96	26,6
6	Цистеин	Cys R	46	28,24
7	Глутамин	Gln R	136	33,2
8	Глутаминовая кислота	Glu R	136	31,36
9	Гистидин	His R	165	37,57
10	Изолейцин	Ile R	92	34,17
11	Лейцин	Leu R	96	34,25
12	Лизин	Lys R	143	37,89
13	Метионин	Met R	102	37,9
14	Фенилаланин	Phe R	212	45,19
15	Пролин	Pro R-R	62	28,14
16	Серин	Ser S	46	22,12
17	Треонин	Thr R	65	26,53
18	Триптофан	Trp R	369	56,28
19	Тирозин	Tyr R	268	46,87
20	Валин	Val R	65	29,57

В последние годы одним из наиболее важных достижений в области топологических индексов явилось их возрастающее применение при разработке лекарственных препаратов и других биологически активных веществ. Хотя эта область приложений до сих пор находится в зачаточном состоянии, ее потенциальная роль в будущем огромна. Создание лекарственных препаратов требует огромных расходов, а также времени для исследования. Очевидно, что использование топологических индексов, позволяющих миновать некоторые утомительные стадии исследований и значительно сократить время разработки, имеет первостепенное значение для фармацевтической промышленности.

Некоторые ранние работы в этой области основывались на простом обобщении индекса связности Рандича  $R(G)$ . Для характеристики биологически активных веществ Рандичем, а также Киром предложен обобщенный индекс связности. Эти индексы принимают форму

$$R(G) = \sum_{e_f} (v_i v_j)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

где  $R(G)$  – индекс Рандича;  $v_i$  и  $v_j$  – соответственно степени вершин  $i$  и  $j$  в графе  $G$ ; суммирование проводится по всем ребрам  $G$ .

$$H_{R(G)} = \sum_{edg} (v_1 v_2 \dots v_{h+1})^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

где  $v_1, v_2, v_3, \dots, v_{h+1}$  – степени соответствующих вершин и суммирование проводится по всем путям в графе длины  $h > 1$ .

Этот подход применялся во многих областях, включая анестезирующее действие соединений, неспецифическую наркотическую активность, ингибирование ферментов, противогрибковое действие и для предсказания биоконцентрации вредных химических веществ в живых системах.

Наиболее важными свойствами, определяющими активность лекарственных препаратов, являются три физико-химические свойства: липофильность, электронное распределение и форма молекул. Все они связаны с топологической структурой молекул, хотя этот факт, по-видимому, в значительной мере недооценивался. На сегодняшний день электронное распределение в молекулах стандартных аминокислот и формы строения этих молекул изучены на достаточном уровне.

Поэтому в данной работе мы в основном подробно остановимся на липофильности стандартных аминокислот и на индексах Рандича, и Винера соответствующие каждой аминокислоте.

В данной статье с помощью метода наименьших квадратов в вычислительной математике приблизительно вычислен функциональная взаимосвязь двух дескрипторов стандартных аминокислот. Точнее говоря, как первичный дескриптор выбран модифицированный индекс связности Рандича, а как вторичный дескриптор выбрана молекулярная масса стандартных аминокислот и их численные значения, вычисленные с помощью программы Dragon 5.5 (табл. 2).

Таблица 2 – Вычисленные значения молекулярных масс стандартных аминокислот и их модифицированные индексы Рандича с помощью программы Dragon 5.5.

№	Название аминокислот	Краткое обозначение	Молекулярная масса,	Модифицированный индекс Рандича, $R_M$
1	Глицин	Gly	75	15,3
2	Аланин	Ala	89	17,3
3	Валин	Val	117	22,8
4	Лейцин	Leu	131	25,67
5	Изолейцин	Ile	131	26
6	Аспарагиновая Кислота	Asp	133	26,818
7	Глутаминовая Кислота	Glu	147	29,5
8	Серин	Ser	105	21,23
9	Треонин	Thr	119	23,34
10	Цистеин	Cys	121	24,
11	Метионин	Met	149	32,56
12	Аргинин	Arg	89	35
13	Лизин	Lys	146	29,88
14	Гистидин	His	155	33,6
15	Пролин	Pro	115	24,44
16	Фенилаланин	Phe	165	35,63
17	Тирозин	Tyr	181	38,57
18	Триптофан	Trp	204	45
19	Аспарагин	Asn	132	26
20	Глутамин	Gln	146	29,5

С помощью программы Dragon 5.5. можно вычислить множество дескрипторов, которые имеют корреляции высокого порядка. Но компьютерные эксперименты, проведенные с помощью программы Dragon 5.5, показали, что некоторые дескрипторы, несмотря на то, что они обуславливают друг друга, не имеют корреляции высшего порядка [3]. Главным характеризующим биологической активности органических веществ является их липофильность. При вычислении корреляции между липофильностью и количеством углеродов в молекуле стандартных аминокислот расчет показывал, что они имеют корреляции в меньшей степени ( $k < 75$ ). Но, несмотря на это, как показывали теоретические и экспериментальные исследования, активность биологически активных органических веществ, бесспорно, зависит от количества углеродов в молекуле в некотором характере. Значит, возможно, что исследование корреляции между дескриптором, описывающим свойства биологически активного соединения и дескриптором, описывающим ее структуру, не всегда дает результат высшей точности и удаление этих погрешностей требуют более сложных вычислений статистической математики.

Исследование корреляции между дескрипторами, которые описывают только структуру биологически активного соединения, намного облегчает вышеуказанную проблему. Так как проведенные компьютерные эксперименты показали, что модифицированный индекс Рандича стандартных аминокислот и их молекулярные массы имеют между собой корреляции на высшем порядке. Структурный индекс связности Рандича и его разные производные являются одним из основных дескрипторов, характеризующие активность биологически активных веществ. А молекулярную массу можно рассматривать как количественно- структурный дескриптор, и в стандартных аминокислотах эта величина в какой-то мере зависит от количества углеродов в

соединений. В дальнейшем ходе работы с помощью метода наименьших квадратов и используя таблицу 2, приближенным путем установлена функциональная зависимость модификационного индекса Рандича стандартных аминокислот от их молекулярной массы. Для этого берем функцию зависимости модификационного индекса Рандича  $X_{mod.}$  от молекулярной массы  $M$ :

$$X_{mod.}(M) = A \cdot M + B$$

где,  $X_{mod.}(M)$  – модифицированный индекс Рандича, соответствующий на молекулярную массу  $M$ ;  $A$  и  $B$  – постоянные коэффициенты;  $M$  – молекулярная масса стандартной аминокислоты.

Здесь неизвестные коэффициенты  $A$  и  $B$  определяются с помощью метода наименьших квадратов [4]:

$$\left( \sum_{k=1}^N M_k^2 \right) A + \left( \sum_{k=1}^N M_k \right) B = \sum_{k=1}^N M_k R_k$$

$$\left( \sum_{k=1}^N M_k \right) A + NB = \sum_{k=1}^N R_k \quad (3)$$

Суммы, требуемые для нормальных уравнений (3), легко получить, используя значения табл. 2. Линейная система, включающая  $A$  и  $B$ , имеет вид

Решением линейной системы будет  $A \approx 0,23$  и  $B \approx -2,3$ . Таким образом, выражение, построенное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$R_M(M) = 0,23M - 2,3 \quad (4)$$

С помощью данных в таблице 1 и методом наименьших квадратов установлены линейная функциональная зависимость между молярной рефракцией  $AMR$  и индексом связности Винера  $W$  стандартных аминокислот:

$$AMR(W) = 0,9412 \cdot W + 22,51 \quad (5)$$

Полученное выражение (4) является линейной функцией зависимости модифицированного индекса связности Рандича от молекулярной массы стандартных аминокислот. А выражение (5) так же является функцией зависимости молярной рефракции стандартных аминокислот  $AMR$  от индекса связности Винера  $W$ . Устанавливая численное выражение между двумя дескрипторами, имеющие между собой корреляции высокого порядка, с помощью разных интерполяционных методов, можно предсказать биологическую активность неизвестного соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Уилсон Р. Введение в теорию графов. М.: «Мир» - 1977., -202 стр.
- 2 CS Chem3D Ultra Molecular Modeling and Analysis. 2001 Cambridge Soft. [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com).
- 3 Dragon Evaluation Version 5.5. -2007. (Software for Molecular Descriptor Calculations)
- 4 Джон Г. Мэтьюз, Куртис Д. Финк. Численные методы. Использование MatLab, 3-е издание. Перевод с английского. – М.: «Вильямс», 2001. – 720 стр.
- 5 Соловьев М. Е., Соловьев М. М. Компьютерная химия. М: СОЛОН-Пресс, 2005, -536 стр.
- 6 Cherif F. Matta. Quantum Biochemistry. Electronic structure and biological activity, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA. -2011, 920 pages.

#### REFERENCES

- 1 Wilson R. Introduction to graph theory, Moscow: “Mir” – 1977., -202 p., (in Russ)
- 2 CS Chem3D Ultra Molecular Modeling and Analysis. 2001 Cambridge Soft. [www.cambridgesoft.com](http://www.cambridgesoft.com).
- 3 Dragon Evaluation Version 5.5. -2007. (Software for Molecular Descriptor Calculations)

- 4 John H. Mathews and Kurtis K. Fink. Numerical Methods Using Matlab (3th Edition). Translation from English. Moscow: "Viliams", 2001. -720 p., (in Russ)
- 5 Soloviev M.E., Soloviev M. M. Computer Chemistry, - Moscow: "SOLON-Press", 2005, -536 p., (in Russ)
- 6 Cherif F. Matta. Quantum Biochemistry. Electronic structure and biological activity, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA. -2011, 920 pages.

### Резюме

*К.К.Эрназаров*

#### СТАНДАРТТЫ АМИНҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ДЕСКРИПТОРЫ МЕН ТОПОЛОГИЯЛЫҚ КОРРЕЛЯЦИЯЛЫҚ ӘРЕКЕТТЕСУЛЕРІН ЕҢ КІШІ ШАРШЫЛАР ӘДІСІМЕН ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

(Қырғыз Республикасы ҰҒА Инновациялық фитотехнология орталығы, Бішкек. Қырғызстан)

Бұл мақалада стандартты аминқышқылдардың молекулалық дескрипторының және топологиялық корреляциялық әрекеттесулері арасындағы байланыс ең кіші шаршылар әдісінің көмегімен сандық түрде сипатталған. Алынған әдісті пайдаланып белгісіз биологиялық белсенді заттардың биологиялық белсенділігін бол-жауда қолдануға болады.

**Кілтгі сөздер:** топологиялық дескрипторлар, Рандичтің модификациялық индексі, Винердің байланыс көрсеткіші, ең кіші шаршылар әдісі.

### Summary

*K. K. Ernazarov*

(Innovation Phytotechnology Centre, National Academy of Sciences  
of Kyrgyz Republic, Bishkek, Kyrgyzstan)

#### THEORETICAL RESEARCH OF CORRELATION RELATIONSHIP SOME TOPOLOGICAL AND MOLECULAR DESCRIPTORS OF STANDARD AMINO ACIDS USING THE LEAST SQUARES METHOD

In this article a numerical expression of the relationship of molecular, topological descriptors and descriptor connectivity of standard amino acids is gained by the method of least squares. The resulting method can be used in predicting the biological activity of organic compounds with unknown biological activity.

**Keywords:** topological descriptors, modified Randic connectivity index, Wiener connectivity index, the least squares method.

*Поступила 14.05.2013 г.*



УДК: 546.86; (575.2)

Э.И. СЫРЫМБЕКОВА

(Институт Химии и Химической Технологии НАН КР, г. Бишкек, Кыргызстан)

## НАНОЧАСТИЦЫ СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

### Аннотация

Изучен фазовый состав продуктов диспергирования металлической сурьмы в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами, помещенными в жидкую среду с целью синтеза наноструктур. Показано, что кристаллическая структура наночастиц сурьмы зависит от природы среды.

**Ключевые слова:** сурьма, наночастица, импульсная плазма.

**Кілт сөздөр:** сурме, нанобөлшек, импульсті плазма.

**Keywords:** antimony, nanoparticl, pulse plasma.

Наночастицы принципиально отличаются по свойствам от более крупных частиц, например, в хорошо известных ультрадисперсных порошках с размерами зерен от 0,5 мкм и выше [1]. Обычно различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1-5 нм, содержащие до 10000 атомов и называемые кластерами или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром 5-100 нм, состоящие из  $10^3$ - $10^8$  атомов. Как правило, наночастицы имеют сферoidalную форму [2-3].

Наночастицы получают механическими или физико-химическими методами. К механическим методам относится измельчение твердого материала или диспергирование, к физико-химическим - вакуумное осаждение, восстановление из химических соединений, термическое разложение прекурсоров, электролиз и др. [4-6].

Нами диспергирование сурьмы проводилось в ароматических углеводородах (бензол, толуол, ксилол) при комнатной температуре. Отфильтрованные и просушенные продукты диспергирования подвергались рентгенофазовому, электронно-микроскопическому и гранулометрическому методам анализа.

Анализ дифрактограммы (ДРОН-6 и Rigaku RINT-2500 с Cu K $\alpha$  - излучением ( $\lambda=1,54187\text{\AA}$ ) продукта диспергирования сурьмы в бензоле ( $C_6H_6$ ) (рис.1а), показал, что образуются частицы металлической сурьмы, кристаллизующиеся в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа R3m,166) с параметрами кристаллической решетки:  $a = 4,304\text{\AA}$ ,  $c = 11,27\text{\AA}$ , что совпадает с данными стандартной карты (JCPDF файл № 35-0732).

При диспергировании металлической сурьмы в толуоле ( $C_6H_5CH_3$ ) (рис.1б) формируются частицы металлической сурьмы с кубической структурой (пространственная группа Pm3m,221;  $a = 2,98\text{\AA}$ , JCPDF файл № 17-0125). Также обнаружены две линии (отмеченные квадратиками) оксида сурьмы орторомбической модификации.

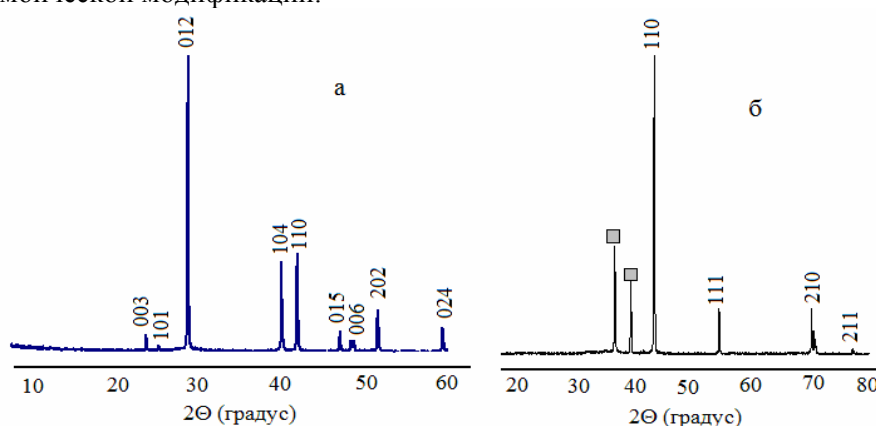


Рисунок 1 – Дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы в бензоле (а) и в толуоле (б)

На электронно-микроскопических снимках образца сурьмы из бензола, выполненных на электронно-зондовом (JCXA-733JEOL) (рис.2а) и сканирующем электронном микроскопах (СЭМ) с энергодисперсионным анализатором (JEOL JSM-6490LA) (рис.2б), видно образование агломерированных сферических наночастиц сурьмы. Микроанализ, сделанный на электронно-зондовом микроскопе, показал, что дисперсный продукт содержит 99,9% металлической сурьмы. По результатам энергодисперсионного анализа, средний размер сферических частиц сурьмы из бензола - 1 мкм, из них 15,5 % - частицы с размером 133 - 237 нм, остальные 84,5 % со средним размером 1000 нм.

СЭМ снимок продукта диспергирования сурьмы (рис.2в) показал, что в толуоле формируются наночастицы и их агломераты (с выходом продукта 89,96 %). По результатам гранулометрического анализа (LS 13 320 Aqueous Liquid Module), размер частиц лежит в диапазоне 0,545 - 3 мкм.

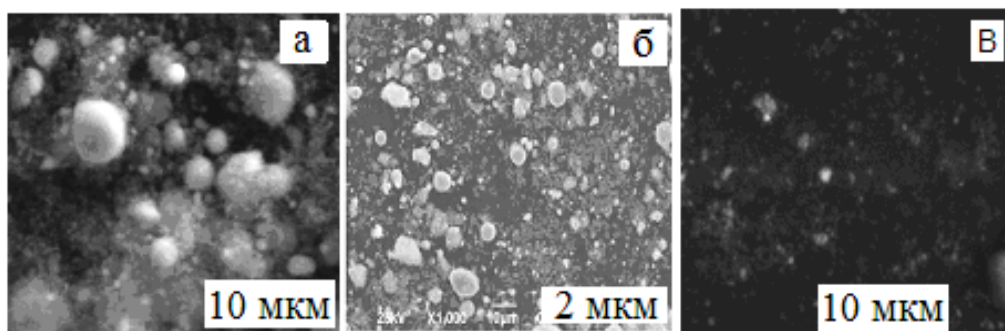


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки наночастиц сурьмы, синтезированных в бензоле (а, б), в толуоле (в)

Анализ дифрактограммы продукта диспергирования сурьмы в ксилоле ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ) (рис.3а) выявил образование сферических ромбоэдрических наночастиц (СЭМ снимок на рис.3б) металлической сурьмы (пространственная группа R3m,166) с параметрами кристаллической решетки:  $a=4,318\text{Å}$ ,  $c=11,28\text{Å}$  (JCPDF файл № 35-0732).

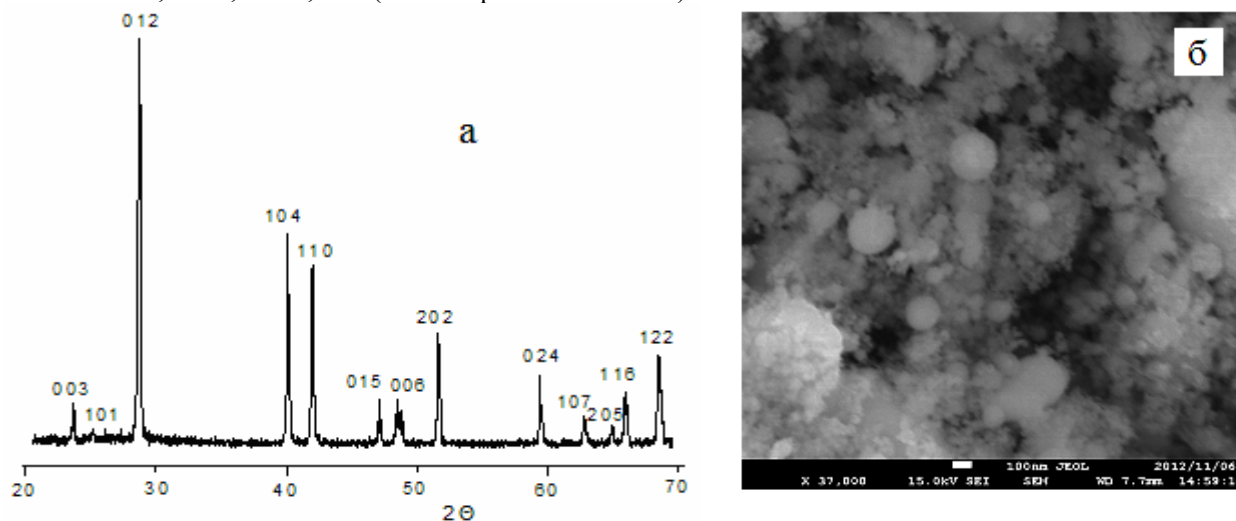


Рисунок 3 – Дифрактограмма (а) и СЭМ снимок (б) продукта диспергирования сурьмы в ксилоле

Микроснимки продуктов диспергирования металлической сурьмы в бензоле и ксилоле, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (JEOL-200FX) (рис.4), подтверждают формирование сферических наночастиц сурьмы. При анализе снимков видно, что в бензоле (рис.4а) сформировались более мелкие однородные наночастицы сурьмы с размерами 2-10 нм, а в ксилоле (рис.4б, в) - более крупные с размерами от 3 нм до 125 нм.

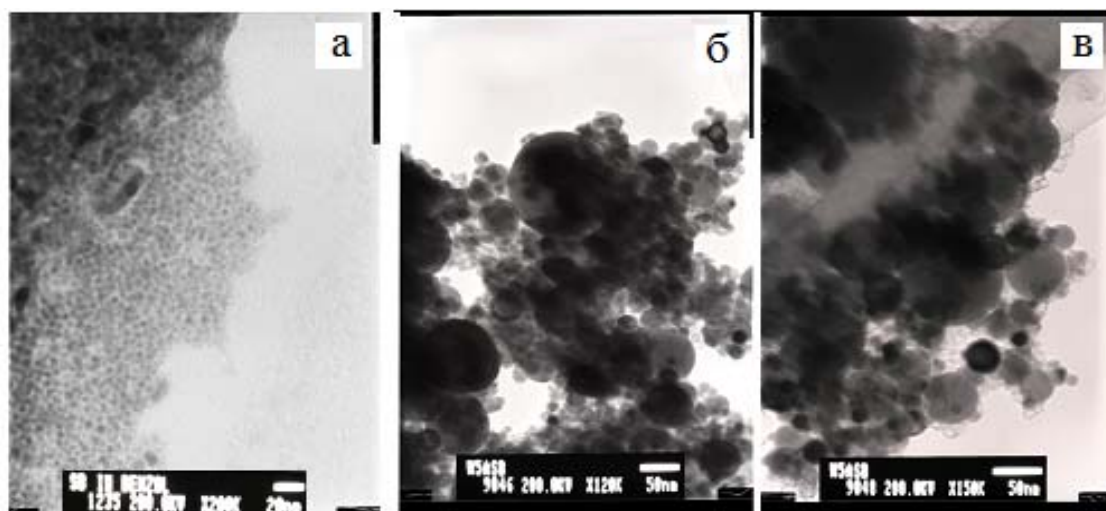


Рисунок 4 – ПЭМ снимок НЧ сурьмы, из импульсной плазмы в бензоле (а) и ксилоле (б, в)

Известны четыре металлические аллотропные модификации сурьмы, существующие при различных давлениях. Кристаллическая или серая сурьма кристаллизуется в ромбоэдрической (тригональной) системе ( $a = 0,45064$  нм, пространственная группа R3m), плотность  $6,61 - 6,73$  г/см<sup>3</sup> (в жидком состоянии -  $6,55$  г/см<sup>3</sup>). При давлении  $\sim 5,5$  ГПа ромбоэдрическая сурьма I переходит в кубическую модификацию (сурьма II). Ромбоэдрическая сурьма имеет слоистую структуру, где каждый атом Sb пирамидально связан с тремя соседями по слою (межатомное расстояние  $0,288$  нм) и имеет трех ближайших соседей в другом слое (межатомное расстояние  $0,338$  нм). При обычных условиях устойчива именно эта форма сурьмы [7].

Уплотнение кристаллической решетки сурьмы в связи с переходом от ромбоэдрической к кубической структуре, при переходе в качестве среды от бензола к толуолу связано с различным содержанием водорода в этих углеводородах.

Содержание водорода в толуоле на  $2 - 2,5$  % больше, чем в бензоле. Кроме того, метильная группа ( $-CH_3$ ) в толуоле, в которой связь атомов водорода слабее, чем в бензольном кольце, может быть дополнительным источником водорода. Поэтому в газовом пузыре, формирующемся в толуоле, концентрация водорода выше, чем при формировании газового пузыря в бензоле. Давление водорода при этом в толуоле выше, чем в бензоле. Поэтому в толуоле происходит уплотнение наночастиц сурьмы.

При диспергировании сурьмяных электродов при комнатной температуре в бензоле и ксилоле формируются металлические сферические наночастицы сурьмы с одной и той же ромбоэдрической структурой, вероятно, из-за близости физико-химических свойств этих углеводородов [8-9].

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. - М.: Атомиздат, 1977. - 156с (in Russ.).
- 2 Nanoparticle. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (in Eng.).
- 3 Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. - М.: Физматлит, 2008. - 454с (in Russ.).
- 4 Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. - М.: Техносфера, 2004. - 328с (in Russ.).
- 5 Burda C., Chen X., Narayanan R. et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. // Chem. Rev. - 2005. - V. 105. - P. 1025 - 1102 (in Eng.).
- 6 Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. // Chem. Rev. - 2004. - V. 104. - P. 3893 - 3946 (in Eng.).
- 7 Электронный справочник. Сурьма. - Режим доступа: [http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section\\_id=391](http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section_id=391) (in Russ.).
- 8 Бензол. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Бензол> (in Russ.).
- 9 Ксилол. <http://ru.wikipedia.org/wiki/диметилбензолы> (in Russ.).

## REFERENCES

- 1 Morokhov I.D., Trusov L.I., Chizhik S.P. M.: *Atomizdat*, **1977**. 156 (in Russ.).
- 2 Nanoparticle. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle> (in Eng.).
- 3 Rambidi N.G., Beryozkin A.V. M.: *Fizmatlit*, **2008**. 454 (in Russ.).
- 4 Poole Ch., Owens F. M.: *Technosphere*, **2004**. 328 (in Russ.).
- 5 Burda C., Chen X., Narayanan R. et al. *Chem. Rev.* **2005**. 105. 1025-1102 (in Eng.).
- 6 Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. *Chem. Rev.* **2004**. 104, 3893-3946 (in Eng.).
- 7 E-Guide. Antimony. [http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section\\_id=391](http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section_id=391) (in Russ.).
- 8 Benzene. <http://ru.wikipedia.org/wiki> (in Russ.).
- 9 Xylene. <http://ru.wikipedia.org/wiki> (in Russ.).

## Резюме

*Э.И. Сырымбекова*

(Қырғыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясы,  
Химия және химиялық технология институты, Бішкек, Қырғызстан)

## АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРДЕ АЛЫНҒАН СУРМЕНІҢ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ

Нанокұрылымдар алу мақсатында, сұйық ортаға орналастырылған екі электрод арасында туындайтын импульстық плазмадағы металл сурьманың дисперсияланған өнімінің фазалық құрамы зерттелді. Сурме нанобөлшектерінің кристалды құрылымы орта табиғатына тәуелді екені көрсетілді.

**Кілт сөздер:** сурме, нанобөлшек, импульсті плазма.

## Summary

*E.I. Syrymbekova*

(Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences,  
Bishkek, Kyrgyzstan)

## ANTIMONY NANOPARTICLES OBTAINED FROM THE AROMATIC HYDROCARBONS

Investigated the phase composition of the products of antimony metal of dispersion in the pulse plasma, created between two electrodes, placed in the liquid medium in order to synthesize nanostructures. Shown that the crystal structure of nanoparticles of antimony independent of the nature of the medium.

**Keywords:** antimony, nanoparticl, pulse plasma.

*Поступила 8.05.2013 г.*

УДК: 541.13

Ә.Б. БАЕШОВ, М.М. САПИЕВА

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия» институты» АҚ, Алматы қ.)

## ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТИТАН ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ФТОРИД ИОНДАРЫ БАР ТҰЗ ҚЫШҚЫЛ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

### Аннотация

Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титанның құрамында фторид иондары бар тұз қышқыл ерітіндісінде еру заңдылықтары зерттелді. Титанның еруінің ток бойынша шығымына: айнымалы ток тығыздығының, фторид-иондары және тұз қышқылды концентрациясының, уақыттың әсерлері қарастырылып ерітіндігі көрсетілді.

**Кілт сөздер:** титан, айнымалы ток, электролиз, фторид иондары.

**Ключевые слова:** титан, переменный ток, электролиз, ионы фторидов.

**Key words:** titanium, alternating current, electrolysis, fluoride ions.

Титан – қазіргі кезде өндірісте кеңінен қолданылатын материалдардың бірі болып табылады. Коррозияға жоғарғы тұрақтылығымен және механикалық төзгіштігімен ерекшеленеді. Титан алюминийден бір жарым есе ғана ауыр, бірақ тұрақтылығы және қаттылығы жағынан алты еседен де артып кетеді. Дегенмен майысқыш, механикалық өңдеуге, дәнекерлеуге оңай беріледі, магнитті емес, агрессивті ортаға өте тұрақты болып келеді [1-4]. Химиялық өндірісте титанның әртүрлі тұздарын тотықсыздандырғыш [5], катализатор, сорбенттер [6] ретінде қолданады және оларды ерітіндіден алтын, күміс, селен және теллур сияқты элементтерді оңай бөліп алу үшін қолдануға болады.

Титан жер бетінде жиі таралған элементтерге жатады, бірақ бүгінгі күнде ең қымбат металдар санатына қосылып отыр. Жоғары бағалануының себебі – титан өндірісінің қиын әрі үлкен шығынды технология негізінде іске асуы [2].

Сондықтан да қазіргі таңда арзан титан қосылыстарын алу технологияларын жасау ғылыми зерттеу мекемелерінің өзекті тақырыптардың бірі болып отыр. Қазіргі күні аса үлкен көңіл бөлініп отырған мәселелердің бірі, ол бұл металдың екінші текті көздерінен, яғни титан және металлургия өндірістерінің қалдықтарынан алуға, одан басқа титан рудаларын байытудың арзан технологияларын зерттеуге, ұсақ дисперсті және титанның нано ұнтақтарын, титан тотығын өндірістің әртүрлі қалдықтары мен өнімдерінен алу [3]. Титан қалдықтарын өңдеу және оны қайта пайдалану – өте үлкен көкейтесті мәселе. Бұл проблеманы шешуге титан өндірісі пайда болғаннан бастап өте үлкен көңіл бөлініп келеді. Бірақ осы қалдықтарды қайта өңдеу, бірқатар қиыншылықтар туғызып келеді, себебі титан өте берік, балқу температурасы жоғары, агрессивті орталарға төзгіш келетін металл. Сол себептен қазіргі уақытқа дейін, титанның өндіріс қалдықтарын өңдеудің тиімді технологиясы табылмай келе жатыр. Бұл қалдықтарды балқытуға жіберетін болса сапасы өте төмен өнім алынады екен.

Осыған орай, ұсынылып отырған жұмыстың негізгі мақсаты – айнымалы токпен поляризацияланған титан электродының, құрамында натрий фториді бар тұз қышқылды ортадағы электрохимиялық еру ерекшелігін зерттеу және бұл үдерістің оңтайлы жағдайларын анықтау болып табылады.

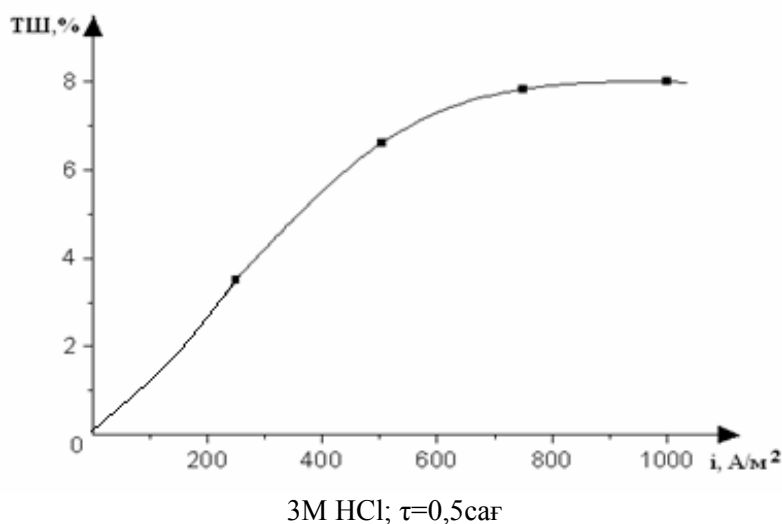
Айта кету керек титан электродын анодты поляризациялағанда оның еруі байқалмады. Электролиз кезінде оның бетінде вентильдік қасиеті бар тотық қабаты түзіліп, тізбектен тоқ өтпей қалады. Ә.Баешовтың шәкірттерімен жүргізілген эксперименттеріне айнымалы токпен поляризацияланған титан электродының қышқылды ортада ерітіндігі алғаш рет көрсетілген болатын [5].

## Тәжірибе әдістемесі

Жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен екі титан электродтарын поляризациялау кезіндегі тұз қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары зерттелді. Электролиз сыйымдылығы 50 мл пластмассадан жасалған электролизерде іске асырылды. Электродтар ретінде аудандары ( $S=10,92 \text{ см}^2$ ) бірдей екі титан пластинкалар қолданылды, жұмыс айнымалы ток көмегімен жүзеге асатындықтан, 50 Гц жиіліктегі 220 V-тық TDGC<sub>2</sub>-2000 маркалы латр (2дана) қолдандық және Э525 модельді 0,5 А амперметр қолданылды. Еріген титанның мөлшерін таразымен өлшеп, ток бойынша шығыммен есептедік.

## Нәтижелер және оларды талқылау

Титан электроды еруінің ток бойынша шығымы әр электродтағы айнымалы токтың анод жартылай периодында есептелінді. Тұз қышқылы ерітіндісінде титан электродтарының еруіне фторид иондары әсері зерттелді.

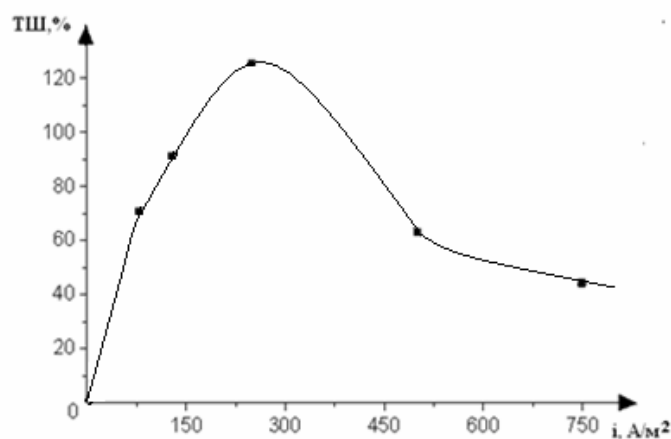


1-сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі титан еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері

Алғашқы зерттеу нәтижелері тұз қышқылы ерітіндісінде титан электродтарының мардымсыз ток бойынша шығыммен еритінін көрсетеді (1-сурет). Титан электродтарының еруінің максимальды ток бойынша шығымы  $1000 \text{ А/м}^2$  ток тығыздығында байқалады, оның мәні 8 %-дан аспайды. Алдын ала жүргізілген эксперименттер фтор иондары қатысында, титан электродтарының еруінің ток бойынша шығымы күрт өсетіндігін көрсетті. 2-суретте құрамында фторид иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының еруіне ток тығыздығының әсері  $150\text{-}750 \text{ А/м}^2$  аралығында келтірілген. Титанның фторид-иондары бар ерітінділерінде қарқынды еруі, оның титан бетіндегі тотық қабатымен әрекеттесуімен байланыста деп жорамалдауға болады.

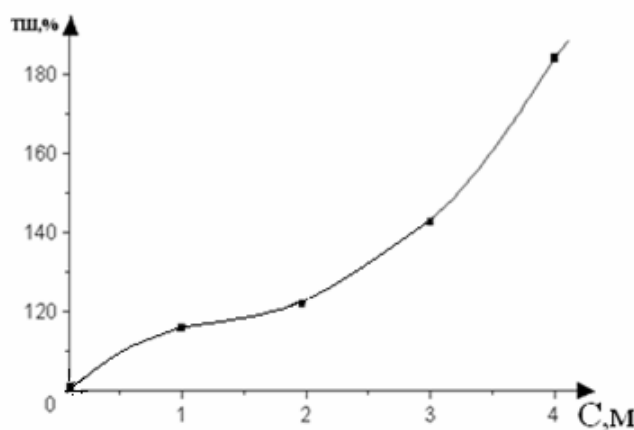
Зерттеулер нәтижелері ток тығыздығын  $150\text{-}300 \text{ А/м}^2$  аралығында жоғарылатқан сайын, титан еруінің ток бойынша шығымының күрт жоғарылайтындығын (2-сурет), ал одан жоғарғы ток тығыздықтарында төмендейтіндігін көрсетті. Электролиз нәтижесінде титан (III) хлориді және титан фториді түзіледі деп жорамалдауға болады. Титан еруінің ток бойынша шығымы 100%-дан асуы, оның теріс металл ретінде химиялық еруімен түсіндіріледі.

Келесі эксперименттер тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтары еруінің ток бойынша шығымына фторид иондарының әсері зерттелді (3-сурет). Тұз қышқылының концентрациясын арттырған сайын титан еруінің ток бойынша шығымы өсетіндігі анықталды. Тұз қышқылының концентрациясына нөлге тең болғанда, титанның еруі толық тоқтайды. Шамасы фторид иондарының титан бетіндегі тотық пленкасымен және титанмен әрекеттесуі қышқылды ортада ғана іске асады.



(2M HCl+7,5г/л NaF);  $\tau=0,5\text{сағ}$

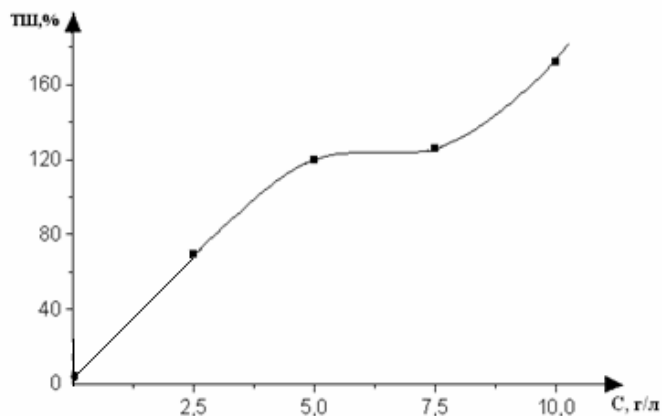
2-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтары еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері



7,5 г/л NaF;  $\tau=0,5\text{сағ}$ ;  $i=250\text{ A/m}^2$ ;

3-сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі титан еруінің ток бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері

Тұз қышқылы ерітіндісінде натрий фторидінің концентрациясын арттырған сайын титан электродтары еруінің ток бойынша шығымы артаатынын байқаймыз (4-сурет). Ерітіндідегі натрий фториді концентрациясы 2,5 г/л болғанда титан электродтарының еритіні ток бойынша шығымы – 69,9 % болса, ал 10 г/л кезінде – 170,5%.

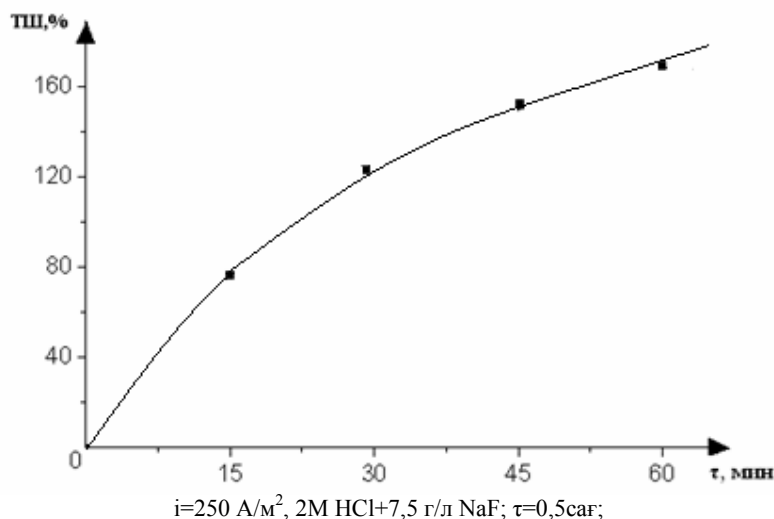


2M HCl;  $\tau=0,5\text{сағ}$ ;  $i=250\text{ A/m}^2$

4-сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі титанның еруінің ток бойынша шығымына натрий фториді концентрациясының әсері

Біздің зерттеулеріміздің нәтижелері, тұз қышқылды ерітіндісінде натрий фторидінің концентрациясын жоғарылатқан сайын, титанның еруі жоғарылайтындығын көрсетті, бұл құбылысты натрий фторидінің, титан бетіндегі жұқа тотық қабатын бұзып, металды белсендендіруімен байланыста деп жорамалдауға болады.

Электролиз уақытын жоғарылатқан сайын да титанның еруінің тоқ бойынша шығымының өсетіндігін байқадық (5-сурет). Шамасы электролиз уақыты өткен сайын титан электродының бетіндегі тотық пленкалары біртіндеп азайып, металдың химиялық жолмен еруі жоғарылай бастайды.



5-сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі титан еруінің ток бойынша шығымына уақыттың әсері

Алынған нәтижелерді қорыта келгенде, титанды натрий фториді қосылысы бар тұз қышқылды ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда жоғарғы ток бойынша шығымменеритіні анықталды.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Мищенко В.Г. Титан Украины для авиастроения: тенденции и перспективы развития / В.Г. Мищенко, А.С. Багрийчук // Вестник двигателестроения. – 2009. – № 1. – С. 139 - 142.
- 2 Гринвуд Н.Н. Химия элементов. – 2-е изд. / Н.Н. Гринвуд, А. Эришо. М.: Би- ном, 2008. Т. 2. – 666 с.
- 3 Лучинский Г.П. Химия титана // М., 1971. С. 39-104.
- 4 Горощенко Я.Г. Химия титана. Киев, 1970. 500 с.
- 5 Баешов А. Разработка научных основ новых электрохимических методов переработки медь-, халькогенсодержащих материалов: Автореферат диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук. Алматы, 1990. -44 с.
- 6 А.С.363277 СССР. Способ получения сорбента на основе соединений титана/Букетов Е.А., Угорец М.З., Макаров Г.В., Баешов А. и др.

#### REFERENCES

- 1 Mishchenko V. G. *The titan of Ukraine for aircraft industry: tendencies and prospects of development*, Century of G. Mishchenko, A.S.Bagriyчук. Messenger of engine-building, **2009**, 139 - 142
- 2 Grinvud N. N. *Chemistry of elements*. 2nd prod. N. N. Grinvud, A.Erisho. M: Bee number, **2008**, T. 2., 666 .
- 3 Luchinskiy G.P. *Chemistry of the titan*, Publishing house, Moscow, **1971**,39-104.
- 4 Goroshchenko Ya.G. *Chemistry of the titan*, Kiev, **1970**,500.
- 5 Bayeshov A. *Development of kauchny bases of new electrochemical methods of processing copper - halkogensoderzhashchy materials. The abstract of theses on competition of a scientific degree of the Doctor of Chemistry*. Almaty, **1990**,44 .
- 6 Ampere-second of the USSR. Way of receiving a sorbent on the basis of connections of titans/bouquets of E.A. Ugorets M. Z. Makarov G. V., Bayeshov A. etc.



### Резюме

*А.Б. Баяшов, М.М. Сапиева*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», г. Алматы)

#### РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ФТОРИДА НАТРИЯ

Исследовано электрохимическое поведение титановых электродов в растворе соляной кислоты с ионами фторидов при поляризации промышленным переменным током. Рассмотрено влияние различных параметров на выход по току растворение титана: плотности тока на титановом электроде, концентрация ионов фторидов и соляной кислоты и времени. Установлено, что титан растворяется в соляной кислоте с ионами фторидов.

**Ключевые слова:** титан, переменный ток, электролиз, ионы фторидов.

### Summary

*A.B. Bayeshov, M.M. Sapieva*

#### DISSOLUTION OF TITANIC ELECTRODES AT POLARIZATION BY INDUSTRIAL ALTERNATING CURRENT IN MURIATIC SOLUTION OF FLUORIDE OF SODIUM

(«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty)

The electrochemical behavior of titanic electrodes in solution of hydrochloric acid with ions of fluorides is investigated at polarization by industrial alternating current. Are considered influence of various parameters on an exit on current dissolution of the titan: to current density on a titanic electrode, concentration of ions of fluorides and hydrochloric acid and time, it is established that the titan is dissolved in hydrochloric acid with ions of fluorides.

**Key words:** titanium, alternating current, electrolysis, fluoride ions.

*Поступила 22.05.2013 г.*

УДК 544.223:549.7

М.Р. БИСЕНГАЛИЕВА, Д.Б. ГОГОЛЬ, Н.С. БЕКТУРГАНОВ, Ш.Т. ТАЙМАСОВА

(Институт проблем комплексного освоения недр, г. Караганда  
Национальный научно-технический холдинг «Парасат», г. Астана)

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОНОВ СВИНЦА И МЕДИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ В РЯДУ ОСНОВНЫХ СУЛЬФАТОВ И КАРБОНАТОВ

### Аннотация

Проведен сравнительный анализ колебательных и термодинамических свойств природных минералов меди и свинца с однотипными формулами: окисульфатов – долерофанита и ланаркита, основных карбонатов – азурита и гидроцеруссита. Расчет колебательных и термодинамических свойств минералов производился с помощью программы расчета кристаллических структур LADY, основанной на теории динамики кристаллической решетки. Рассмотрены характерные особенности инфракрасных спектров и температурных зависимостей теплоемкости рассматриваемых соединений, определяемые вкладами атомов металла.

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, колебательные состояния, окисленные минералы меди и свинца

**Кілт сөздер:** термодинамикалық қасиеттер, тербелмелі күйлер, мыс пен қорғасынның тотыққан минералдары

**Keywords:** thermodynamic properties, vibrational modes, copper and lead oxidized minerals.

В современном горно-обогатительном комплексе наиболее характерной тенденцией является возрастающее вовлечение в переработку окисленных и смешанных руд цветных металлов. Такие руды, как правило, характеризуются сложным минеральным составом, что приводит к снижению эффективности процессов обогащения и необходимости разработки новых технологических схем. При этом важной и востребованной информацией являются фундаментальные данные о термодинамических свойствах индивидуальных минералов. Тем не менее, на данный момент сведения о термодинамических функциях природных окисленных минералов, полученные на основе экспериментальных измерений, не в полной мере охватывают круг рассматриваемых объектов. Современные расчетные методы, призванные восполнить этот пробел, обладая достаточной точностью, тем не менее несколько уступают экспериментальным методам при оценке и прогнозировании термодинамических функций. Поэтому установление основных закономерностей и взаимосвязей в цепочке «состав – структура – свойства», позволяющих улучшить результативность расчетных методов, является важной и актуальной задачей.

В рамках данной концепции представляется полезным оценить влияние атомов широко востребованных в современной промышленности металлов на структурные свойства содержащих их кислородных соединений. Для проведения исследований были выбраны окисленные и основные сульфаты и карбонаты меди и свинца. Природные минералы долерофанит  $\text{CuO}\cdot\text{CuSO}_4$  и ланаркит  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  кристаллизуются в одной и той же пространственной группе  $C2/m$  моноклинной сингонии. Состав атомного набора и полное число атомов в элементарной ячейке у них также одинаковы. Структурные отличия у этих минералов, помимо большего атомного веса и ионного радиуса свинца, заключаются в том, что кислородное окружение атома меди в долерофаните представлено октаэдрами, а для свинца в ланарките характерны сложные координационные полиэдры. То же самое справедливо и для основных карбонатов этих металлов – азурита  $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$  и гидроцеруссита  $\text{Pb}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ . Подобные различия в строении вносят соответствующий вклад в колебательные и, следовательно, термодинамические свойства кристаллов. Анализ проведенных подробных расчетов данных соединений позволил произвести оценку этого вклада. Исходные данные о кристаллической структуре минералов для расчета взяты

из известных работ [1-5]. Расчеты колебательных и термодинамических свойств исследуемых соединений проводились в рамках теории динамики кристаллической решетки с помощью программы LADY, разработанной М.Смирновым и В.Казимировым [6].

#### Анализ колебательных состояний

Расчетные спектры нормальных колебательных состояний ланаркита и долерофанита подвергались сравнительному анализу на предмет соотношения частот колебаний к структурным группам, входящим в состав минералов. Нормальные колебания атомов в кристаллической решетке соответствуют равновесной динамике в потенциальном поле кристалла без учета воздействия влияния силовых констант и поэтому являются колебательными модами в чистом виде. На рисунке 1 приведена сравнительная диаграмма нормальных колебательных состояний ланаркита и долерофанита, активных в инфракрасном спектре, полученных нами расчетными методами.

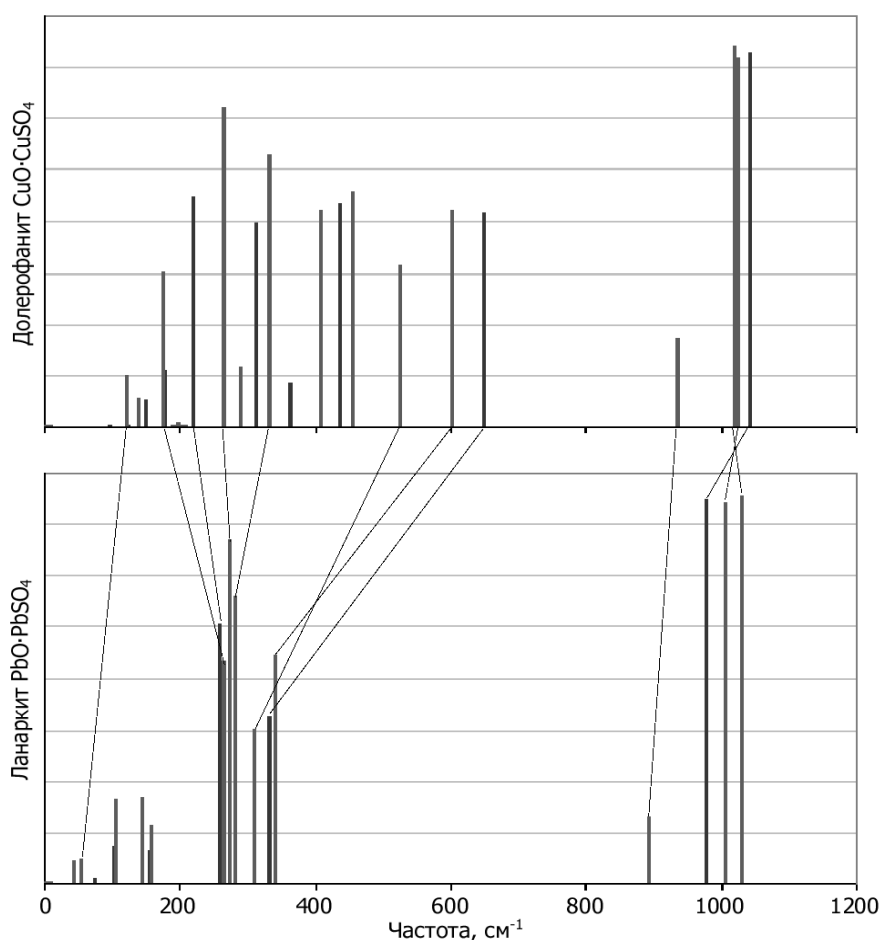


Рисунок 1 – Сравнительная диаграмма нормальных колебательных состояний ланаркита и долерофанита

Группа линий в области  $900-1050\text{ см}^{-1}$ , состоящая из одиночной линии и триплета, соответствует валентным колебаниям сульфат-иона. Для идеального случая тетраэдрической симметрии  $T_d$  колебание при  $1000\text{ см}^{-1}$  является трижды вырожденным. Расщепление линий в дублет у долерофанита и в триплет у ланаркита свидетельствует о снятии вырождения путем потери первоначальной симметрии сульфат-иона, большей у ланаркита. Следовательно, наличие в кристаллической структуре атомов свинца, обладающих большим объемом, чем атомы меди, ведет к искажению структуры соседних атомных группировок. Три линии в области  $500-650\text{ см}^{-1}$  у долерофанита и  $300-350\text{ см}^{-1}$  у ланаркита относятся к деформационным колебаниям сульфатной группы. Эти линии у ланаркита значительно сдвинуты в низкочастотную область спектра по сравнению с долерофанитом, так как наличие более тяжелых малоподвижных атомов свинца в окружении группы ведет к уменьшению частоты ее деформационных колебаний.

Оставшаяся группа из четырех линий в низкочастотной области соответствует различным скелетным колебаниям кристаллической решетки, в которых совместно принимают участие как ионы металла, так и сульфатные группы. Для случая ланаркита эти колебания характеризуются примерно одинаковой частотой, образуя единую группу в спектре. Данный факт объясняется тем, что приведенная масса атомной пары, в которую входит свинец и относительно легкий атом, будет приблизительно равной для различных атомов, соответственно и частоты колебаний разных пар будут совпадать. В случае долерофанита, поскольку атомная масса меди гораздо меньше, различные атомные пары значительно отличаются по своей приведенной массе. В спектре это выражается в дифференциации линий скелетных колебаний по частотам в довольно широком диапазоне. Кроме того, наличие в структуре долерофанита медекислородных координационных полиэдров октаэдрической симметрии приводит к появлению в спектре новых линий в области  $400-460\text{ см}^{-1}$ . В спектре ланаркита соответствующие им линии отсутствуют, поскольку координационные полиэдры свинца не обладают подобной симметрией.

Таким образом, основные различия в спектрах долерофанита и ланаркита вызваны большей массой свинца по сравнению с медью, а также несимметричным окружением атома свинца вследствие большого атомного радиуса и высокого координационного числа.

Аналогичная картина наблюдается для инфракрасных спектров азурита и гидроцеруссита [7-10] (рисунок 2). Структурные формулы этих минералов схожи,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  соответственно, хотя они различаются сингониями (моноклинная и тригональная) и числом атомов в элементарной ячейке.

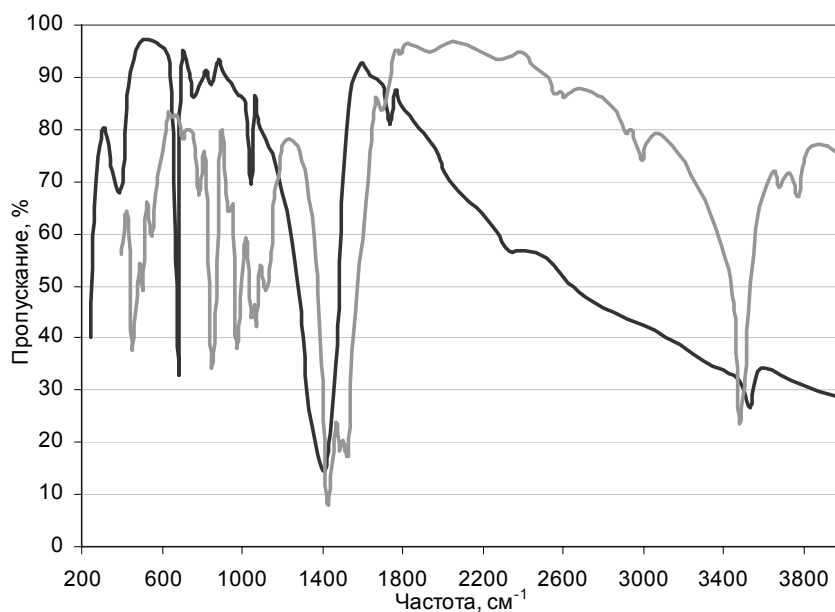


Рисунок 2 – Инфракрасные спектры азурита (—) и гидроцеруссита (---)

Валентные колебания гидроксильной группы в области  $3500\text{ см}^{-1}$  менее прочны подвержены влиянию соседних атомов и обычно совпадают даже у совершенно различных минералов. Карбонатный пик при  $1400\text{ см}^{-1}$  у азурита расщеплен в триплет, что свидетельствует о довольно сильном отклонении строения карбонат-иона от структуры равнобедренного треугольника. В то же время для гидроцеруссита наблюдается единый пик, следовательно, карбонатная группа в его структуре сохраняет высокую симметрию. Это происходит благодаря слоистой структуре гидроцеруссита, в которой карбонат-ион свободен от напряжений.

Далее, в области  $800-1100\text{ см}^{-1}$  у азурита имеется группа скелетных колебаний, в которую входят также колебания медекислородных октаэдров. В спектре гидроцеруссита всем скелетным колебаниям соответствует сильный низкочастотный пик при  $680\text{ см}^{-1}$ . Оставшаяся группа скелетных колебаний при  $400-550\text{ см}^{-1}$  у гидроцеруссита также представлена единым пиком, в то время как у азурита входящие в него линии дифференцированы по частоте вследствие более сильного различия приведенных масс атомных пар.

## Анализ термодинамических свойств

Сравнительный анализ термодинамических свойств соединений меди и свинца – природных минералов долерофанита, ланаркита, азурита и гидроцеруссита проводился с целью установления влияния ионов металла на теплоемкость соединения. Описание кристаллической структуры азурита и гидроцеруссита приведено в работах [11,12]. На рисунке 3 показаны рассчитанные в LADY температурные зависимости теплоемкости основных сульфатов меди и свинца долерофанита и ланаркита и основных карбонатов азурита и гидроцеруссита. Расчетные зависимости теплоемкости минералов меди долерофанита и азурита показали хорошее соответствие экспериментальным данным [13,14].

Как видно из приведенных графиков, температурная зависимость мольной теплоемкости соединений свинца возрастает быстрее, чем для соединений меди, что отражает соответствующий вклад атомов свинца в теплоемкость.

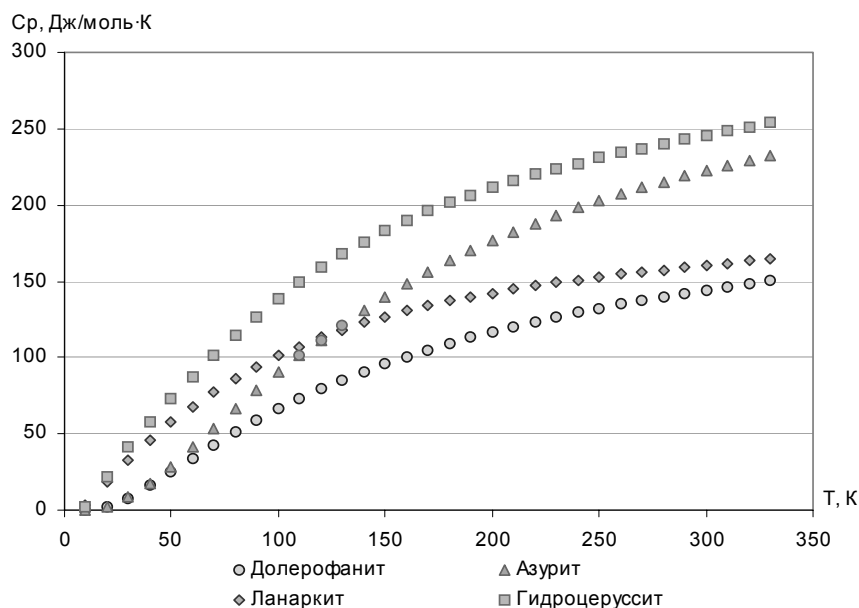


Рисунок 3 – Расчетные температурные зависимости теплоемкости основных сульфатов и карбонатов свинца и меди

Для определения величины вклада атомов свинца в теплоемкость по сравнению с медью была вычислена разность теплоемкостей ланаркита и долерофанита, а также теплоемкостей гидроцеруссита и азурита. Рассчитанные зависимости вклада свинца в теплоемкость представлены на рисунке 4.

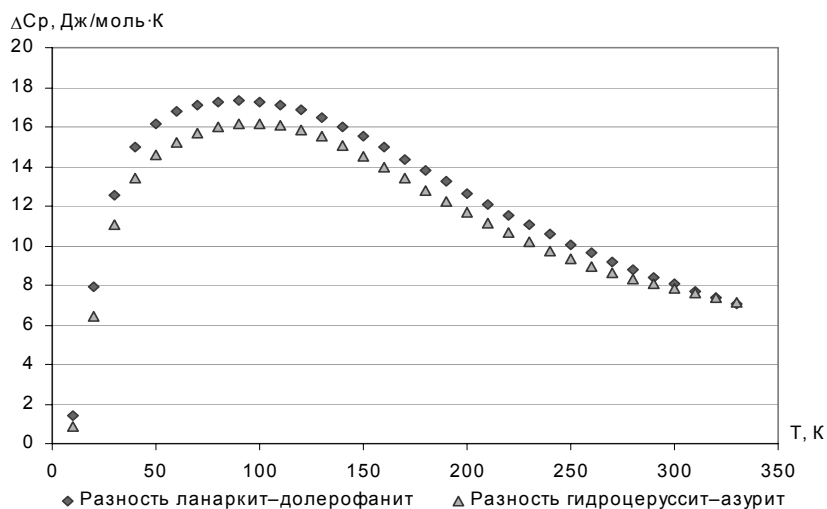


Рисунок 4 – Вклад атомов свинца в теплоемкость основных карбонатов и сульфатов по сравнению с медью

Полученные зависимости достаточно хорошо совпадают между собой, что указывает на постоянство соответствующих вкладов меди и свинца в термодинамические свойства соединений. Как видно из рисунка 4, данные зависимости имеют пик в диапазоне температур 50-150 К с максимумом при 80 К. Таким образом, вклад атомов свинца в теплоемкость от температуры описывается достаточно сложной функцией. Начальная ветвь зависимости при возрастании температуры от 0 до 50 К соответствует увеличению количества теплоты, сообщенного атомам свинца за счет их большего веса. Далее, с ростом теплового движения атомов свинца возле положений равновесия начинает возрастать решеточная составляющая теплоемкости. При этом преимущество получают более легкие атомы, и величина вклада атомов свинца в решеточную теплоемкость снижается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Flügel-Kahler E. Die Kristallstruktur von Dolerophanit,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  // *Acta Crystallogr.* 1963. Vol. 16. P. 1009-1014.
- 2 Sahl K. Zur Kristallstruktur von Lanarkit,  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$  // *Z. Kristallogr.* 1970. Vol. 132. P. 99-117.
- 3 Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Belokoneva E.L., Lyssenko K.A. Influence of weak coordination on electronic characteristics of the copper(II) atom: charge density analysis in the crystal of azurite // *Mendelev Comm.* 2007. Vol. 17. P. 71-73.
- 4 Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P., Tsoucaris G. Synthetic hydrocerussite  $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ , by X-ray powder diffraction // *Acta Crystallogr.* 2002. Vol. 58C. P. i82-i84.
- 5 Бисенгалиева М.Р. Определение положения водородных атомов основного карбоната свинца гидроцеруссита квантово-химическими методами и моделирование его колебательных спектров // *Журн. структур. химии.* 2009. Т. 50. № 2. С. 352-356.
- 6 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for lattice dynamics simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Preprint JINR E14-2001-159. Dubna, 2001. 34 p.
- 7 Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 199 с.
- 8 Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates // *Can. J. Chem.* 1983. Vol. 61. P. 494-502.
- 9 Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L., Mahmutagic E., Klopogge J.T. Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K // *J. Raman Spectrosc.* 2002. Vol. 33. № 4. P. 252-259.
- 10 Frost R., Martens W., Klopogge T., Ding Z. Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance // *Spectrochim. Acta.* 2003. Vol. 59A. P. 2705-2711.
- 11 Gattow G., Zemann J. Neubestimmung der Kristallstruktur von Azurit,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  // *Acta Crystallogr.* 1958. Vol. 11. P. 866-872.
- 12 Wyckoff R.W.J. *Crystal Structures.* New York: John Wiley & Sons, 1964. Vol. 2. P. 479.
- 13 Stuve J.M., Richardson D.W., King E.G. Low-temperature heat capacities and enthalpy of formation of copper oxysulfate // *U.S. Bur. Min. Report.* 1975. № 8045. 18 p.
- 14 Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengaliyeva M.R., Bekturganov N.S. Thermodynamic properties of copper carbonates – malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  and azurite  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  // *Phys. Chem. Miner.* 1992. Vol. 19. P. 322-333.

#### REFERENCES

- 1 Flügel-Kahler E. *Acta Crystallogr.*, **1963**, 16, 1009-1014.
- 2 Sahl K. *Z. Kristallogr.*, **1970**, 132, 99-117.
- 3 Nelyubina Yu.V., Antipin M.Yu., Belokoneva E.L., Lyssenko K.A. *Mendelev Commun.*, **2007**, 17, 71-73.
4. Martinetto P., Anne M., Dooryhée E., Walter P., Tsoucaris G. *Acta Crystallogr.*, **2002**, 58C, i82-i84.
- 5 Bissengaliyeva M.R. *J. Struct. Chem.*, **2009**, 50, N2, 343-347.
- 6 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. *LADY: Software for lattice dynamics simulations*, Communication of the Joint Institute for Nuclear Research: Dubna, **2001**. Preprint JINR E14-2001-159.
- 7 Boldyrev A.I. *Infrakrasnye spektry mineralov*, Nedra: Moskva, **1976** (in Russian).
- 8 Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. *Can. J. Chem.*, **1983**, 61, 494-502.
- 9 Frost R.L., Martens W.N., Rintoul L., Mahmutagic E., Klopogge J.T. *J. Raman Spectrosc.*, **2002**, 33, N4, 252-259.
- 10 Frost R., Martens W., Klopogge T., Ding Z. *Spectrochim. Acta*, **2003**, 59A, 2705-2711.
- 11 Gattow G., Zemann J. *Acta Crystallogr.*, **1958**, 11, 866-872.
- 12 Wyckoff R.W.J. *Crystal Structures*, John Wiley & Sons: New York, **1964**. Vol. 2.
- 13 Stuve J.M., Richardson D.W., King E.G. *U.S. Bur. Min. Report*, **1975**, № 8045, 18 p.
- 14 Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Bisengaliyeva M.R., Bekturganov N.S. *Phys. Chem. Miner.*, **1992**, 19, 322-333.

**Резюме**

*М.Р. Бисенғалиева, Д.Б. Гоголь, Н.С. Бектурганов, Ш.Т. Таймасова*

(Жер қойнауын кешенді игеру проблемалары институты, Қарағанды  
«Парасат» ұлттық ғылыми-техникалық холдинг, Астана)

**НЕГІЗГІ СУЛЬФАТТАР ЖӘНЕ КАРБОНАТТАР ҚАТАРЫНДАҒЫ ҚОРҒАСЫН  
ЖӘНЕ МЫС ИОНДАРЫНЫҢ ТАБИҒИ МИНЕРАЛДАРДЫҢ ТЕРБЕЛМЕЛІ ЖӘНЕ  
ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРЛЕРІН БАҒАЛАУ**

Бірітпті формулалары бар мыс пен қорғасынның табиғи минералдары: долерофанит және ланаркиттің оксисульфаттары, азурит және гидроцерусситтің негізгі карбонаттарының тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерінің салыстырмалы сараптамасы жүргізілді. Минералдардың тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерінің есептемесі кристалдық тордың динамикасы теориясы негізіндегі кристалдық құрылымды есептеу LADY бағдарламасы көмегімен жүргізілді. Қарастырылып отырған қосылыстардың инфрақызыл спектрлерінің сипаттамалық ерекшеліктері және металл атомдарының үлестерімен анықталатын жылу сыйымдылықтың температуралық тәуелділіктері қарастырылған.

**Кілт сөздер:** Термодинамикалық қасиеттер, тербелмелі күйлер, мыс пен қорғасынның тотыққан минералдары.

**Summary**

*M.R. Bissengaliyeva, D.B. Gogol, N.S. Bekturganov, Sh.T. Taimassova*

(Institute of problems of complex development of mineral resources, Karaganda  
National scientific-technological holding «Parasat», Astana)

**EVALUATION OF LEAD AND COPPER IONS INFLUENCE ON VIBRATIONAL AND THERMODYNAMIC  
PROPERTIES OF NATURAL MINERALS IN THE BASIC SULPHATES AND CARBONATES ROW**

The comparative analysis of vibrational and thermodynamic properties of natural copper and lead minerals with similar formulae – oxysulphates dolerophanite and lanarkite, basic sulphates azurite and hydrocerussite – was carried out. The calculation of vibrational and thermodynamic properties of the minerals have been carried out by means of the crystal structure calculation software LADY based on the lattice dynamics theory. Depended on metal atoms contributions characteristic specialities of infrared spectra and heat capacity temperature dependencies of considered compounds are discussed.

**Keywords:** Thermodynamic properties, vibrational modes, copper and lead oxidized minerals/

*Поступила 23.05.2013 г.*

Ә.Б. БАЕШОВ, З.М. МУСИНА, А.Е. ҚОҢЫРБАЕВ

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.

## ТЕМІР ЖӘНЕ ГРАФИТТІ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ХИМИЯЛЫҚ ТОК КӨЗДЕРІН ЖАСАУ

### Аннотация

Темір-графит гальваникалық жұбын химиялық ток көзі ретінде қолданған кезде электр қозғаушы күші және тізбектегі қысқа тұйықталған ток мөлшерлерінің мәндері анықталды. Зерттеу жұмысы  $Fe^{3+}$  иондарының және тұз қышқылының қатысында сулы ортада жүргізілді.

**Кілт сөздер:** гальваникалық жұп, қысқа тұйықталған ток, тұз қышқылы.

**Ключевые слова:** гальваническая пара, короткий замыкающий ток, соляная кислота.

**Keywords:** Galvanic pair, short closing current, hydrochloric acid.

Ғылыми-техникалық прогрестің даму шарттарының бірі – энергетика саласының дамуы. Қазақстан Республикасы тұрақты әлеуметтік-экономикалық дамуға өту жолында тұр. Елбасымыз көрсеткен дүниежүзі бойынша бәсекелестікке қабылетті 50 мемлекеттің қатарына кіру үшін басты басымдықтардың бірі – елімізді энергиямен қамту проблемаларын түбегейлі шешу болып табылады.

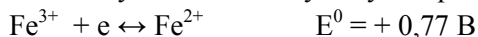
Сонымен қатар келешекте экологиялық қауіпсіздікті қамтамасыз ету үшін баламалы, қайта қалпына келе алатын энергия көздерін қолдануды бүгін бастауымыз керек. Дүние жүзінің ғалымдары бүгінгі күнде энергияны үнемдеу бойынша жобаларды дамыту жұмыстарын жүргізуде, энергия көздері бола алатын барлық мүмкіншіліктерді қарастыруда.

Энергетикалық мәселелерді шешудегі автономды электрохимиялық ток көздерінің орны ерекше. Олар гальваникалық элементтер, аккумуляторлар және жылу элементтері болып табылады. [1,2]

Химиялық ток көзінің қазіргі заманғы рөлі техникада және тұрмыстық жағдайда өте маңызды, яғни электр тогы алыстан сыммен келмейтін жағдайларда қолданылатын (автомобильде, ұшақтарда, телефон байланысында, дабылдық құрылғыларда, қалта батареяларында және т.б.) электр энергиясының сенімді көзі болып табылады. [2-4]

Біздің жұмысымызда химиялық ток көзі ретінде темір (III) хлориді ерітіндісіне батырылған темір-графит гальваникалық жұбындағы электродтардың арасында орнығатын электр қозғаушы күштің түзілу заңдылықтары қарастырылды. Алдын ала жүргізілген зерттеулер кезінде бұл химиялық жүйеде темір электродының өз иондарын түзе тотығатындығы, ал графит электродында үш валентті темір иондарының тотықсызданатындығы көрсетілді. Темір электроды гальваникалық элементтің теріс полюсі, ал графит оң полюсі қызметін атқарады.

Инертті графит электродында  $Fe(II)$  және  $Fe(III)$  концентрацияларының ара қатынасына сәйкес тотығу-тотықсыздану әлеуеті орнығады:



Темір иондары бар ерітіндіге темір электродын салғанда төмендегідей тепе-теңдіктер орын алады:



Жоғарыда көрініп тұрғандай,  $Fe - Fe^{2+}$  және  $Fe - Fe^{3+}$  жүйесінің әлеуеттері «теріс» мәнге тең. Нәтижесінде көрсетілген жүйеде темір және графит гальваникалық жұптар арасында белгілі бір электр қозғаушы күш мәндерін төмендегідей өрнектеуге болады:

$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Fe^{2+}/Fe} = (0,77) - (-0,44) = 1,21 \text{ В}$$

немесе

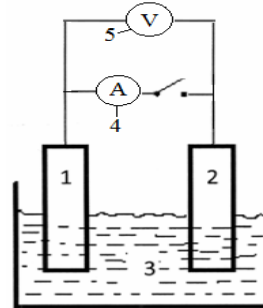
$$\Delta E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Fe^{3+}/Fe} = (0,77) - (-0,04) = 0,81 \text{ В}$$



Демек, теория тұрғысынан қарағанда, темір иондары бар ерітіндіге салынған темір-графит гальваникалық жұбында 0,81-1,21 В аралығында электр қозғаушы күш пайда бола алады [5].

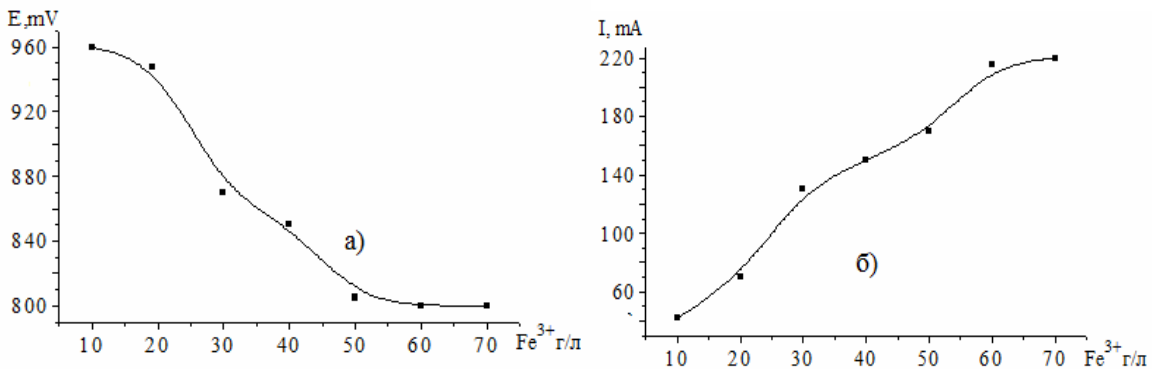
Зерттеу барысында темір-графит жұбындағы темірдің еру заңдылықтары, бұл электродтар арасындағы электр қозғаушы күштердің (ЭҚК), тізбектен өтетін токтардың мөлшерлері анықталды.

1-сурет – Темір-графит гальваникалық жұбындағы электр тогының түзілу құбылыстарын зерттеуге арналған қондырғы: 1 – темір электроды; 2 – графит электроды; 3 – темір (III) және темір (II) хлоридтері бар ерітінді; 4 - амперметр; 5 – вольтметр

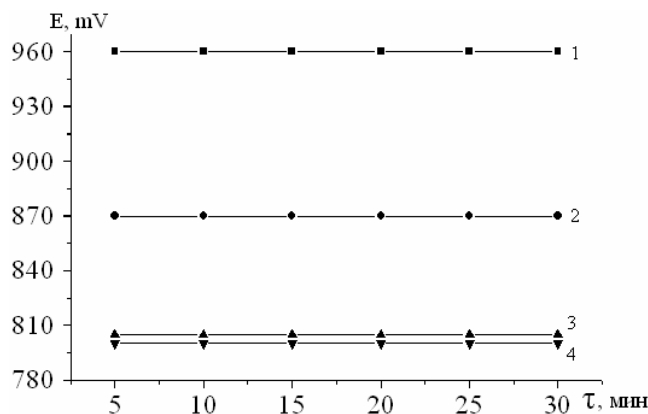


Зерттеу жұмысы бөлме температурасында электрод кеңістіктері бөлінбеген шыны ыдыста жүргізілді. Электрод ретінде темір және графит қолданылды. Екі электродтың ауданы бірдей – 15 см<sup>2</sup> және электродтар арасындағы арақашықтық 2 см-ге тең. Тәжірибе төменде 1-суретте көрсетілген қондырғы арқылы жүзеге асырылды.

Зерттеу кезінде темір-графит жұбындағы электр қозғаушы күш (ЭҚК) және қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мөлшеріне темір (III) иондарының әсері қарастырылды. Темір (III) иондарының концентрациясы көбейген сайын, яғни темір (III) хлоридінің 10 г/л концентрациясында электр қозғаушы күш мәні 960 мВ құрап, ары қарай оның концентрациясы артқан сайын төмендейтіндігі, ал тізбектегі ток күшінің мәні керісінше концентрация жоғарылаған сайын ТҚК мәні көбейетіндігі және Fe (III) концентрациясы 70 г/л болғанда 220 мА жететіндігі анықталды (2-сурет).

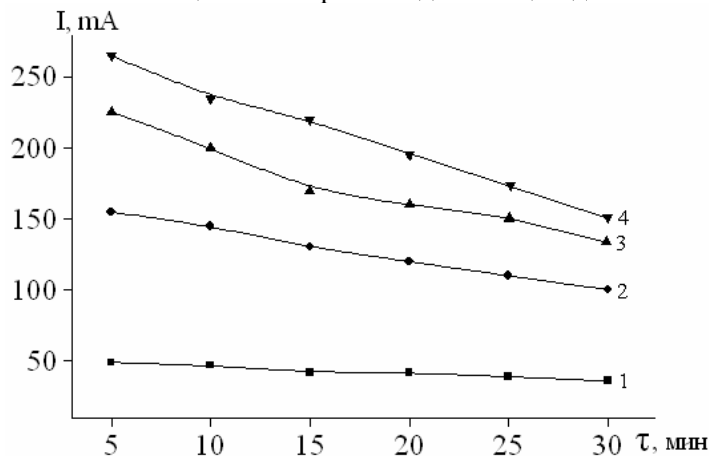


2-сурет – Темір-графит гальваникалық жұбындағы темір (III) иондарының электр қозғаушы күші (а) және қысқа тұйықталған ток (б) мөлшерлеріне әсері



3-сурет – Темір-графит гальваникалық жұбындағы ЭҚК мәнінің уақытқа тәуелділігі: 1) FeCl<sub>3</sub>=10 г/л, 2) FeCl<sub>3</sub>=30 г/л, 3) FeCl<sub>3</sub>=50 г/л, 4) FeCl<sub>3</sub>=70 г/л

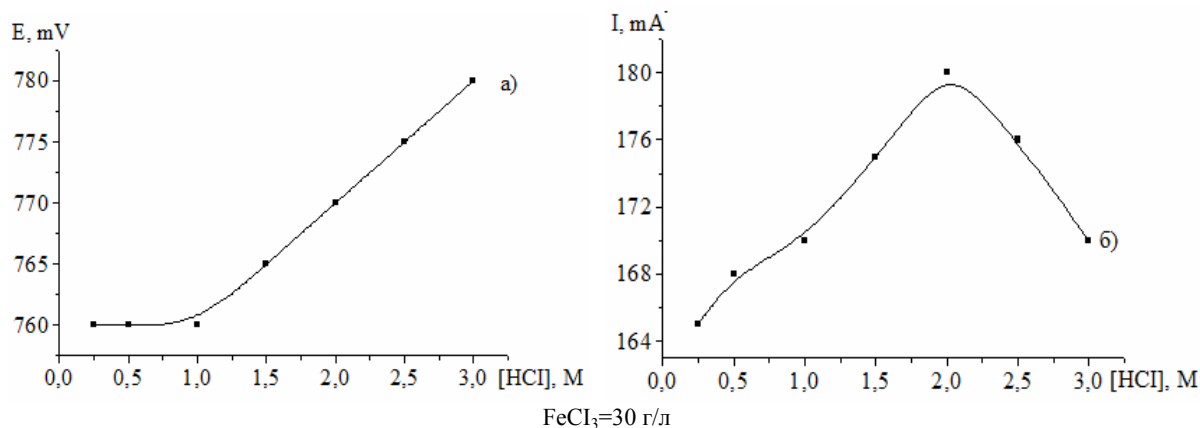
Темір (III) хлориді ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында темір-графит гальваникалық жұбындағы ЭҚК мәніне уақыттың әсерін қарастырғанымызда, 30 минут аралығында, олардың өзгермейтіндігі байқалды (3-сурет), яғни, темір (III) хлоридінің концентрациясы 10 г/л кезінде ЭҚК мәні 960 мВ құраса, 30 г/л 870 мВ, 50 г/л кезінде ЭҚК мәні 805 мВ, 70 г/л ЭҚК мәні 800 мВ көрсетіп, уақыт өзгерген сайын оның мәні өзгермейтіндігі анықталды.



4-сурет – Темір-графит гальваникалық жұбындағы ҚТТ мәнінің уақытқа тәуелділігі:  
1) FeCl<sub>3</sub>=10 г/л; 2) FeCl<sub>3</sub>=30 г/л; 3) FeCl<sub>3</sub>=50 г/л; 4) FeCl<sub>3</sub>=70 г/л.

Ал 4-суретте көрсетілгендей, темір-графит гальваникалық жұбындағы ҚТТ мәнінің уақыт бойынша тәуелділігін темір (III) хлориді ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында қарастырғанымызда, уақыт өзгерген сайын ҚТТ мәнінің біртіндеп төмендегені байқалды. Темір (III) хлоридінің 70 г/л концентрациясында ҚТТ ең жоғарғы мәні 260 мА құраса, ары қарай уақыт өзгерген сайын 160 мА-ге дейін біртіндеп төмендейді.

Келесі 5 - суретте темір-графит гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен тұйықталған ток күші мәндеріне тұз қышқылының әртүрлі концентрациясының әсері қарастырылған. Тұз қышқылының концентрациясының жоғарылауымен ЭҚК мәнінің артатындығы және ҚТТ мәні алғашқыда жоғарылап 2,0 М қышқыл концентрациясында максимум мәніне жететіндігі көрсетілді.



5-сурет – Темір-графит гальваникалық жұбындағы электролит концентрациясының ЭҚК (а) пен ҚТТ күші (б) мәндеріне әсері

Қорыта айтатын болсақ, құрамында темір (III) иондары бар ерітіндісіне салынған темір-графит электродын қолдану арқылы гальваникалық ток көзін жасауға болатындығы көрсетілді. Темір-графит гальваникалық элементінің электр қозғаушы күшінің мәні – 800-900 мВ, ал қысқа тұйықталған ток мөлшері ерітіндінің концентрациясы өскен сайын жоғарылап 40-200 мА аралығында ток мәндерін құрайтыны көрсетілді. Бұл зерттеулердің нәтижелері, зертханалық жағдайда қажетті қарапайым химиялық ток көзін жасауға негіз болып табылады.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика.-М.: Энергоатомиздат, 1991.-26с.
- 2 Кромптон Т. Первичные источники тока/Пер. с англ.-М.:Мир, 1986.-328с.
- 3 Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока/ Учебник для учащихся техникумов. М.: Высш.школа, 1980.-423 с.
- 4 Чуриков В.А., Казаринов И.А. Современные химические источники тока /Курс лекций.Саратов, 2008.- 48 с.
- 5 Иннов. патент РК. №26304. Химический источник тока/Башов А.Б., Конурбаев А., Башова А.К., Журинов М.; опубл. Бюл.- №10, 2012.

REFERENCES

- 1 Korovin N.V. *Electrochemical power*. - M: Energoatomizdat, **1991**. – 26p. (in Russ.).
- 2 Crompton T. *Primary sources of the current* /trans. from english - M.: World, **1986**. – 328p. (in Russ.).
- 3 Zaretsky S.A., Sujkov V.N., Zhivotinsky P.B. *Electrochemical technology of inorganic substances and chemical sources the current* / Textbook for pupils of technical schools. M: Vyssh.Shkola, **1980**.-423 p. (in Russ.).
- 4 Churikov V.A. Kazarinov I.A. *Modern chemical sources current/course of lectures*. Saratov, **2008**. - 48 p. (in Russ.).
- 5 Innov. patent RK. No. 26304. *Chemical source of current*/ Bayeshov of A.B. Konurbayev A.E, Bayeshova A. K., Shurinov M.Sh. etc.; опубл. Bulletin - No.10 (in Russ.).

Резюме

*Башов А.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е.*

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия» институты» АҚ, Алматы қ.)

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗА И ГРАФИТА

Изучено влияние различных параметров на величину электродвижущей силы и тока короткого замыкания, формирующейся в гальванической паре «графит-железо» в растворе соляной кислоты в присутствии ионов железа (III).

**Ключевые слова:** гальваническая пара, короткий замыкающий ток, соляная кислота.

Summary

*A.B. Bayeshov, Z.M. Musina, A.E. Konurbayev*

(«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty)

DEVELOPMENT OF CHEMICAL CURRENT SOURCES USING IRON AND GRAPHITE

The influence of various parameters on the electromotive force and short-circuit current, formed in the galvanic couple "graphite-iron" in a solution of hydrochloric acid in the presence of iron (III) ions, was investigated.

**Keywords:** Galvanic pair, short closing current, hydrochloric acid.

*Поступила 22.05.2013 г.*

Р.НАСИРОВ, А. С. ЖҰБАНДЫҚ

(Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті)

## Д.И.МЕНДЕЛЕЕВТИҢ ПЕРИОДТЫҚ ЖҮЙЕСІНДЕГІ V ТОПТЫҢ p- ЖӘНЕ d- ЭЛЕМЕНТІНІҢ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫМЫН ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН САЛЫСТЫРУ

### Аннотация

Бұл жұмыста ванадийдің VA және VB топтарының арасындағы байланыстырушы элемент ғана емес, сонымен қатар оның көрші (I, III, IV, VI) топтардың d элементтерінің қасиеттеріне де ұқсас болатыны көрсетілген.

**Кілт сөздер:** Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесі, ванадий, электрондық құрылым.

**Ключевые слова:** периодическая таблица Д.И. Менделеева, ванадий, электронная структура.

**Keywords:** D.I.Mendeleev's periodic table, vanadium, electronic structure.

VB топтың бастапқы d элементі ванадий элементі, ал оның аналогтары – ниобий және тантал. Бұлардың электрондық құрылымы және валенттіліктері бірдей. VB топтың элементтері көпшілік жағдайда өздерінің алдағы өткен IVB тобы элементтеріне көбірек ұқсайды. Жоғарғы температурада олар көптеген металлоидтармен реакцияға түседі. Бұлардан басқа қалыпты жағдайда ванадий, ниобий және тантал патша қышқылында, ал қыздырылған концентрлі және күкірт қышқылында ериді және сілтілермен балқытылғанда анионды кешенді қосылыс түзеді. Тотығу дәрежесі +4 ниобий мен тантал үшін галогенидтер түрінде болса [1], ал ванадий үшін ванадил-ион  $VO^{2+}$  түрінде болып, ол көптеген химиялық реакцияларда және кешенді қосылыстардың құрамына енеді [2].

Б.В. Некрасовтың [3] бөлуінше VB қосымша тобы элементі ванадийді VA негізгі тобы элементтері фосформен және күмәнмен электронды құрылымымен өзара салыстырсақ, онда электрондық құрылымын салыстыру нәтижесінде -3,0, +3 валенттіліктері үшін күмән фосфордың аналогы, ал +5 валенттілік үшін күмән фосфордың аналогы еместігіне көзіміз жетеді (1-кесте).

**1-кесте.** Ванадийдің, фосфордың және күмәнің валенттілік күйлерін салыстыру [3]

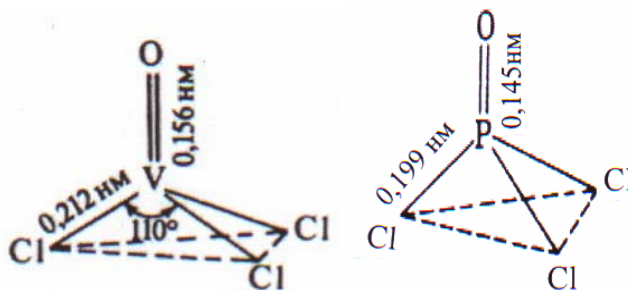
Валенттілігі	Электрондардың атомдардың энергетикалық деңгейлері бойынша таралуы.		
	V (VB)	P (VA)	As (VA)
-3	-	2,8,8	2,8,18,8
0	2,8,11,2	2,8,5	2,8,18,5
+3	2,8,10	2,8,2	2,8,18,2
+5	2,8,8	2,8	2,8,18

Оған керісінше төменгі валенттіліктерде фосфордан өзгеше ванадий, өзінің +5 тотығу дәрежесінде фосфордың толық емес аналогы. Мұндай толық емес аналогтар III, IV, VI және VII топтар элементтері үшін орын алады. Біз бұл мақалада тек V топ элементтері үшін, атап айтқанда ванадийдің және фосфордың электрондық құрылымындағы ұқсастықтарды салыстырып, олардың кейбір ерекшеліктерін түсінуге мүмкіндік аламыз. Мәселен фосфордағы 3d орбитальдар фосфор химиясын азот химиясынан ерекшелейді. Бұндай электрондық құрылымдағы ұқсастықтар, ванадийдің және фосфордың кешенді қосылыстарының да ұқсастықтарын тудырады. Ванадий ангидридi  $V_2O_5$  қышқылды ортада тотықтырғыш қасиет көрсетеді, мәселен концентрленген тұз қышқылын тотықтырады



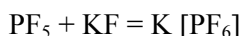
мұнда сия көк түсті  $\text{VO}^{2+}$  ванадил-ионы түзіледі. Қазіргі кезде мұнайдағы және оның өнімдеріндегі ванадийді анықтауда көптеген ғылыми-зерттеу зертханаларында нейтронды-активациялық талдау және рентгенфлуороцентті талдау әдісі қолданылады. Бірінші прибордың қолдануы көптеген техникалық қиыншылықтарға байланысты болса, ал екінші рентгенфлуороцентті талдаудың басты кемшілігі ванадийдің сызығына, титанның спектральдық сызығының қаптасуы болып табылады. Осыларды ескеріп, мұнайдағы ванадийдің геологиялық қорын анықтауда ГОСТ 10364-63 бойынша фосфорлы-вольфраматты ванадий кешені фотометриялық әдіспен анықталып келеді. Бұл әдісте алынған мұнай күлі тұз бен фосфор қышқылы және натрий вольфраматымен өңделіп, осы аталған кешенді қосылыс түзіледі. Фотометриялық әдістің басты кемшілігі – ванадийдің жолағына басқа d-элемент қосылыстарының жолақтары қосылып, ванадийдің дұрыс анықталмауына әсер етеді. Біздің жұмысымызда [4] осы фотометриялық әдісті алмастыру мақсатында мұнайдың күлін жоғарыда айтылған концентрленген тұз қышқылымен әсер ету арқылы өңдеп, фотометриялық әдіс ЭПР-әдісімен ауыстырылады.

Оксихлорид ванадий (V) қалыпты жағдайда сұйық зат, балқу температурасы –  $77^\circ\text{C}$ , ол қайнау температурасы –  $127^\circ\text{C}$ . Оның формуласы бұрмаланған тетраэдр, бұнда ванадий атомы оттегімен оның орталығында орналасады.



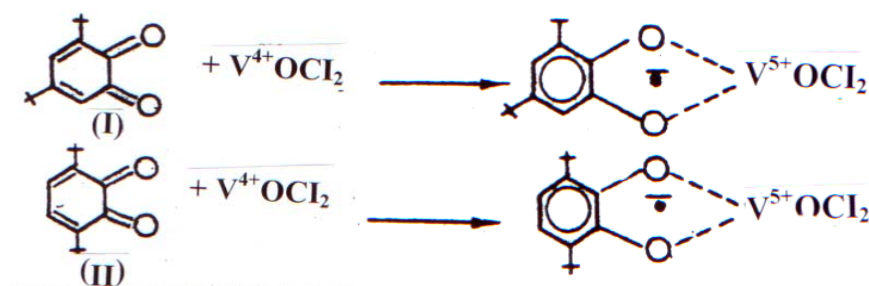
Ванадий галогениді негіздік галогендермен реакцияға түсіп, анионды кешен түзеді  
 $\text{KF} + \text{VF}_5 = \text{K}[\text{VF}_6]$

Ал, оксихлоридфосфор (V) қосылысы  $\text{PCl}_5$  сумен реакциясында немесе  $\text{P}_2\text{O}_5$  және  $\text{PCl}_5$  қыздыру кезінде түзіледі (балқу температурасы –  $1^\circ\text{C}$ , қайнау температурасы –  $105^\circ\text{C}$ .  $\text{PF}_5$ -қа негізгі фторидтермен әсер еткенде



анионды кешен түзіледі [2]. Ванадийдің және фосфордың координациялық саны 6 болады. Бұл 5-валентті қосылыстар ванадий және фосфордың қасиеттерінің ұқсастығын білдіреді.

ЭПР-спектроскопия әдісін мұнай және оның өнімдерінде кездесетін жалпы ванадийді анықтауға қолдануды [5] жұмыста іске асырдық. Бұған III топтың d-металдары хлоридтерінің о-семихинондармен өте орнықты парамагнитті кешенді қосылыс түзетіні себеп болды [6]. Міне осыған байланысты хлорлы ванадийді 3,5-екіүштікбутилортобензохинон және 3,6-екіүштікбутилортобензохинон мен толуолда әсерлесуін ЭПР-спектроскопиямен зерттедік. Бұдан ванадий  $\text{V}^{4+}$  тен  $\text{V}^{5+}$ -ке дейін тотығып, ванадий құрылымды кешенді қосылыстың о-бензохинон лигандысымен түзілуіне әкелді [5].



мұндағы  $\text{---}+ = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Мұнай құрамынан алғаш рет А.Трейбс [7] үлкен сақиналы қосылыстарды, порфириндерді бөліп алғаннан кейін, мұнайда әртүрлі мөлшерде кездесетін бұл қосылыстар табиғатына үлкен қызығушылық туды. Ғалымдардың ультракүлгін және көрінетін спектроскопия әдісімен, масс-спектрометр, хроматографиялық және ядролық магниттік резонанс (ЯМР) құралдары көмегімен зерттеулері мұнай құрамында порфириндердің екі тобы: этиопорфириндер (ЭП), дезоксофиллоэритроэтиопорфириндер (ДФЭП) болатынын және олардың ванадий, никель иондарымен кешенді қосылыстар түзетінін анықтады [8].

Д.Эрдман [9] мұнай құрамындағы порфириндер  $VO^{2+}$  ионымен кешен жасақтайтынын және оларды *ванадилпорфириндер (VOП)* деп атауды ұсынды. А.Трейбс схемасы (сұлбасы) бойынша, металдардың ДФЭП-мен кешені  $\alpha$  - хлорофилден түзіледі және бұл сұлбасының ең соңғы сатысына магний ионының ығысып, оның ванадил - ионымен алмасуы кіреді. Кейінгі зерттеулер VO-ДФЭП кешенінің құрамындағы қосымша изосақинаның қышқылды ортада және жоғарғы температурада үзіліп, өте орнықты геминдік құрылымы бар VO-ЭП кешеніне айналатынын көрсетті. Олай болса, жер астындағы шикі мұнай құрамында ЭП кешені мөлшерінің көп болып, ДФЭП кешенінің аз мөлшерде болуы осы түрленумен түсіндіріледі. Мұнай құрамында хлорофилдік немесе геминдік құрылымы бар осы көрсетілген порфириндердің металл кешендерінің болуы мұнайдың биогендік жаратылысын ашуға үлкен дәлел болды.

Р. Насировтың [10] Каспий маңы ойпатының тұз қабаты үстіндегі мұнайлар құрамын ЭПР спектроскопия әдісімен зерттеуі ванадил ионының негізінен порфириндердің жоғарыда көрсетілген екі түрімен байланысты екенін және олардың ең көп мөлшері бор және юра дәуірінде жасақталған Бозашы түбегі мұнайларында болатынын дәлелдеді (1-кесте). Каспий маңы ойпатының тұз қабаты үстіндегі шөгінді тау жыныстары арасындағы мұнайлардың барлығында да әртүрлі мөлшерде осы хлорофилл және геминдік негіздегі ванадилпорфирин және никельпорфирин кешендерінің болуы, олардың өте ертедегі теңіз хайуанаттары мен өсімдік қалдықтарының ыдырауынан пайда болғанын айқын дәлелдейді.

Қазақстан мұнайларының биогендік табиғаты ғалымдарды мұнай мен газды шөгінді тау жыныстарының терең қабаттарынан іздестіру ісіне бұрды, өйткені бұған дәлел – бізге белгілі мұнай және газ кеніштерінің шөгінді қабаттары Каспий маңы ойпатының терең геологиялық кималарынан табылып отырғаны (Астрахань және Теңіз көмірсутекті кеніштері).

1-кесте – Батыс Қазақстан мұнайларындағы ЭПР және КЖ спектроскопиялары көмегімен анықталған металпорфирин (MeП) кешендерінің орташа таралуы (Р.Насиров,1993)

Мұнай кешені және олардың аймақтары	Мұнай алынған тереңдік, м	MeП кешендерінің шикі мұнайдағы мөлшері, мг/100г	
		VOП	NiП
Бозашы жарты аралы			
Қаражанбас	317-435	26-36	2,4-5,0
Қаламқас	777-971	20-30	3,0-4,5
Солтүстік Бозашы	448-455	18-25	2,5-4,0
Жайық және Ембі өзені аралығындағы мұнайлар	491-1367	0,1-4,9	0,01-0,21
Ембі аймағы	1040-1198	0,7-10,1	0,01-0,25
Жайық-Еділ өзендері аралығындағы мұнайлар	332-613	0,1-1,8	0,01-0,20

Масс-спектроскопия әдісі Бозашы түбегі мұнайында ванадил-порфириндердің VO-ЭП(M) және VO-ДФЭП(M-2) негізгі тобынан басқа олардың минор қатары деп аталатын M-4, M-6, M-8 т.б. гомологтық қатары болатынын дәлелдеді [10,11]. Бұл мұнайларда барлық ванадилпорфириндердің 90%-ға жуығын M және M-2 гомологтық қатары құраса, ал қалған 10%-ға жуығын минор қатары құрайды.

[12] жұмыста мұнайдан бөлініп алынған VOП-ге Льюис қышқылымен және  $Br_2$  әсер еттік. VOП-ге  $SbCl_5$  және  $TiCl_4$  мен әсер еткен кезде, онда ЭПР-спектроскопияның спектральдық параметрлерді салыстыру арқылы (2-кесте) дикационды кешен түзілетін көреміз. Ал, өте әлсіз тотықтырғыш  $Br_2$  монокатионның түзілуіне әкеледі. Бұл жұмыста тотықтырғыштың әсеріне лиганда ұшырайды, ал  $VO^{2+}$  күйі  $SbCl_5$  және  $TiCl_4$  тотықтырғыштарға өте тұрақты екені шығады.

2 кесте – Льюис қышқылдары және Br<sub>2</sub> мен тотыққан ванадилпорфириндердің спектральдық параметрлері.

Кешен	Тотықтырғыш	$g_{\text{изо}}$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$a, \text{ э}$	$A \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$B \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$
VOП	---	1,988	1,956	1,991	92	150	69
VOП <sup>2+</sup>	SbCl <sub>5</sub>	1,992	1,988	1,994	80	148	37
VOП <sup>2+</sup>	TiCl <sub>4</sub>	1,969	1,975	1,996	72	133	33
VOП <sup>+</sup>	Br <sub>2</sub>	1,985	---	---	47	---	---

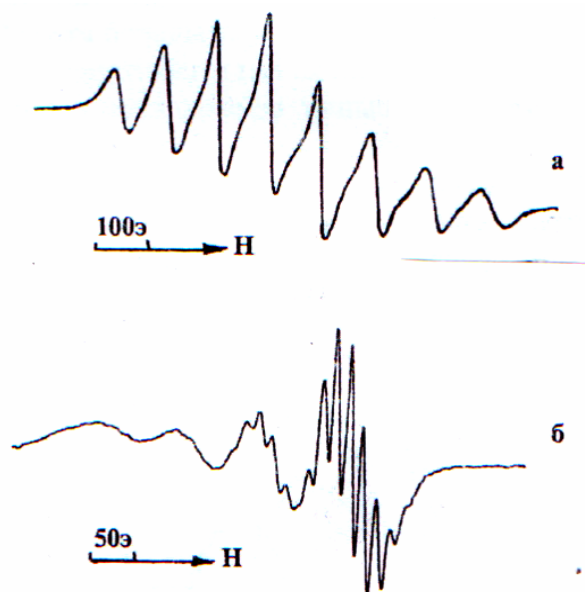
Бұл аталған порфирин гомологтарының бір түрін өте таза күйінде мұнай құрамынан бөліп алу өте күрделі үдеріс болғандықтан, ғалымдар порфириндердің кешендерін тек олардың үлкен сақинасы мен орталық металл иондары ғана атқаратын үдерістерге қолдануға баса көңіл бөлді. Қазіргі кезде мұнай өнімдерін жағу кезінде түзілетін түтінді газдардағы азот тотығын азотқа айналдырып, залалсыздандыру кезінде порфириннің металл кешендері тиімді катализатор (өршіткі) ретінде қолданылуда. Соңғы зерттеулер мұнайдан бөлініп алынған порфириндердің басқа да химиялық үдерістерге катализатор, сенсублизатор және өндірісте жақсы жартылай өткізгіш болатынын дәлелдеді. Сондықтан өте қымбат тұратын бұл бағалы табиғи қосылыстарды шикі мұнайдан бөліп алып, пайдаланудың болашағы зор.

Ал егер осы VO – ЭП және Cu – ЭП кешендерін ЭП спектрометр арқылы зерттесек, онда біз олардың құрылысы туралы қызықты деректер аламыз (1а- сурет). Мұнайдан бөлініп алынған VO – ЭП кешенінің ЭП спектрі V<sup>4+</sup> ионының енді келетін 8 сызығынан тұрады. Ванадий ионының магниттік қасиетінің жоғары болуына байланысты, оның ЭП спектрінен нәзік әсерлесу (НӘ) сызықтарын көре алмаймыз. Ал егер VO<sup>2+</sup> ионын мыс ионымен (Cu<sup>2+</sup>) алмастырсақ, онда Cu<sup>2+</sup> - ЭП – ға тән ЭП спектрін (1б – сурет) аламыз. Бұл спектр мыс ионының дара электронының, оның ядросы (I= 3/2) мен НӘ нәтижесінде төрт енді жолаққа ыдырайды.

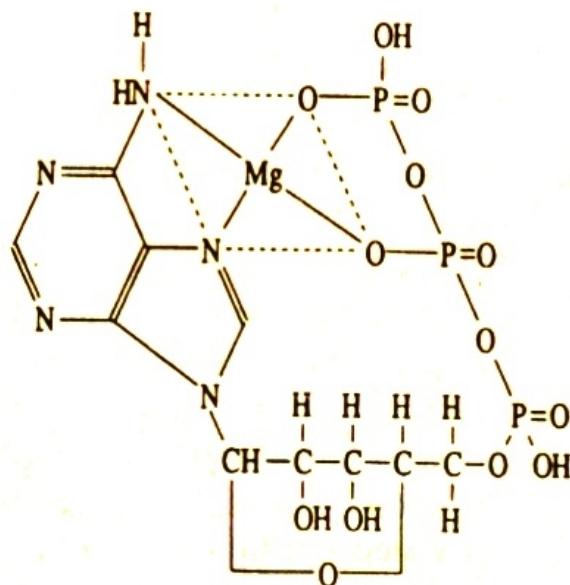
Осы жолақтың күшті магнит өрісі жағында орналасқан бөлігі дара электронның одан әрі лиганд рөлін атқаратын төрт пиррол сақиналары құрамына кіретін бір-бірімен эквивалентті төрт азот ядросы (I<sub>N</sub>=1) мен НӘ нәтижесінде N= 2nI+1 өрнегі бойынша 9 сызыққа ыдырайтынын ЭП спектрден айқын көреміз [13]. Міне осылайша мұнайдан бөлініп алынған VOП гомологтарының барлығында да VO<sup>2+</sup> -ионы төрт пиррол сақиналары құрамына енетін азот ядросымен байланысқанын дәлелдейміз.

P-N байланысы – химиядағы ең қызық жайлардың бірі, бұл байланыс көптеген қосылыстарда кездеседі және ең орнықтысы. P-N байланысын құрайтын көпшілік қосылыстарды фосфордың оксоқышқылдар немесе олардың тұзының туындысы деп санауға болады. Мысал ретінде фосфор қышқылының моноамидті H<sub>2</sub>NP(O)(OH)<sub>2</sub>, екіамидті (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P(O) (OH) және үшамидті (H<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO алуға болады [14].

1 сурет – Қаражанбас мұнайынан бөлініп алынған VO – ЭП (а) және одан синтезделген Cu<sup>2+</sup> - ЭП (б) кешендерінің ЭП спектрлері



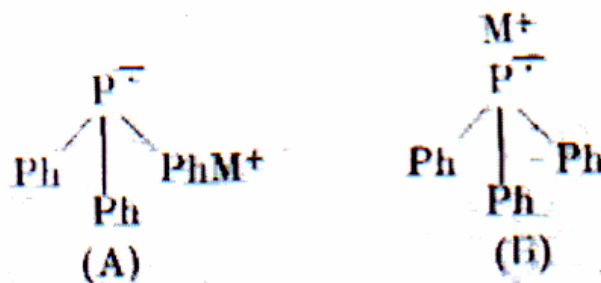
Энергияның түрлену тізбегіндегі екінші маңызды саты, ол өсімдік және жануарлардың барлық жасушаларда тыныс алу кезінде болады. Дем алу кезінде тамақ құрамындағы көмірсулар, белоктар және майлардың тотығуы нәтижесінде, олардың химиялық энергиясы биологиялық пайдалы энергияға айналады. Жасушада тамақтық заттарды, мысалы глюкозаны пайдалану кезінде оның тотығуы бірнеше сатымен өтіп аденозинтрифосфаттың (АТФ) түзілуіне әкеледі (2-сурет).



2-сурет – АТФ – құрылысы

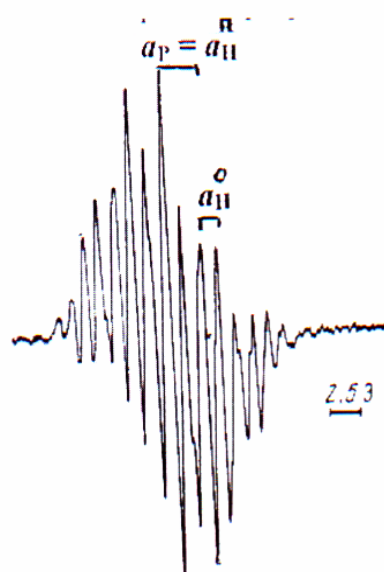
Глюкозаның ағзада толық тотығу кезінде бөлініп шығатын (2281 кДж/моль) жылу әсері бос энергия деп аталынады. Ол АТФ-ға жинақталып, әртүрлі жұмыс жасауға пайдаланылады (2-сурет). Тірі ағзада бос энергияны жинау, сақтау мен тасымалдауда АТФ үлкен рөл атқарады. АТФ әр түрлі биологиялық жұмыс атқарғанда энергия көзі болады: мысалы, жүйке сигналдарын беру үшін, бұлшық еттің қысқаруы үшін, жай құрамды бөліктерден үлкен молекулалық қосылыстарды синтездеу үшін және т.б. көптеген тіршілік функцияларын іске асыру үшін [15].

1976 жылы [16] үшфенилфосфинге сілтілік металдармен тетрагидрофуранда және 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) еріткішінде әсер еткен кезде ЭПР-спектроскопия көмегімен оның анион-радикалы түзілетіндігі анықталды. Бұл анион-радикалдың ЭПР-спектрін талдау төмендегі параметрлерді береді:  $a_r = a_H^n = 2,5э$ ,  $a_H^a = 1,25э$ . Екінші жағынан спектрді талдау, сілтілік металдан келетін дара электрон үшфенилфосфин молекуласына делокалланады. Мұнда металл катионы анион-радикалдың (АР) жанында фенил сақиналарына дара электронның бірқалыпты таралуы үшін төмендегідей екі әдіспен орналасады

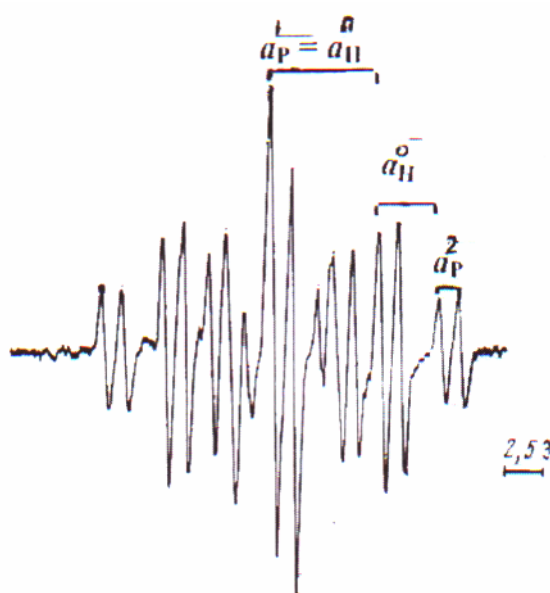


А-құрылымда катион бір фенил ядросына жақын орналасқан және үш фенил ядросы арасында үлкен жиілікпен қозғалады. Ал Б құрылымда катион фосфор атомының қасында орналасады. Бұл құрылым төменгі температурада орын алады.





3 сурет – AP үшфенилфосфинкалийдің ДМЭ спектрі  $-60^{\circ}$  - температурада жазылған.



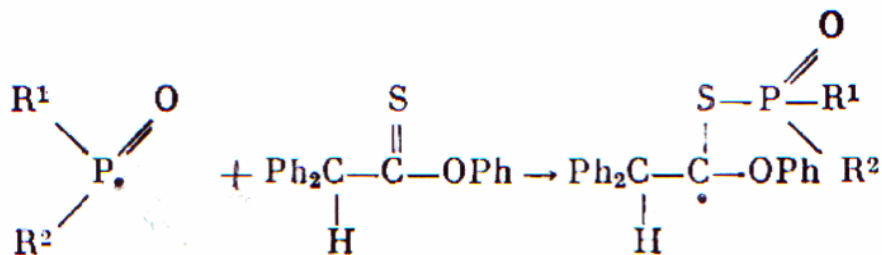
4 сурет – AP үшфенилфосфинкалийдің ыдырауы кезінде түзілетін AP төртфенилдифосфиннің ЭПР спектрі.

Үшфенилфосфинкалий AP (көк түсті), температура жоғарылағанда төртфенилфосфин AP ауысады ( $Ph_2P - PM^+$ ).

4-суреттегі төртфенилфосфин AP бірінші триплеттік ыдыраудың нәзік әсерлесу константасы  $a_H^n = a_P^1 = 7,15$  болып тұр. Оның біреуі дара электронмен  $n$ -жағдайдағы бір фенил ядросындағы протонмен ( $I_H = ?$ ), ал екіншісі фосфор ядросымен ( $I_P = 2/1$ ) әсерлесуінен болады. Бұл екі ядроның дара электронмен магниттік нәзік әсерлесуі шамамен бірдей болады. Сондықтан ЭПР-спектрінде триплеттік сызық береді.

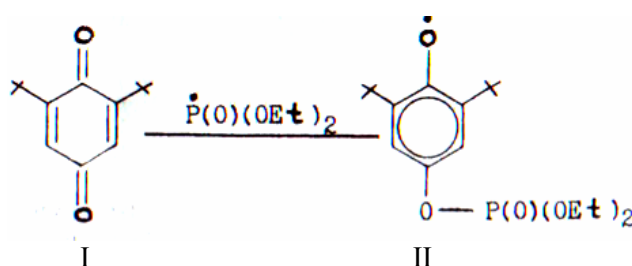
Ал екінші НӨ константасы  $a_H^o = 4\epsilon$  екі орто-протонға тәуелді. Соңғы дублетті ыдырау константасы  $a_P^2 = 1,25\epsilon$  екінші фосфор ядросына сәйкес келеді. Сонымен сілтілік металдан келетін дара электрон үшфенилфосфин AP осылай делокалданады. Бұнда катион бір фенил ядросында орналасқан, өйткені оның миграциясы ыдырау константасына қарағанда аз.

Бұдан кейінгі жұмыстарда [17] бес валентті фосфонил анион-радикалының тиокарбонилді қосылыстарға әсері және фосфонил радикалының S-ке жалғану жайы сөз болады



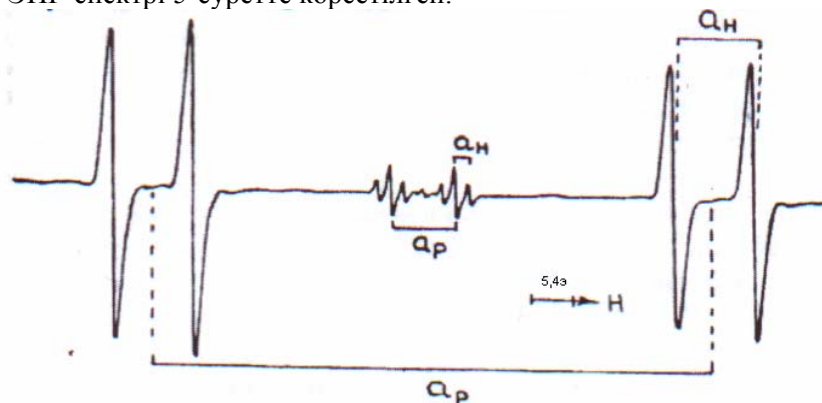
мұндағы  $\text{R}^1 = \text{EtO}, \text{Ph}$ , ал  $\text{R}^2 = \text{EtO}, \text{Ph}, i - \text{PrO}$ , екіншілік –  $\text{BuO}, \text{MeO}, \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ .

[18] жұмыста бес валентті фосфонил радикалының 2,6-екіүштікбутил -р- бензохинонға әсері зерттелді



мұнда  $\text{---} \text{X} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

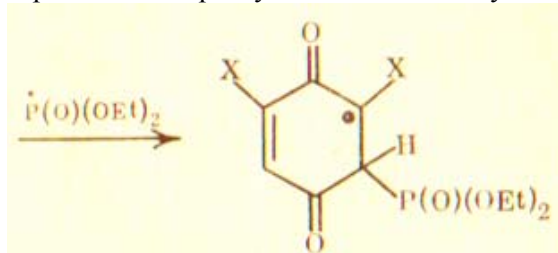
Әсерлесудің ЭПР-спектрі 5-суретте көрсетілген.



5 сурет – II және III радикалдарының ЭПР-спектрі

Бірінші бөлшек (II) дублет триплетті береді, ал екінші бөлшек (III) дублет дублетті береді.

Дара электрон  $^{31}\text{P}$  ядросымен әсерлеседі ( $a_p=8\text{э}$ ) (фосфордың ядролық спині  $I_p = ?$ ), ал одан кейін дара электрон фенил ядросындағы екі протонмен әсерлеседі ( $a_H=1,65\text{э}$ ) (протонның ядролық спині  $I_H = ?$ ). Ал екінші бөлшектің (III) ЭПР-спектрі ол дублетті береді  $a_p=72,2\text{э}$ . ( $I_p = ?$ ), одан әрі дара электронның геминь протонмен әсерлесуі кезінде тағыда дублетті береді ( $a_H=9\text{э}$ ).



I (III)

Қортындылай келгенде ванадийдің парамагнитизмі  $V^{+4}$  және  $V^{+5}$  валенттіліктерінде кешенді қосылыс түзуіне әкелсе, ал фосфор парамагнетизмі фосфорға қатысты  $P^{+3}$  және  $P^{+5}$  тотығу дәрежелерінде анион-радикал және еркін радикал түрінде болатыны анықталды.

Хром тобына (VIB) ұқсас ванадий және оның аналогтарының сыртқы қабатында екі электрон ғана болуы олардың әрі қарай электронды бұл қабатқа қосып алу қабілетін жоюға мүмкіндік жасайды. Бұған қарамастан ванадий топшасы элементтері өздерінің ең жоғарғы тотығу дәрежесінде (+5) фосфорды және оның аналогтарын еске түсіреді. Ванадий химиясы көбінесе мышьяк химиясына өте ұқсас, өйткені +5 тотығу дәрежесінде ванадийге  $HVO_3$  қышқылы сәйкес келеді. Ал ванадий топшасы элементтерінің кейбір тұрақтыларын [19] өзара салыстырсақ, онда Nb және Ta элементтері атомдарының радиустары (0,145нм, 0,146нм) иондану энергиялары (6,88эв және 6,89эв, мұндағы  $Me \rightarrow Me^+$ ) бірдей болғандықтан, Ta элементі атомында ядро зарядының өсуіне байланысты лантаноидтық қысылу байқалады. Сондықтан ванадийге қарағанда ниобий мен танталдың қасиеттері өзара ұқсас болады.

Міне, осылайша ванадий VA және VB топтарының арасындағы байланыстырушы элемент ғана емес, сонымен қатар оның көрші топтардағы d элементтермен арадағы байланыс сипаты кеңірек ашылып, дәлелдене түседі.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Lee D.J. A new concise inorganic chemistry. New York. 1977. С.317-321.
- 2 Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2001. 743с.
- 3 Некрасов Б.В. Основы общей химии. М., Изд. химия. 1969. Том 3. С.236.
- 4 Nasirov R., Nasirov A. R. Investigation of Vanadium in Crude Oils of the Caspian Region by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). Method Abstract of 48<sup>th</sup> Rocky mountain conference on analytical chemistry. Breckenridge. Colorado. 2006. P. 65.
- 5 Насиров Р. Свободные радикалы при взаимодействии пространственно-затрудненных ортохинонов с хлористым ванадилем // Доклады НАН РК. 1995. №5. С.63-65.
- 6 Разуваев Г.А., Абакумов Г.А., Климов Е.С. Комплексы о-сенихинонов с хлоридами металлов III группы // Докл. АН СССР. 1971. Т.201. №3. С.624-627.
- 7 Treibs A. Chlorophyll and hemin derivatives in bituminous rock, petroleum, coals and phosphates rocks. // Justus Lied. Annal. Chem.-1935. V. 517. P. 172-196.
- 8 Серебренникова О.В. Эволюция тетрапиррольных пигментов в осадочных отложениях. -Новосибирск: Наука, 1988. 140 с.
- 9 Эрдман Д. Г. Геохимия высокомолекулярных неуглеводородных фракций нефти. // Орг. геохимия. – М., 1967. – С. 105-120.
- 10 Насиров Р. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. – М.: Недра, 1993. – 128 с.
- 11 Насиров Р. Изучение структуры порфиринов Каражанбасской нефти // Химия природных соединений. 1990. №1. С.32-35.
- 12 Насиров Р., Солодовников С.П., Омаров Т.Т. Спектры ЭПР окисленного ванадилпорфиринового комплекса Каражанбасской нефти // Химия природных соединений. 1990. №2. С.190-193.
- 13 Насиров Р. Комплексы порфиринов Каражанбасской нефти с ионами переходных металлов // Химия природных соединений. 1990. №5. С.621-624.
- 14 Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: БИНОН, Лаборатория знаний. 2008. Том1. С.494-495.
- 15 Воронов В.К., Гречнева М.В., Сагдеев Р.З. Основы современного естествознания. М.: Высшая школа, 1999. 246с.
- 16 Насиров Р., Солодовников С.П., Кабачник М.И. Изучение восстановления и расщепления трифенилфосфина щелочными металлами методом ЭПР // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976. №10. С.2387-2389.
- 17 Насиров Р., Солодовников С.П., Туманский Б.Л., Бубнов Н.Н., Карданов Н.А., Петрова Р.Г., Чуркина Т.Д., Кандрор И.И. Спектры ЭПР фосфонилтиозамещенных этильных радикалов // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984. №10. С.2224-2229.
- 18 Насиров Р., Туманский Б.Л., Малышева Н.А., Карданов Н.А., Годовиков Н.Н., Бубнов Н.Н., Прокофьев А.И., Кабанчик М.И., Солодовников С.П. Взаимодействие фосфонильных радикалов с пространственно-затрудненными карбонильными соединениями // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985. №2. С.420-427.
- 19 Насиров Р. Жалпы және аорганикалық химия. Алматы. Ғылым, 2002. 361 с.

#### REFERENCES

- 1 Lee D.J. A new concise inorganic chemistry. New York. 1977. С.317-321.
- 2 Ahmetov N.S. Obshhaja i neorganicheskaja himija. M. Vysshaja shkola. 2001. 743s.
- 3 Nekrasov B.V. Osnovy obshhej himii. M. Izd. himija. 1969. Tom 3. S.236.

- 4 Nasirov R., Nasirov A. R. Investigation of Vanadium in Crude Oils of the Caspian Region by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR). Method Abstract of 48th Rocky mountain conference on analytical chemistry. Breckenridge. Colorado. 2006. P. 65.
- 5 Nasirov R. Svobodnye radikaly pri vzaimodejstvii prostranstvenno-zatrudnennyh ortohinonov s hloristym vanadilom. Doklady NAN RK, 1995. №5. S.63-65.
- 6 Razuvaev G.A., Abakumov G.A., Klimov E.S. Kompleksy o-senihinonov s hloridami metallov III grupy// Dokl. AN SSSR. 1971. T.201. №3. S.624-627.
- 7 Treibs A. Chlorophyll and hemin derivatives in bituminous rock, petroleum, coals and phosphats rocks. // Justus Lied. Annal. Chem.-1935. V. 517. P. 172-196.
- 8 Serebrennikova O.V. Jevoljucija tetrapirro'nyh pigmentov v osadochnyh otlozhenijah. -Novosibirsk: Nauka, 1988. 140 s.
- 9 Jerdman D. G. Geohimija vysokomolekuljarnyh neuglevodorodnyh frakcij nefiti. // Org. geohimija. – M., 1967. – S. 105-120.
- 10 Nasirov R. Paramagnetizm neftej i porod Prikaspija. – M.: Nedra, 1993. – 128 s.
- 11 Nasirov R. Izuchenie struktury porfirinov Karazhanbasskoj nefiti// Himija prirodnyh soedinenij.1990. №1. S.32-35.
- 12 Nasirov R., Solodovnikov S.P., Omarov T.T. Spektry JePR okislennogo vanadilporfirinovogo kompleksa Karazhanbasskoj nefiti// Himija prirodnyh soedinenij.1990. №2 S.190-193.
- 13 Nasirov R. Kompleksy porfirinov Karazhanbasskoj nefiti s ionami perehodnyh metallov //Himija prirodnyh soedinenij. 1990. №5.S.621-624.
- 14 Grinvud N., Jernsho A. Himija jelementov. M. BINON. Laboratorija znaniy. 2008. Tom1. S.494-495.
- 15 Voronov V.K., Grechneva M.V., Sagdeev R.Z. Osnovy sovremennogo estestvoznaniya. M. «Vysshaja shkola». 1999. 246s.
- 16 Nasirov R., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. Izuchenie vosstanovlenija i rasshheplenija trifenilfosfina shhelochnymi metallami metodom JePR// Izv. AN SSSR, ser. him., 1976. №10. S.2387-2389.
- 17 Nasirov R., Solodovnikov S.P., Tumanskij B.L., Bubnov N.N., Kardanov N.A., Petrova R.G., Churkina T.D., Kandror I.I. Spektry JePR fosfoniltiozameshennyh jetil'nyh radikalov// Izv. AN SSSR, ser. him.,1984. №10. S.2224-2229.
- 18 Nasirov R., Tumanskij B.L., Malysheva N.A., Kardanov N.A., Godovikov N.N., Bubnov N.N., Prokofev A.I., Kabanchik M.I., Solodovnikov S.P. Vzaimodejstvie fosfonil'nyh radikalov s prostranstvenno-zatrudnennymi karbonil'nymi soedinenijami //Izv. AN SSSR, ser. him.,1985. №2.S.420-427.
- 19 Nasirov R. Zhalpy zhane anorganikalyk himija. Almaty, Gylym 2002. 361 s.

### **Резюме**

*Р. Насиров*

(Атырауский государственный университет им. Х. Досмұхамедова)

### **СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ФОРМУЛЫ И СВОЙСТВ P- И D- ЭЛЕМЕНТОВ V – ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

В этой работе ванадий является связующим элементом между подгруппой VA и подгруппой VB, а также обладает аналогичными свойствами соединений I, III, IV и VI групп d – элементов.

**Ключевые слова:** периодическая таблица Д.И. Менделеева, ванадий, электронная структура.

### **Summary**

*R. Nasirov*

(Kh.Dosmukhamedov Atyrau State University)

### **COMPARISON OF THE ELECTRONIC FORMULA AND PROPERTIES P-AND D-ELEMENTS V - GROUPS OF PERIODIC SYSTEM D.I. MENDELEYEV**

In this work vanadium is a connecting element between subgroup VA and subgroup VB, and also possesses similar properties of connections I, III, IV and VI groups d - elements.

**Keywords:** D.I.Mendeleyev's periodic table, vanadium, electronic structure.

*Поступила 24.05.2013 г.*

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

Т.С. ӘБІЛДИН

(Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті  
Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты, Алматы)

## ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛДІ ГИДРЛЕУДЕГІ КАТАЛИЗАТОР, ЕРІТКІШ ТАБИҒАТЫНЫҢ, СУТЕК ҚЫСЫМЫНЫҢ ЖӘНЕ ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

### Аннотация

Терефталонитрилдің спиртте сутек қысымында Ni-Nb (5% Nb) катализаторындағы гидрлену кинетикасын зерттеуде, бұл катализатордың белсенділігі Ni-Ti (3 % Ti) катализаторына қарағанда 1,5-2 есе, ал никель-Реней (Ni-қаңқасы) белсенділігінен 3-5 есе жоғары екендігі анықталды. Қолайлы қысым мен біріншілік аминдердің шығымы катализатор, еріткіш табиғатына, температураға және ортаның рН-на ( $\text{NH}_3$  концентрациясына) байланысты. Терефталонитрилді 4,0 МПа және 333 К гидрлеу көрсеткендей, зерттелген еріткіштер гидрлену жылдамдықтарының төмендеуі бойынша келесі қатарды түзейді:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{NH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{NH}_3 > 25\% \text{NH}_4\text{OH}$ . п-Ксилилендиаминнің (п-ҚДА-ның) шығымы бойынша да еріткіштердің осы орналасу реттілігі сақталады. Нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) ара қатынасында спиртте п-ҚДА-ның шығымы Ni-қаңқ. - 73-75 % , Ni-Ti, Ni-Nb катализаторларында 90-92 % және 97-98 % сәйкес. Алифатты спирттерді ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ) аммиактың сулы ерітіндісімен алмастыруға болатындығы (п-ҚДА ~80 % - бен алынады) көрсетілді.

**Кілт сөздер:** нитрилдер, аминдер, катализаторлар, синтез, полимер, гидрлену.

**Ключевые слова:** нитрилы, амины, катализаторы, синтез, полимер, гидрирование.

**Keywords:** nitril, amini, catalysts, synthesis, polymer, hydrogenation.

Ароматты моно-, динитрилдердің каталитикалық гидрлену реакциясы алифатты моно-, динитрилдердікіне ұқсас жүреді [1-3].

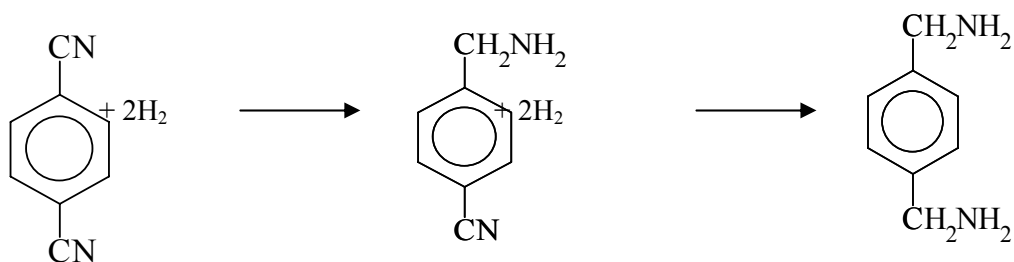
Қаңқалы никелдік катализаторлар нитрилдерді гидрлеуде айтарлықтай белсенділікті көрсетеді, бірақ олардың белсенділіктігі мен тұрақтылығы жеткілікті жоғары емес. Сапаның осы жағын көтеру үшін никельдік катализаторларды әртүрлі металдармен үстемелейді [3]. Ароматты және алифатты нитрилдерді және динитрилдерді гидрлеуде шамалы мөлшерде Ti, Cr, Mo, Co, Cu, Fe үстемелері қосылған қаңқалы никелдің белсенділігі, талғамдылығы және тұрақтылығы артады [2-7]. Табиғаты әртүрлі нитрилдерді гидрлеуде Ni-Ti, Ni-Nb катализаторларының белсенділігі қаңқалы Ni-ге қарағанда 3-5 есе жоғары және де сәйкес біріншілік аминдердің шығымы да айтарлықтай көтеріңкі /3,4/. Қаңқалы никельдік катализаторлардың белсенділігінің өсуін авторлар [3,9,10]  $\text{NiAl}_3$  және  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  алюминидтерінің ара қатынасының өзгеріп,  $\text{NiAl}_3$  фазасының өсуімен байланыстырады, бұл Ni-дің кристалдық торы параметрлерінің ұлғаюына апарады. Ti және Nb металдарымен түрленген қаңқалы никельдің каталитикалық қасиеттерінің жоғарылауы олардың сәйкес құймаларын негізбен шаймалауда пайда болған металл тотықтарының құрылуымен байланыстылығы. Тотықтар, өз кезегінде, катализатордағы мықты байланыстағы сутегінің үлесін арттырады [3, 9-11]. Олар, оған қоса катализатор кеуектерінің саңылауларына және катализатор түйіршіктерінің аралығында локализацияланып, оның қайта кристалдануын тежейді. Мына жұмыстарда [12, 13], жаңа замандық физикалық және физика-химиялық әдістерді қолданып зерттеу арқасында Ni-Al-Ti және Ni-Al-Nb құймаларында  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  интерметалдық қосылыстардан басқа  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{NbAl}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  қосылыстары бар екендігі дәлелденді. Электрондық және рентген- электрондық спектроскопия әдістерімен қаңқалы никель катализаторларының беттік құрылымы мен фазалық құрамын зерттеу нәтижелері мынаны көрсетеді, құймаға өтпелі d-металдарының үстемелерін енгізуде, олар катализаторлардың құрамында және бетінде сақталуымен бірге, көп жағдайда қатты ерітінділерді түзеді. Демек, катализатор торының ақаулары, яғни, кедір-бұдырлары көбейіп, кластертәріздес беттік аумақтардың құрылу мүмкіндіктерін жоғарылатады. d-металдарының сәйкес тотықтары, гидрототықтары және жартылай гидратталған алюминий тотығы болуы себебінен беттің қышқылдық-негіздік қасиеттері

өзгереді. Бұлардың барлығы металдар атомдарының арасындағы байланыс энергиясы мен олардың координациялық сандарының өзгеруіне апарды, никельдің микрокристалдарының өсуін төмендетеді, сонымен бірге гидриттік және күрделі көпатомдық осал байланыстағы кешендердің түзілуін оңайлатады [13].

Сонымен, ароматты және алифатты нитрилдерді гидрлеуде пәрменділікті арттыру үшін және ең жоғары шығыммен мақсатты өнім – біріншілік аминдерді алу үшін қаңқалы никельді жоғарыда көрсетілген металдармен үстемелеп, гидрогендеу үдерісін сутек қысымында еріткіштерде және аммиактың қатысында жүргізу керек [1-8].

Нитрилдерді гидрогендеу жұмыстарын біз жоғарғы қысымдық кинетикалық қондырғыда іске асырып [3], катализатор есебінде Ni:Al=50:50 негізіндегі металл құймаларын (Ni<sub>50-x</sub> - Me<sub>x</sub> - 50%Al) қолдандық. Гидрлену өнімдерін талдау газды-сұйықты хроматографиялық және потенциометрлік тирлеу әдістерімен жүргізілді. Катализаттың құрамындағы функционалдық топтардың бар-жоқтығын айқындау үшін гидрлеу өнімдерінің ИҚ-спектрлері түсірілуімен бірге элементтік талдау да жасалынды.

Терефтал қышқылы динитрилінің (терефталонитрилдің) гидрлену кинетикасын зерттеуге тікелей арналған жұмыстар әдебиет көздерінде тым аз, ал жасалынған зерттеулер айналмалы автоклавта жүргізіліп, сутектің жұмсалуды жүйедегі қысымның төмендеуімен қадағаланады [2, 5, 8]. Терефталонитрилді гидрлеуде аминонитрилдің (NC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) түзілуі, сөз жоқ, нитрилдік топтардың бір мезгілде қанықтанбайтығын көрсетеді [3, 5, 8, 14, 15]:



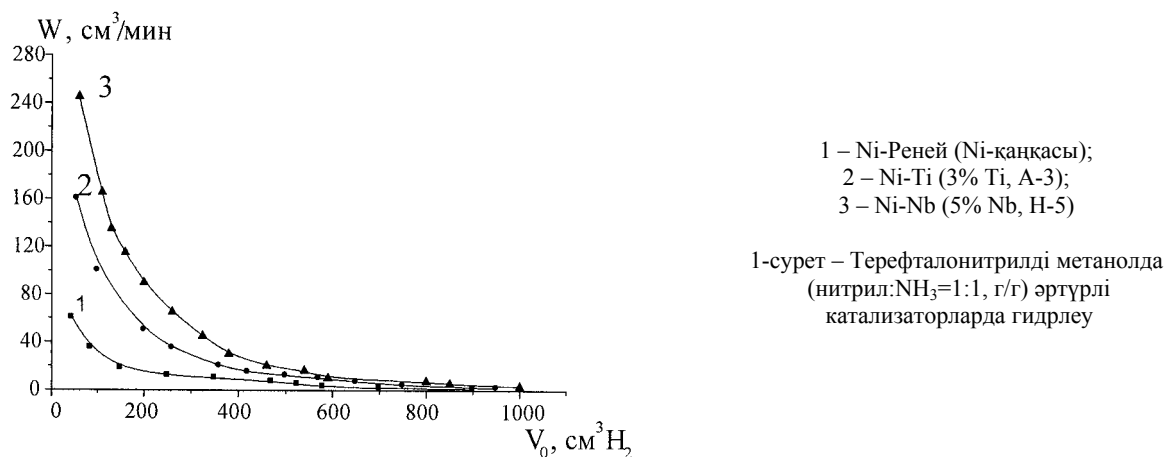
Терефталонитрилдің толық гидрлену өнімі п-ксилилендиамин (п - КДА - H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) термотұрақты пластмассаларды, полиамидтік талшықтарды алуда жартылай өнім болып табылады [8, 16]. Қазақстандағы шикізат негізінде (мұнай ксилолдарын қолданып) мына өндірісті құруға болады – полимерлер (полиуретан, полиамидтер, полиимидтер) алу [3, 16, 17, 18].

п-Ксилилендиаминді катализдік синтездеу үдерісін қарқындету мақсатымен эксперименттер Ni:Al=1:1 құймасы Ni-Реней негізіндегі Ni-Ti және Ni-Nb қаңқалы катализаторларында жүргізілді [3, 15, 16].

Терефталонитрилдің ( $A_{4H_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ ), 4,0 МПа, 333 К, метанолда Ni-қаңқ., Ni-Ti (3% Ti) және Ni-Nb (5 % Nb) катализаторларындағы (0,5 г) гидрлену кинетикалық қисықтары 1-суретте келтірілген.

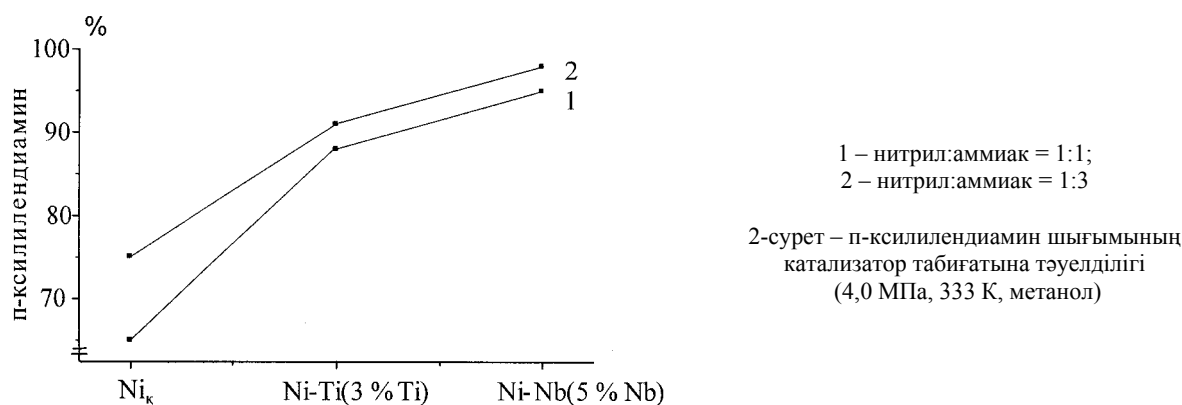
Терефталонитрилдің барлық катализаторлардағы гидрлену кинетикалық қисықтарының ерекше сипаты, реакцияның бастапқы жылдамдығының жоғары болып және оның керекті сутектің ¼ (25 %) жұтылған мезгілінде қатты төмендеуінде: Ni- қаңқ. – 60-тан 10 дейін, Ni-Ti (3% Ti) – 160-тан 35 дейін, Ni-Nb (5% Nb) – 243-тан 63 см<sup>3</sup>/мин дейін. Ni-Nb (5% Nb) катализаторы Ni-қаңқасынан 4 есе белсендірек.

Реакция жылдамдығының қатты төмендеуінің себебі реакция барысында катализатор бетіндегі сутек нитрилдік топпен тез арада жұтылып, реакция өнімдері түзіледі де және олардың адсорбциялануы бастапқы нитрилмен салыстырғанда жоғары болуы салдарынан сутектің бетке қайталануын қиындатады [3, 15, 16].



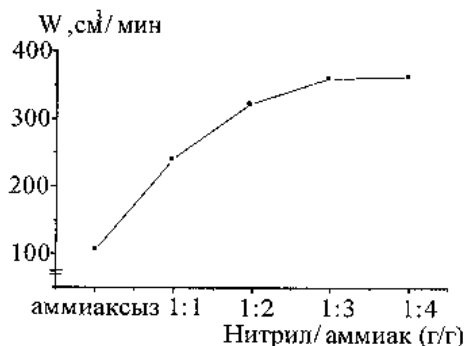
Жоғарыда көрсетілгендей, п-КДА-ның ең жоғары шығымына, реакцияның үлкен жылдамдығында жету үшін оңтайлы жағдайларды таңдау қажет: катализатор, еріткіш, аммиак мөлшері, температура, сутек қысымы және т.б.

Нитрил:NH<sub>3</sub>=1:1(г/г) ара қатынасында спиртта п-КДА-ның шығымы Ni-қаңқ. – 66 %, Ni-Nb катализаторында – 94 %. Ал нитрил:NH<sub>3</sub>=1:3 ара қатынасында п-КДА-ның шығымы 73-75 % және 97-98 % сәйкес, Ni-Ti катализаторында п-КДА-ның шығымы 90-92 % құрайды (2-сурет).



Нитрилдердің гидрлену барысында катализатордың бетінде әрекеттесуші молекулалардың ара қатынасы өзгереді. Оны катализатор әлеуетінің өзгеруі жақсы сипаттайды. Терефталонитрилді аммиаксыз ортада гидрлеуде алғашқы минуттарда әлеует 300 мВ-ке ығысады, яғни реакцияның бастапқы кезінде нитрил катализатордың бетін сутексіздендіреді, бірақ әлеует реакция барысында өзінің бастапқы қанығу шамасына оралуымен қатар, сутегінің гидрлеуге керекті мөлшері жұтылғаннан кейін катализатордың әлеуеті өзінің бастапқы шамасынан катодтық аймаққа қарай 100 мВ-ке жуық артық ығысады, демек, түзілген аминдердің себебінен ортаның негіздігі өседі. Реакциялық ортада аммиактың болуы басқаша көріністі береді. Спиртті-негіздік ортада әлеуетінің анодтық аймаққа ығысуы 60-70 мВ ғана, одан кейін біртіндеп бастапқы шамасына келеді. Потенциометрлік қисықтарды салыстырудан шығатыны, реакциялық ортаға аммиак қатысқанда катализатордың бетіндегі сутегі мықты байланысқа түсетіндігі. Бұл аммиактың қатысында мақсатты өнім шығымының жоғары болуының бір себебі (97-98%) [3].

Терефталонитрилді ( $A_{4H_2}=1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ ) метанолда, 4,0 МПа, 333 К Ni-Nb (5% Nb) катализаторында (0,5г), аммиактың қатысында гидрлеуде реакция жылдамдығы мен аммиак мөлшерінің арасында нитрил:NH<sub>3</sub>=1:1÷1:3 (г/г) ара қатынасы аралығында сызықты тәуелділік көрінеді (3-сурет), осыған сәйкес тәжірибе ұзақтығы 3-4 есеге қысқарады және п-КДА шығымы жоғарылайды, ал нитрил:NH<sub>3</sub> ара қатынасын одан әрі 1:4 дейін өсіргенімен реакция жылдамдығына және п-КДА шығымына іс жүзінде әсер етпейді.



3-сурет – Терефталонитрилді Ni-Nb (5% Nb) қатысында метанолда гидрлену жылдамдығының аммиак мөлшеріне тәуелділігі

Демек, динитрилдерді гидрлеуде аммиакты қолдану шифф негіздерінің құрылуын тежейді де, екіншілік және үшіншілік аминдер түзілмейді [1-6].

Еріткіш табиғатының терефталонитрилдің гидрлену кинетикасы мен механизміне әсері турасындағы мәселе әдебиетте тым аз жарияланған. Бізбен терефталонитрилдің гидрлену кинетикасы мен мақсаты өнімнің шығымына еріткіш табиғатының әсерін зерттеуде еріткіштер ретінде – алифаттық спирттер (метанол, этанол, пропанол, бутанол) және аммиакты су (~ 25 % NH<sub>3</sub>) қолданылды.

Еріткіштерде нитрилдерді гидрлеуде реакция жылдамдығына және бағытына еріткіш табиғаты мен сутек қысымы айтарлықтай әсер етеді. Еріткіш жылу қайтаруда және бастапқы компоненттер мен реакция өнімдерінің адсорбциялануын реттеу үшін қызмет етумен қатар, олардың белсенді түрлерінің бетке үнемі өндірілу жылдамдығына әсер етеді [1-4, 19, 20].

Нитрилдерді катализдік қанықтандыру үдерісінде сутек қысымын пайдалану кезінде де реакцияаралық өнімдердің өзара әрекеттесуі бірге жүруі мүмкін. Аралық сатылардың және аралық өнімдердің сипаты, талғамдық және гидрлену тереңділігі гидрлену реакциясы мен аралық қосылыстардың әрекеттесу жылдамдықтарының ара қатынасына байланысты. Ароматты динитрилдердің гидрленуі бойынша әдебиет мәліметтері көрсеткендей, жақсы нәтижелерге алифаттық спирттерде аммиактың қатысында жетуге болады [1-5]. Майлыароматты және алифатты динитрилдер, потоциометрлік өлшемдер көрсеткендей, кез келген бейтарап еріткіштерде беттен сутекті мейлінше тез алады [2, 3]. Дегенмен, сутектің жаңару жылдамдығы үлкен дәрежеде еріткіштің табиғатына және сутек қысымына байланысты [3, 2, 12]. Майлыароматты динитрилдер спирттерде өте аз ериді және суда тіптен ерімейді. Бірақ, мына фактіге жүгінсек, фталонитрилдердің ерігіштігі, мысалы, метанолда 298 К температурада аммиактың қатынасында біршама артады, таза метанолмен салыстырғанда [5], ал температураны 328 К дейін көтергенде тағы екі есеге артады. Біздің зерттеу жұмыстарымызда еріткіштер ретінде аммиак қатысында метанол, этанол, пропанол және бутанол пайдалынылады.

Реакция жылдамдығы мен мақсатты өнімнің шығымы өз шыңдарына жеткен кезде, әрекеттесуші заттар катализатор бетінде стехиометрлік ара қатынасқа жақын болатыны белгілі [3, 4, 19]. Терефталонитрилдің төменгі алифаттық спирттерде 3 катализатор қатысында гидрленуінің эксперименттік мәліметтері 1-кестеде келтірілген [3].

Кесте 1 – Терефталонитрилді қанқалы никель катализаторларында әртүрлі еріткіштерде гидрлеу

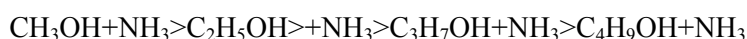
Еріткіш: спирт+аммиак	Ni-қанқ.		Ni-Ti(3 % Ti)		Ni-Nb(5% Nb)	
	τ, мин	п-КДА, %	τ, мин	п-КДА, %	τ, мин	п-КДА, %
Нитрил:NH <sub>3</sub> =1:1 г/г						
CH <sub>3</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	185	65-67	60	88-89	37	94-95
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	201	64-65	71	87-88	50	93-94
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	225	63-64	80	86-87	58	92-93
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	227	63-64	92	86-87	63	92-93
Нитрил:NH <sub>3</sub> =1:3 г/г						
CH <sub>3</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	140	73-75	50	90-92	32	97-98
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	165	71-73	62	90-91	41	96-97
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	186	69-71	69	90-91	48	96-97
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH+ NH <sub>3</sub>	205	69-71	71	90-91	53	96-97

Е с к е р т у – үдеріс ұзақтығы  $P_{H_2} = 4,0$  МПа,  $T = 333$ К,  $q_{кат} = 0,5$ г.



1-кестеден көретініміз, жоғарыда айтылғандай әрекеттесетін заттардың катализатор бетіндегі қолайлы ара қатынасы біздің тәжірибелерде спирттік ортада нитрил:аммиак =1:3 ара қатынасында байқалады. Реакция барысында катализатор бетінде динамикалық тепе-теңдік орнайды да, ол үдерістің шектілу сатысын анықтайды. Аммиакты-спирттік ерітінділерде гидрлену жылдамдығының өсуі және п-ксилилендиаминнің шығымының көбеюі (97-98 %) реакцияның альдиминдік механизммен өтетіндігін айтады [2-6, 12, 15, 16].

Зерттелген спирттерде қаңқалы Ni-Ti (3%Ti) және Ni-Nb (5%Nb) катализаторларының белсенділігі және талғамдықтығы да әлде қайда көтеріңкі. Ni-қаңқ. қарағанда 3-5 есе жоғары (1-кесте). Терфталонитрилдің әртүрлі алифаттық спирттерде 4,0 МПа және 333 К гидрлену жылдамдықтарын салыстырудан көретініміз, зерттелген еріткіштер реакция жылдамдығының төмендеуі бойынша келесі қатарға орналасады [3]:



Демек, қолданылған спирттердің молекулалық массаларының жоғарылауымен терфталонитрилдің гидрлену жылдамдығы стереолық фактордың әсерінен төмендейді [3, 4]. Мақсаты өнімнің шығымы бойынша осы жүйелілік сақталады, яғни қолданылған спирттердің молекулалық массаларының жоғарылауымен п-ксилилендиаминнің (п-КДА) шығымы, осы берілген жағдайларда, аз болсада төмендейді және барлық зерттелген спирттік ерітінділерде (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) терфталонитрилдің гидрленуі уақыт бойынша төмендейтін жылдамдықпен өтеді [3, 15]. Кинетикалық қисықтардың түрі реакция өнімдерінің катализатор бетіне үлкен шамада адсорбцияланатын үдеріске тән [19].

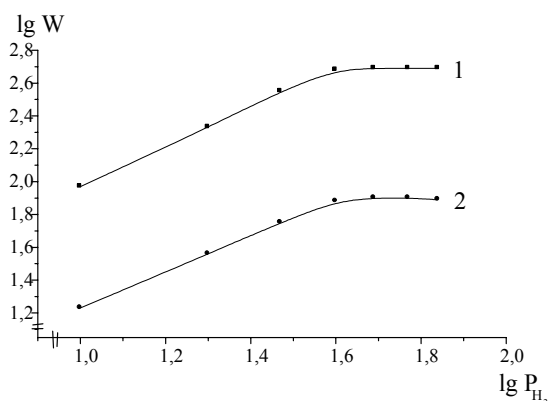
Көптеген жағдайларда ерітінділердегі гидрлену жылдамдығы сутек қысымына тек белгілі шекке дейін пропорционалды болады. Сутек қысымының жоғарылауымен оның газ-сұйық бөліну шекарасынан өту жылдамдығы мен сұйықта сутектің ерігіштігі артады. Қысымды одан әрі көтергенімен жылдамдықты өзгертпейтін қысымның шекті шамасы гидрленетін қосылыс пен еріткіш табиғатына және температураға байланысты [1-6, 15, 16].

Сутек қысымының гидрлену жылдамдығына әсері жөніндегі мәселелерді Д.В. Сокольский мектебінде Ф.Б. Бижанов және Қ.А. Жұбанов әріптестерімен толық жете зерттеді [2-6, 15, 16].

Ni-Nb (5% Nb) катализаторының қатысында әртүрлі спирттердегі сутек қысымының реакция жылдамдығы мен мақсатты өнімнің шығымына әсерін көрсету мақсатында мысал ретінде терфталонитрилдің ( $A_{4H_2} = 1000 \text{ см}^3 \text{ H}_2$ ) метанолдағы (нитрил:  $\text{NH}_3 = 1:3$ , г/г) гидрлену үдерісін қарастырамыз.

Кинетикалық қисықтардың түрі 1-суреттегі қисықтарға ұқсас. Сутек қысымын 4,0 МПа дейін көтеру барысында реакция жылдамдығы сәйкес өседі, алайда қысымды бұл шамадан тыс көтергенде реакция жылдамдығы іс жүзінде өзгермейді. Жылдамдықтың сутек қысымына логарифмдік тәуелділігі (4-сурет) сынық қисықпен кескінделеді, жылдамдықтың сутек қысымына тәуелділігі тура сызықты кесінді де, сутек бойынша реакция реті – бірге жуық. 4,0 МПа сутек қысымынан әріде реакция реті нөлдікке өтеді, реакцияны шектілеуші саты – субстратты белсендіру.

Қысымға байланысты эксперименттік мәліметтердің негізінде анықтағанымыз, біріншіден, сутек қысымын 1,0-ден 4,0-5,0 МПа-ға дейін жоғарылатқанда п-ксилилендиаминнің (п-КДА) шығымы 80-нен 97-98 %-ға дейін өсетіндігі, екіншіден, сутектің шекті қысымының шамасы ( $P_{H_2}^0$ ) спирттің молекулалық салмағының өсуімен 1,0 МПа-ға көтерілетіндігі ( $P_{H_2}^0$  метанолдікі 4,0 МПа,  $P_{H_2}^0$  бутанолдікі – 5,0 МПа), үшіншіден, реакцияның бастапқы жылдамдығының анағұрлым көтерілетіндігі (1,5-2,0 есеге) 1,0 – 2,0 МПа аралығында байқалатындығы, ал реакцияның жалпы жылдамдығы қысым шекті мәніне жеткенше 3-4 есеге жоғарылайды.



1 – бастапқы гидрлену жылдамдығы бойынша;  
 2 – жартылай гидрлену жылдамдығы бойынша  
 4-сурет – Терефталонитрилді Ni-Nb (5 % Nb) қатысында (0,5 г), 333 К, метанолда әртүрлі сутек қысымында (1,0-7,0 МПа) гидрлеудегі lgW-lgP тәуелділігі

Нитрилдерді гидрогендеуде температуралық режим маңызды рөл атқарады.

Терефталонитрилді Ni-Nb (5% Nb) катализаторының қатысында метанолда әртүрлі температураларда гидрлеуде көретініміз (2-кесте), температураның көтерілуімен реакция жылдамдығы жоғарылап, үдеріс өту уақыты қысқарады.

2-кесте – Терефталонитрилді Ni-Nb (5% Nb) катализаторларында спиртте және 25 % NH<sub>4</sub>OH қатысында әртүрлі температураларда гидрлеу

T, К	τ, мин	п-КДА, %	E*, кДж/моль
Спирт (Н-л : NH <sub>3</sub> = 1 : 3 г/г)			
293	81	90-92	32,5-35,48
313	49	94-96	
333	32	97-98	
353	18	96-97	50,1-55,3
373	13	94-95	
25 % NH <sub>4</sub> OH			
313	35	76-78	43,2 35,15
333	21	78-80	
353	10	78-79	
Ескерту: E* - байқалмалы белсендіру энергиясы, A <sub>4H<sub>2</sub></sub> = 1000 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> , P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 4,0 МПа, q <sub>кат</sub> - 0,5 г, τ- үдеріс ұзақтығы			

Бізбен терефталонитрилді Ni-Nb катализаторының қатысында метанолда (нитрил:аммиак = 1:3, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 4,0 МПа) әртүрлі температураларда (293-373 К аралықтарында) гидрлеуде көретініміз (2-кесте), динитрил әжептәуір тез жылдамдықпен тіпті жұмсақ жағдайларда (тәжірибе температурасы 293 - 313 К) да гидрленеді [3, 21].

Температураның 293-313 К аралығындағы байқалмалы белсендіру энергиясы – 32,5-35,48 кДж /моль тең, ал 353-373 К аралығындағы байқалмалы белсендіру энергиясының шамасы 50,10-55,30 кДж/моль көрсетеді. Белсендіру энергиясының бұндай мәндері мынаны көрсетеді, реакцияның жылдамдығы негізінен катализатор бетіндегі сутек молекуласының белсендірілуімен шектелінеді [3, 5, 19].

Бұл температурадан төменде динитрилдің ерігіштігі өте аз, оның гидрлену жылдамдығы ерудің тездігімен шектелінеді, сондықтан үдеріс бірсыпыра баяу өтеді. 2-кестеден байқайтынымыз, температураның 293 тен 353 К дейін көтерілуімен п-ксилилендиаминнің шығымы 90-92 ден 97-98 %-ға дейін артатындығы. Үдерістің гидрлену ұзақтығы 4,5 есеге қысқарады. Температураны одан арғы 373 К дейін көтергенде, біріншілік амминнің шығымы біраз төмендейді. Тым жоғары температурада екіншілік аминдер түзіледі.

Арзан да оңай қол жететін еріткіш табу мақсатымен біз терефталонитрилді гидрлеуді ~25 % NH<sub>4</sub>OH қатысында жүргіздік (2-кесте). Жүргізу жағдайлары спирттегімен ұқсас [3, 21].

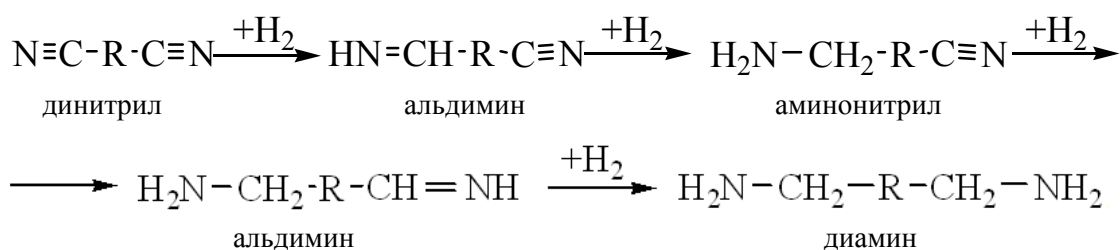
Аммиакты судағы реакция жылдамдығына температураның әсері 313, 333 және 353 К және 3,0 МПа сутек қысымында зерттелді (2-кесте). Температураның 313 тен 333 К дейін көтерілуімен үдерістің жылдамдығы 3 есеге жоғарылап, үдерістің өту уақыты 1,66 есеге қысқарады, ал

температураны 353 К дейін көтеріп үдерістің жылдамдығын 6 есе өсіруге болады, тәжірибе ұзақтығы 10-12 минутқа дейін 3 есе қысқарады.

Реакция жылдамдығының температураға қатысты өсуі, бір жағынан, динитрил мен сутектің белсенді молекулаларының мөлшеріне байланысты болуы мүмкін болса, екінші жағынан, реакция өнімдерінің десорбциялану жылдамдығының артуымен де байланысты. Аррениус теңдігімен есептелінген байқалмалы белсендіру энергиясы 313-333 К аралығында 43,20 кДж/моль болса, ал 333-353 К аралығында 35,15 кДж/моль-ға тең, яғни реакция сутек пен қанықпаған қосылыстың белсендірілуімен шектелінеді (2-кесте) [3, 21].

Аррениус теңдігімен есептелінген байқалмалы белсендіру энергиясының шамалары мынаны айтады: жоғары температурада аммиакты-спиртті ерітіндіде реакциясының жылдамдығы негізінен катализатор бетіндегі сутек молекуласының белсендірілуімен шектелінсе, аммиакталған суда реакцияның шектеліну сатысы – сутек пен қанықпаған қосылысты белсендіру [3, 19].

Әдебиеттерден [1-8, 14-16] белгілі, динитрилдерді гидрлеуде, мононитрилдердегі сияқты, катализатор бетінде өнетін бірінші аралық қосылыс альдимин болады:



Динитрилдерді гидрлеуде нитрилдік топтар бір мезгілде қанықтанбайтындығы себепті реакция барысында алғашқы өнім аминонитрил ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CN}$ ) түзіледі және де аминонитрилдер диаминдерге қарағанда тым жұмсақтау жағдайларда алынады [1-3, 5, 8, 14-16]. Аминонитрилдерді сәйкес динитрилдерден синтездеуде тым талғамды катализаторлар алюминий тотықтарындағы немесе белсендірілген көмірдегі палладий, платина және магний тотығына қондырылған родий болып табылады [14, 23]. Көрсетілген катализаторлардың аминонитрилді түзу талғамдылығы 94 – 97 %. Бұл катализаторларда динитрилдің нитрилдік топтарының тек біреуі гидрленіп болғаннан кейін сутектің жұтылуы өздігінен тоқтайды, яғни, аминонитрил ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CN}$ ) түзіліп болысымен. Олай болса, нитрилдік топтар кезекті қанықтандырылады.

Сонымен, нитрилдердің катализдік гидрлену үдерісі нитрил мен сутектің адсорбцияланған күйінде ғана жүзеге асатын болғандықтан [2-4], катализатор бетінде нитрилдер біртіндеп иминге, альдиминге және біріншілік аминге өтеді [3, 22], динитрилдердің гидрленуі аралық өнім аминонитрил түзе жүреді [1-5, 8, 14-16, 23].

Нитрилдерді, динитрилдерді гидрлеп, олардың сәйкес аминдерін катализдік синтездеу жұмыстары жарияланған әдебиеттерді сараптау және біздің зерттеу жұмыстарымыз бойынша біріншілік аминдердің ең жоғары сандық шығымына катализаторды, еріткішті және эксперимент жағдайларын (сутек қысымы, температура, аммиак мөлшері, реакциялық қоспаны араластыру қарқындылығы және т.б.) таңдап сұрыптау арқылы жетуге болатындығын көреміз [1-8, 15, 16, 21].

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи химии. - 1964. - Т. 33. № 6. - С. 664-686.
- 2 Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе: дис. ... канд. хим. наук: 02.035. – Алма-Ата: ИХН, 1962. - 155 с.
- 3 Әбілдин Т.С. Алифатты және ароматты аминдерді сутек қысымында катализдік синтездеу: хим. ғыл-ның док-ры ... дисс.: 02.00.15 – Алматы: ҚазҰУ, 2010. - 239 с.
- 4 Абильтин Т.С., Куселов А.К., Жубанов К.А. О некоторых закономерностях реакции гидрирования нитрилов под давлением водорода // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим. - 2002. - №2. - С. 43-63.
- 5 Щеглов Н.И., Сокольский Д.В., Андреева А.А., Куйдина В.П., Ельчищев П.Н. Получение диаминов и полиаминов каталитическим восстановлением циан-групп // Катализаторы жидкофазной гидрогенизации: сб. науч. тр. / Ин-т хим. наук АН КазССР. – Алма-Ата: Наука, 1966. - Т.14. - С. 167-191.
- 6 Суднеко В.В. Каталитическое гидрирование некоторых алифатических нитрилов: дисс. ...канд. хим. наук: 02.00.15. – Алма-Ата: ИОКЭ, 1985. - 22с.

- 7 Тютюнников Б.Н., Зеленая Ш.А., Басов А.С., Гуштин Н.В., Коновалов А.Я. Восстановление алифатических нитрилов в присутствии промотированных никелевых катализаторов // Химическая промышленность. - 1971. - №6. - С. 15-17.
- 8 Фрейдлин Л.Х., Баландин А.А., Сладкова Т.А. Получение п-ксилилендиамин каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты // Докл. АН СССР. - 1957. - Т. 112, № 5. - С.880-881.
- 9 Пушкарева Г.А., Фасман А.Б. Активность и селективность многокомпонентных никелевых катализаторов Ренея // Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII группы: сб. науч. тр./ Ин-т органического катализа и электрохимии-Алма-Ата: Наука, 1980.-Т.20.-С.34-43.
- 10 Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Голубкова Г.В., Козлова Л.В. Активность скелетных катализаторов из Ni-Al-Ti-сплавов, полученных пирометаллургическим и механохимическим сплавлением в процессах гидрирования // Кинетика и катализ.-1995.-Т.36.-№1.-С.117-120.
- 11 Швеце И.С. Исследование промотированных скелетных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования: - Автореф. дисс. ...канд. хим. наук.-Алма-Ата, 1973.-27 с.
- 12 Бижанов Ф.Б. Исследование процесса гидрирования на никелевых катализаторах под давлением. - Автореф. дисс. ...д-ра хим. наук. -Алма-Ата, 1977.- 51с.
- 13 Налибаев Т.Н. Структура и физико-химические свойства поверхности скелетных катализаторов никеля Ренея: дисс. ...д-ра хим. наук. – Алматы, 2004.-50 с.
- 14 Пат. (Англия) №814631.The Production of Cyano Benzylamines/Denis Cheselden Ouin-Complete Specification Published, 1959.
- 15 Абильдин Т.С. Каталитическое восстановление динитрила терефталевой кислоты // Промышленность Казахстана. - 2006. - №3(36). - С. 68-70.
- 16 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A., Abildin T.S., Bizhanova N.B. p-Xylylenediamine and Its New Polyimides // Eurasian Chem. Tech. Journal/ al-Farabi Kazakh National University. - 2004. - Vol.6, №1. - P.45-50.
- 17 Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. - М.:Химия, 1978.- 200 с.
- 18 Райт П.,Камминг А. Полиуретановые эластамеры. – Л.: Химия, 1973. - 304 с.
- 19 Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата:Наука, 1979. - 360 с.
- 20 Мурзин Д.Ю., Кулькова Н.В. Кинетика и механизм жидкофазного гидрирования // Кинетика и катализ. - 1995. - Т.36. - №1. - С. 70-76.
- 21 Патент 12730 Республики Казахстан, МПК<sup>7</sup>C07C209/36, C07C211/51. Способ получения п-ксилилендиамин / Абильдин Т.С, Бижанова Н.Б., Жубанов К.А. - Опубл. 15.02.2006; Бюл. №2.
- 22 Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. – Алма-Ата: Наука, 1984. - 352 с.
- 23 Mares F., Galle J.E., Diamond D.E., Regina F.J. Preparation and characterization of a novel catalyst for the hydrogenation of dinitriles to aminonitriles // J. Catal. -1988. - Vol. 112, №1. - P.145-156.

## REFERENCES

- 1 Frejdlin L.H., Sladkova T.A. Kataliticheskoe vosstanovlenie dinitrilov // Uspehi himii. - 1964. - Т. 33, № 6. - S. 664-686.
- 2 Bizhanov F.B. Gidrirovanie ftalonitrirov na skeletnom kobalt'ovom katalizatore: dis. ... kand. him. nauk: 02.035. – Alma-Ata: IHN, 1962. - 155 s.
- 3 Әбильдин Т.С. Аليفатты және ароматты аминдерді сутек қысымында каталитикалық синтездеу: хим. ғыл-ның док-ры ... diss.: 02.00.15 – Алматы: ҚазҰУ, 2010. - 239 с.
- 4 Abil'din T.S., Kusepov A.K., Zhubanov K.A. O nekotoryh zakonmernostjakh reakcii gidrirovaniya nitrilov pod davleniem vodoroda. // Izv. MON RK, NAN RK. Ser. him. - 2002. -№2. - S. 43-63.
- 5 Shheglov N.I., Sokol'skij D.V., Andreeva A.A., Kujdina V.P., El'chishhev P.N. Poluchenie diaminov i poliaminov kataliticheskim vosstanovleniem cian-grupp // Katalizatory zhidkofaznoj gidrogenizacii: sb. nauch. tr. / In-t him. nauk AN KazSSR. – Alma-Ata: Nauka, 1966. - Т.14. - S. 167-191.
- 6 Sudneko V.V. Kataliticheskoe gidrirovanie nekotoryh alifaticeskix nitrilov: diss. ...kand. him. nauk: 02.00.15. – Alma-Ata: IOKJe, 1985. - 22s.
- 7 Тютюнников Б.Н., Зеленая Ш.А., Басов А.С., Гуштин Н.В., Коновалов А.Я. Восстановление алифатических нитрилов в присутствии промотированных никелевых катализаторов // Химическая промышленность.- 1971. - №6. - С. 15-17.
- 8 Frejdlin L.H., Balandin A.A., Sladkova T.A. Poluchenie n-ksililendiamina kataliticheskim vosstanovleniem dinitrila tereftalevoj kisloty // Dokl. AN SSSR. - 1957. - Т. 112, № 5. - S.880-881.
- 9 Pushkareva G.A., Fasman A.B. Aktivnost' i selektivnost' mnogokomponentnyh nikel'evykh katalizatorov Reneja.// Kataliticheskie i adsorbcionnye svojstva metallov VIII grupy: sb. nauch. tr./ in-t organicheskogo kataliza i jelektrohimii-Alma-Ata: Nauka, 1980.-Т.20.-С.34-43.
- 10 Gostikin V.P., Nishhenkova L.G., Golubkova G.V., Kozlova L.V. Aktivnost' skeletnyh katalizatorov iz Ni-Al-Ti-splavov, poluchennyh pirometallurgicheskim i mehanohimicheskim splavlenniem, v processah gidrirovaniya.// Kinetika i kataliz.-1995.-Т.36.-№1.-С.117-120.
- 11 Shvec I.S. Issledovanie promotirovannyh skeletnyh nikel'evykh katalizatorov v reakcijah gidrirovaniya. - Avtoref. diss. ...kand. him. nauk.-Алма-Ата, 1973.-27 s.
- 12 Bizhanov F.B. Issledovanie processa gidrirovaniya na nikel'evykh katalizatorah pod davleniem. - Avtoref. diss. ...d-ра хим. наук. -Алма-Ата, 1977.- 51s.
- 13 Nalibaev T.N. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva poverhnosti skeletnyh katalizatorov nikelja Reneja: diss. ...d-ра хим. наук. – Алматы, 2004.-50 с.
- 14 Pat. (Англия) №814631.The Production of Cyano Benzylamines/Denis Cheselden Ouin-Complete Specification Published, 1959.

- 15 Abil'din T.S. Kataliticheskoe vosstanovlenie dinitrila tereftalevoj kisloty // Promyshlennost' Kazahstana. - 2006. - №3(36). - S. 68-70.
- 16 Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Zhubanov K.A., Abildin T.S., Bizhanova N.B. p-Xylylenediamine and Its New Polyimides // Eurasian Chem. Tech. Journal/ al-Farabi Kazakh National University. - 2004. - Vol.6, №1. - R.45-50.
- 17 Suvorov B.V., Bukejhanov N.R. Okislitel'nye reakcii v organicheskom sinteze. - M.:Himija, 1978.- 200 s.
- 18 Rajt P.,Kamming A. Poliuretanovyje elastamery. - L.: Himija, 1973. - 304 s.
- 19 Sokol'skij D.V. Gidrirovanie v rastvorah. - Alma-Ata:Nauka, 1979. - 360 s.
- 20 Murzin D.Ju., Kul'kova N.V. Kinetika i mehanizm zhidkofaznogo gidrirovaniya // Kinetika i kataliz. - 1995. - T.36. - №1. - S. 70-76.
- 21 Patent 12730 Respubliki Kazahstan, MPK7S07S209/36, S07S211/51. Sposob poluchenija n-kasilendiamina / Abil'din T.S, Bizhanova N.B., Zhubanov K.A. - Opubl. 15.02.2006; Bjul. №2.
- 22 Dorfman Ja.A. Katalizatory i mehanizmy gidrirovaniya i okisleniya. - Alma-Ata: Nauka, 1984. - 352 s.
- 23 Mares F., Galle J.E., Diamond D.E., Regina F.J. Rreraration and characterization of a novel catalyst for the hydrogenation of dinitriles to aminonitriles // J. Catal. - 1988. - Vol. 112, №1. - P.145-156.

### Резюме

*T.S. Абильдин*

(Казакский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы;  
Научно-исследовательский институт химических технологий и материалов, г. Алматы)

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА, РАСТВОРИТЕЛЯ, ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛА

При изучении кинетики гидрирования терефталонитрила в спирте под давлениях водорода на Ni-Nb (5 % Nb) катализаторе установлено, что активность этого катализатора в 1,5-2,0 раза выше, чем Ni-Ti (3 % Ti) и в 3-5 раза выше активности Ni-Ренея (Ni-ск.). Установлено, что оптимальное давление и максимальный выход первичных аминов зависит от природы катализатора, растворителя, температуры и pH среды (концентрации NH<sub>3</sub>). Показано, что исследованные растворители по уменьшению скорости гидрирования терефталонитрила на Ni-Nb (5 % Nb) при 4,0 МПа и 333 К располагаются в следующий ряд: CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + NH<sub>3</sub> > C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + NH<sub>3</sub> > C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + NH<sub>3</sub> > 25% NH<sub>4</sub>OH. По выходу п-ксилилендиамин (п-КДА) последовательность расположения растворителей сохраняется. В спирте при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 (г/г) выход п-КДА составляет на Ni-ск. 73-75 %, на Ni-Ti, Ni-Nb катализаторах 90-92 и 97- 98 %, соответственно. Показана возможность замены алифатических спиртов (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), водным раствором аммиака с выходом п-КДА ~80 %.

**Ключевые слова:** нитрилы, амины, катализаторы, синтез, полимер, гидрирование.

### Summary

*T.S. Abildin*

(Al-Farabi Kazakh national university, Almaty)  
второй инмтиту на англ

### STUDYING OF INFLUENCE OF CATALYST NATURE, SOLVENT, HYDROGEN PRESSURE AND TEMPERATURE BY HYDROGENATION OF TEREPHTALONITRILE

The kinetics of hydrogenation of terephthalonitrile in alcohol under the pressure of hydrogen on Ni-Nb (5% Nb) catalyst was systematically studied for the first time. The activity of Ni-Nb (5 % Nb) catalyst is stated to be 1,5-2,0 times higher than that of Ni-Ti (3 % Ti) catalyst and to be 3-6 times higher than that of Ni-Rene (Ni-sk.). It is stated that optimum pressure and maximum yield of primary amines depend on the nature of catalyst, solvent, temperature and pH of the medium (concentration of NH<sub>3</sub>). It has been shown for the first time that the studied solvents are arranged by the decrease in hydrogenation rate of terephthalonitrile at 4,0 MPa and 333 K in the following series: CH<sub>3</sub>OH + NH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + NH<sub>3</sub> > C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH + NH<sub>3</sub> > C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH + NH<sub>3</sub> > 25% NH<sub>4</sub>OH. By the yield of p-xylylenediamine (p-XDA), the sequence in the arrangement of solvents is the same. In alcohol, at the ratio nitril:ammonia=1:3(g/g), the yield of p-XDA on Ni-sk. catalyst make up 73-75 % and on Ni-Ti, Ni-Nb catalysts – 90-92 and 97-98%, respectively. The possibility to substitute aliphatic alcohols (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) for an aqueous solution of ammonium with the yield of p-XDA ~80% has been shown.

**Keywords:** nitril, amini, catalysts, synthesis, polymer, hydrogenation.

*Поступила 26.04.2013 г.*

УДК 661.2

Г.З. ТУРЕБЕКОВА, А.А. САПАРОВА, Н.О. ДЖАКИПБЕКОВА,  
Г.Ш. ЕРКЕБАЕВА, Г.Ж. ПУСУРМАНОВА, Н.Е. ТАСАНБАЕВА

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова, г. Шымкент)

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ, ПОВЫШАЮЩИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

### Аннотация

В данной статье приведены результаты исследований по определению оптимальных условий очистки сточных вод горнорудного производства и химического производства резин в присутствии полиэлектролитов, как известных, так и разработанных нами впервые. Полимерные реагенты являются эффективными флокулянтами для очистки промышленных стоков. Исследование флокулирующей способности высокомолекулярных поверхностно-активных веществ было проведено при действии их на промышленные стоки свинцового и фосфорного производства. Были использованы промышленные стоки большого плавильного и сернокислотного цехов свинцового производства.

**Ключевые слова:** сточные воды, промышленные стоки, полимерные реагенты, поверхностно-активные вещества, флокулянты, эпоксицилтановые смолы, полиэлектролиты.

**Кілт сөздер:** акаба сулар, өнеркәсіптік суағарлар, полимерлік реагенттер, беттік-белсенді заттар, флокулянттар, эпоксицилтанды шайырлар, полиэлектролиттер.

**Keywords:** sewage, industrial drains, polymeric reagents, surface-active substances, flokukyanti, apoksiksilitanov pitches, polyelectrolits.

Охрана и рациональное использование природных и промышленных сточных вод является одной из самых актуальных проблем современной экологии. В настоящее время число веществ, загрязняющих природные и отработанные промышленные воды, исчисляется десятками тысяч, тогда как методы удаления их из воды разработаны только для нескольких соединений/1/.

В связи с этим в данной статье приведены результаты исследований по определению оптимальных условий очистки сточных вод горнорудного производства и химического производства резин в присутствии полиэлектролитов как известных (Санфлоркс, КО-1), так и разработанных нами впервые.

Создание полимерных реагентов от синтеза их в лабораторных условиях до освоения их выпуска промышленностью – процесс относительно длительный и дорогой. Поэтому наиболее перспективным и оправданным является расширение ассортимента полимерных реагентов за счет модификации известных базовых образцов. Более детальное и глубокое изучение их позволит расширить сферу применения малотоксичных полимерных реагентов традиционно применяемым /2/. В качестве базовых реагентов были использованы известные ранее полимеры серии «К», гидролизованные отходы волокна «Нитрон». Модификацию полимеров проводили с добавлением эпоксицилтановых смол и сложных эфиров, в качестве основных компонентов полимерных реагентов были использованы отходы волокна «Нитрон», гидроокись натрия и минеральные соли. Полимерные реагенты условно обозначили МЭПАН, ДЭПАН, ТЭПАН.

Полимерные реагенты являются эффективными флокулянтами для очистки промышленных стоков. Исследование флокулирующей способности высокомолекулярных поверхностно-активных веществ было проведено при действии их на промышленные стоки свинцового и фосфорного производства. Были использованы промышленные стоки большого плавильного и сернокислотного цехов свинцового производства.

Кроме того, было изучено влияние полиэлектролитов полиакриламида (ПАА) и КО-3 на процесс очистки стоков, в комплексе с электрохимическим методом. Полученные результаты приведены в таблице 2, где видно, что использование ПАА, обладающего амфолитными свойствами, позволяет осадить из раствора, как катионы, так и анионы. Причем содержание ионов уменьшается в несколько раз. Обнаруженное улучшение флокулирующего действия

полиэлектролитов ПАА и КО-3 на процесс очистки стоков, можно объяснить образованием между частицами сложных мостиков типс «частица – макрион – многозарядный противоион – макроион – частица». Такие мостики формируются вследствие химического взаимодействия ионов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.) с функциональными группами адсорбированного на частицах полиэлектролита. Образованные за счет мостиков крупные агрегаты быстро оседают под действием силы тяжести, захватывая мелкие частицы, что хорошо очищает стоки. Изучено осветление сточных вод свинцового производства (стоки большого плавильного и сернокислотного цехов). Установлено, что оседание взвешенных частиц происходит неравномерно: вначале оседают крупные, затем более мелкие частицы. Ход процесса характеризуется (оседание частиц или прозрачности воды) продолжительностью отстаивания. Причиной увеличения прозрачности воды является образование в присутствии реагентов более крупных хлопьев, которые под действием силы тяжести быстрее оседают.

Далее проводили очистку стоков фосфорного производства и использовали образцы слива гидроциклона. Исследование осуществляли по известной методике: в цилиндрах на 1000 мл помещали суспензию (содержание твердой фазы 15%), включая растворы реагентов, доводили до метки и перемешивали при помощи мешалки до однородной массы. Одновременно с окончанием перемешивания включался секундомер и фиксировалась высота осветленного слоя через определенные промежутки времени. Затем строился график зависимости высоты осветленного слоя (Н, мм) от времени (сек) и по тангенсу угла наклона определялась скорость осаждения суспензии. Данные эксперимента (таблица 3) показывают, что наиболее эффективное влияние на скорость осаждения оказывают полимеры ВГПЭ -2

Анализ полученных данных показывает, что использование полимеров в качестве флокулянтов повысило степень очистки по сравнению с применяемым на заводах известным методом. Исследование осуществляли по известной методике: в цилиндрах на 1000 мл помещали суспензию (содержание твердой фазы 10%), включая растворы реагентов, доводили до метки и перемешивали при помощи мешалки до однородной массы. Одновременно с окончанием перемешивания включался секундомер и фиксировалась высота осветленного слоя через определенные промежутки времени. Затем строился график зависимости высоты осветленного слоя (Н, мм) от времени (сек) и по тангенсу угла наклона определялась скорость осаждения суспензии. Данные эксперимента (таблица 1) показывают, что наиболее эффективное влияние на скорость осаждения оказывают полимеры Санфлоркс, МЭПАН, ДЭПАН, ТЭПАН.

Водорастворимые полимеры повышают скорость осаждения с 10,17 до 31,25; 30,25; 27 – соответственно. Основные загрязнители слива гидроциклона – частицы горной руды.

С помощью седиментометра Фигуровского наблюдали за кинетикой оседания суспензии. Суспензию готовили путем разбавления исходных стоков дистиллированной водой, добавляя различные концентрации коагулянта. После введения коагулянта систему перемешивали и наблюдали за ее осаждением в течение времени (30мин), достаточного для установления равновесия. Затем отбирали пипеткой 10 мл отстоя и определяли его оптическую плотность на приборе ФЭК -56. Отмечено, что седиментация возрастает с увеличением концентрации ТЭПАН, увеличивается почти в 3 раза по сравнению и исходным размером частиц в суспензии.

Таблица 1 – Зависимость скорости осаждения 10% суспензии руды Каратауского месторождения от концентрации полимеров

Полимер Концентрация	МЭПАН	ДЭПАН	ТЭПАН	Санфлоркс
5 г/г	23,75	24,7	23,5	46
10 г/г	26,7	25,3	25,52,	46,1
25 г/г	26,7	29,7	-	-
50г/г	34,5	27,2	36,15	52

Размер частиц при близкой к оптимальной дозе ТЭПАН (4г/л) увеличивается в 3 раза по сравнению с исходным размером частиц суспензии. С повышением концентрации полимера (выше оптимальной) размер частиц суспензии почти не меняется, а оптическая плотность (Д) отстоя

повышается, видимо, за счет остаточного количества ТЭПАН. Большие концентрации флокулянта ухудшают флокуляцию. Это происходит потому, что избыточное количество полимера обволакивает частицы дисперсной фазы, образуя слой, препятствующий коагуляции.

Несколько другое объяснение этому явлению дается в работах Габриеловой Л.: в избытке полимера образуется сплошная сетка ассоциированных молекул полимера, которая удерживает в неподвижном состоянии взвешенные частицы, мешая образованию крупных агрегатов.

В качестве низкомолекулярного коагулянта использован сульфат железа. Изучено его влияние на кинетику осаждения слива и оптическую плотность. Сульфат железа существенного влияния на кинетику осаждения суспензии не оказывает тогда, как мутность ее значительно снижается. Наилучшее осветление наблюдается при дозе сульфата железа 42 г/л. Повышение количества низкомолекулярного коагулянта несколько ухудшает эффект.

При оптимальной концентрации сульфата железа двойной электрический слой частиц дисперсной фазы под влиянием противоположно заряженных ионов коагулянта сжимается. Это сопровождается снижением потенциала и, соответственно, коагуляцией дисперсных частиц. С увеличением концентрации низкомолекулярного коагулянта, возможно, происходит перезарядка твердых частиц суспензии и некоторое повышение их агрегативной устойчивости. В связи с этим мутность суспензии несколько увеличивается.

Таким образом, присутствие низкомолекулярного коагулянта вызывает сжатие двойного электрического слоя частиц дисперсной фазы и перевод этих мелких частиц в агрегативное нестойчивое состояние. Роль полимерного электролита сводится к сшиванию потерявших устойчивость мелких частиц в крупные тяжелые агрегаты с высокой скоростью седиментации, следовательно, применение полимерных реагентов позволяет повысить степень очистки стоков свинцового и фосфорного производства и увеличить экологическую эффективность технологического процесса

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Никулин С.С. и др. Отходы и побочные продукты нефтехимического производства – сырье для органического синтеза.–М., Химия, 1989.–237 с.

2 Исхакова К.М., Бейсенбаев О.К. Исследование механизма адсорбции полиэлектролитов в процессе структурообразования глинистых суспензий.–Киев: Наукова Думка, 2007.–С.87-88.

#### REFERENCES

1 Nikulin S.S. i dr. Othody i pobochnye produkty neftehimicheskogo proizvodstva – syr'e dlja organicheskogo sinteza.–M., Himija, 1989.–237 s.

2 Ishakova K.M., Bejsenbaev O.K. Issledovanie mehanizma adsorbicii poijelektrolitov v processe strukturoobrazovanija glinistyh suspenzij.–Kiev: Naukova Dumka, 2007.–S.87-88.

#### Резюме

*Г.З. Төребекова, А.А. Сапарова, Н.О. Жақытбекова,  
Г.Ш. Еркебаева, Г.Ж. Пұсырманова, Н.Е. Тасанбаева*

(М. О. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ.)

#### ХИМИЯЛЫҚ ӨНДІРІСТЕ АҚАБА СУЛАРДЫ ТАЗАЛАУ ТИІМДІЛІГІН ЖОҒАРЫЛАТАТЫН ПОЛИМЕРЛІК РЕАГЕНТТЕРДІҢ МОДИФИКАЦИЯСЫ

Бұл мақалада бұрыннан белгілі, сондай-ақ біз алғаш рет зерттеп шығарған полиэлектролиттердің қатысуымен тау-кен өндірісі және резеңкенің химиялық өндірісіндегі сулардың тазалаудың онтайлы жағдайларын анықтау зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Полимерлік реагенттер өнеркәсіптік суағарларды тазалау үшін тиімді флокулянттар болып табылады. Жоғары молекулалық беттік-белсенді заттардың флокулирлеу қабілеттілігі олардың қорғасын және фосфор өндірісіндегі өнеркәсіптік суағарларына әсері жағдайында тексерілді. Қорғасын өндірісіндегі үлкен балқыту және күкіртқышқыл цехтарының өнеркәсіптік суағарларына пайдаланылды.

**Кілт сөздер:** ақаба сулар, өнеркәсіптік суағарлар, полимерлік реагенттер, беттік-белсенді заттар, флокулянттар, эпоксисилитанды шайырлар, полиэлектролиттер.



### Summary

*G.Z. Turebekova, A.A. Saparova, N.O. Dzhakipbekova,  
G.SH. Erkebayev, G.ZH. Pusurmanova, N.E. Tasanbayeva*

(The south Kazakhstan state university named after of M. Auezov, Shymkent)

#### MODIFICATION OF POLYMERIC REAGENTS RAISING EFFICIENCY OF SEWAGE TREATMENT OF CHEMICAL PRODUCTIONS

Results of researches on definition of optimum conditions of sewage treatment of mining production and chemical production of rubbers are given in this article in the presence of polyelectrolytes, both known, and developed by us for the first time. Polymeric reagents are effective флокулянтами for cleaning of industrial drains. Research of flocculating ability of high-molecular surface-active substances was conducted at their action on industrial drains of lead and phosphoric production. Industrial drains of big melting and vitriolic shops of lead production were used.

**Keywords:** sewage, industrial drains, polymeric reagents, surface-active substances, flokukyanti, apoksiksilitanov pitches, polyelectrolits.

*Поступила 24.05.2013 г.*

ӘОЖ 541.(64+127):547.952

Ж.Б. ДОСЫМОВА, Б.Н. БУРИСОВА, Е.Ж. МЕНДІЛІАЗИЕВ

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, биология кафедрасы, Алматы қ.)

## АКРИЛАМИД ПЕН МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗІ

### Аннотация

Радикалды полимерлену әдісімен акриламид пен метилметакрилат сополимері алынып, оның кейбір қасиеттері анықталды.

**Кілт сөздер:** полимер, акриламид, метилметакрилат, радикалды сополимерлену.

**Ключевые слова:** полимеры, акриламид, метилметакрилат, радикальная сополимеризация.

**Keywords:** Polymers, akrilamid, metilmetakrilat, radical copolymerization.

Кіші молекулалы қосылыстар функционал топтарын пайдаланып, олардың негізінде, полимерлену поликонденсациялау және белгілі полимерлі заттарды химиялық әдістермен өңдеу арқылы бүгінгі күні көптеген полимерлі заттар алынды.

Полимерлердің қасиеттері (химиялық, физикалық, физикf-механикалық) олардың тізбектерінің сызықты, тармақты және тігулі болуына, буындарындағы атомдар немесе атомдық топтардың табиғатына, кеңістіктегі орналасуына, өзара әрекеттесуіне байланысты екенді көптеген ғылыми еңбектердің негізі болды [1-2].

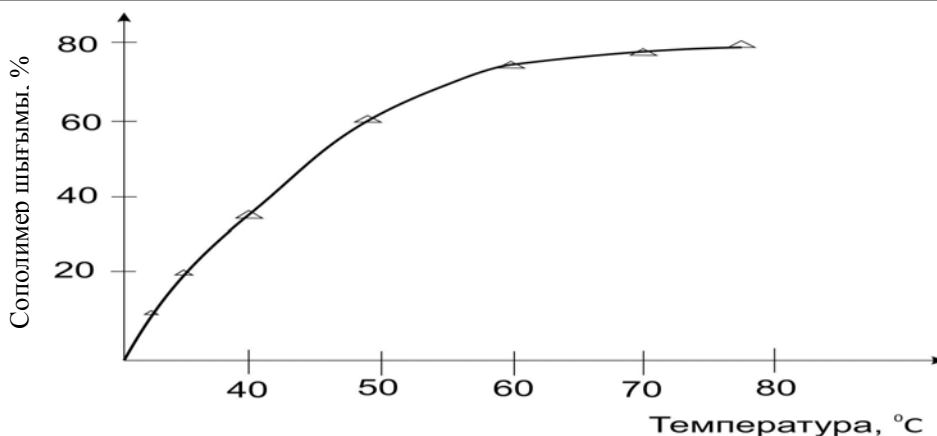
Бүгінгі таңда, осы салада істеліп жатқан ғылыми жұмыстар көп. Соңғы жылдары ғылымның және техниканың даму сатысы өз алдына жаңа полимерлік материалдарды жасауды алдына мақсат етіп қойды және жоғары молекулалық қосылыстар негізіндегі полимерлік материалдарға, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге деген қызығушылық арта түсті. Полимерлер химиясы, физика, медицина, биология, биотехнологияның кіріккен жерінде жаңа болашақты бағыт – зияткерлік материалдар дизайны мен зерттелуі туындап, өте тез қарқынмен дамуда. Қазіргі таңда полимерлік материалдар биотехнологияда, жұмыс техникаларында және көптеген салаларда қолданылады [3-4].

Осыған орай мақала мақсаты акриламид (АА) пен метилметакрилат (ММА) мономерлер негізінде сызықты құрылымды полимерлердің химиялық синтез заңдылықтарымен алынған сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Мономерлердің сополимерлену әдісін қолданумен жаңа жылуға сезімтал сополимерлерді синтездеу жүргізілді.

Акриламид пен метилметакрилат радикалды сополимерленуін алынған сополимерлердің әртүрлі мөлдік қатынасында этил спирті мен су ерітіндісінде өткізілді. Мономерлер активтілігін білу мақсаты үшін сополимерлену дәрежесі 10%-дан аспаған жағдайда зерттелді. Өйткені бұл кезде жүйеде қосымша реакциялар жүрмей, үдеріс тек полимерленуге немесе сополимерленуге бағытталады. Реакция нәтижесінде түзілген сополимер этанолда ерітіліп, ацетонда тұнбаландырып, осы операцияны бірнеше мәрте қайталау нәтижесінде, сополимерленуге түспей қалған мономерлерден және инициатордан ажыратылып, кептірілді.

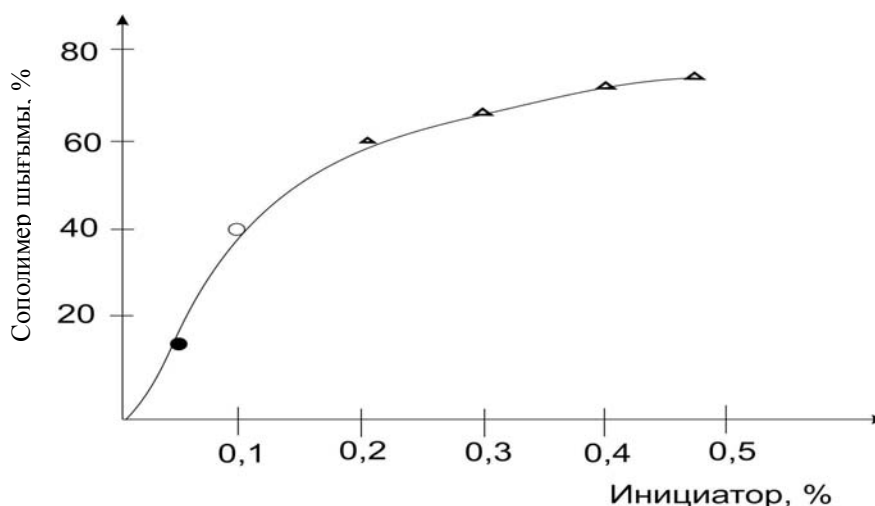
Түзілген сополимер құрамын FTIR Mattson Satellite 3000 (АҚШ) ИҚ- спектрометрінде 3500–3000 см<sup>-1</sup> аралығында зерттелді, бұл акриламид буынындағы NH тобына сәйкес келеді.

Сополимер шығымына жүйе температурасының және инициатор мөлшерінің әсері зерттелді. Одан мономерлердің сополимерленуін 40-55<sup>0</sup>С температура аралығында өткізу керектігі дәлелденді. Бұл жағдай жүйеде, осы температура аралығында барлық инициаторлар бос радикалға ыдырап тізбекті бастап кететінін, соның арқасында сополимер өнім шығымы тез арада максималды шамасына жететінін төмендегі суреттен көруге болады.



1-сурет – Жүйе температурасының сополимер шығымына әсері.  
Алынған сополимер мөлшері 50:50 моль% инициатор 0,2% t=3 сағат

Сополимер өнім шығымына инициатор әсерінен олардың шамасының 0,2 мен 0,5% жеткілікті екендігін төмендегі суреттен көруге болады.



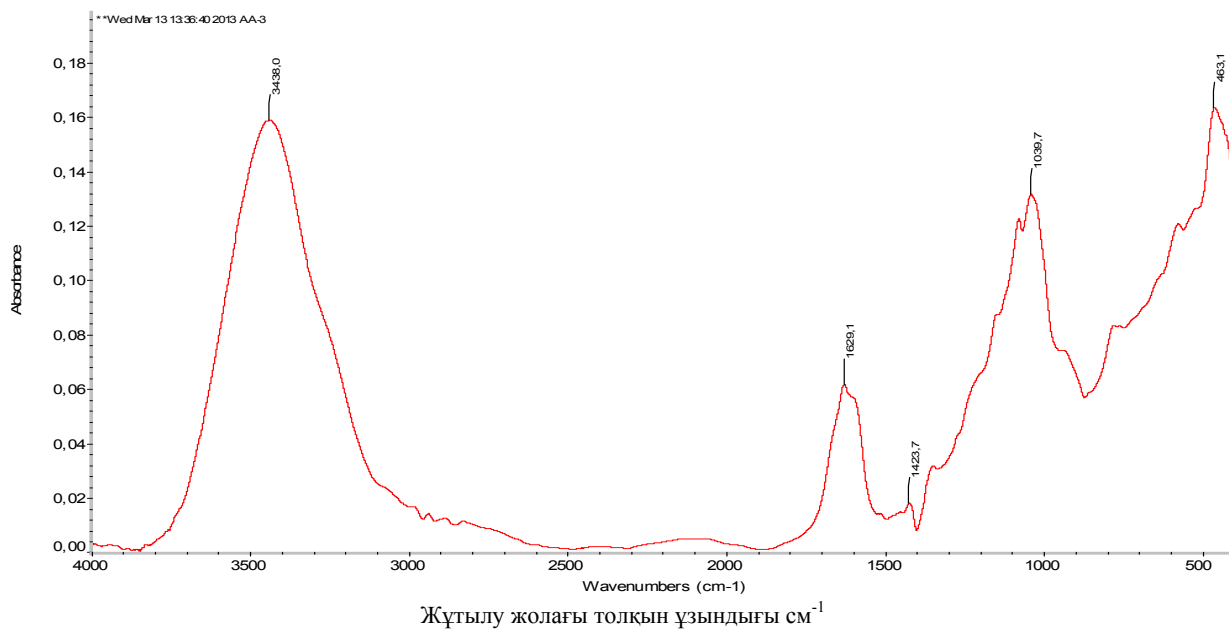
2-сурет – Инициатор мөлшерінің сополимер шығымына (%) әсері, уақыт 3 сағат, 40-55°C

Әртүрлі мөлдік қатынаста алынған сополимерлердің молекулалық салмақтар шамасы бір аралықта жататыны, оның мөлшері өте аз сандықта өзгеретіні келесі кестеден байқалды.

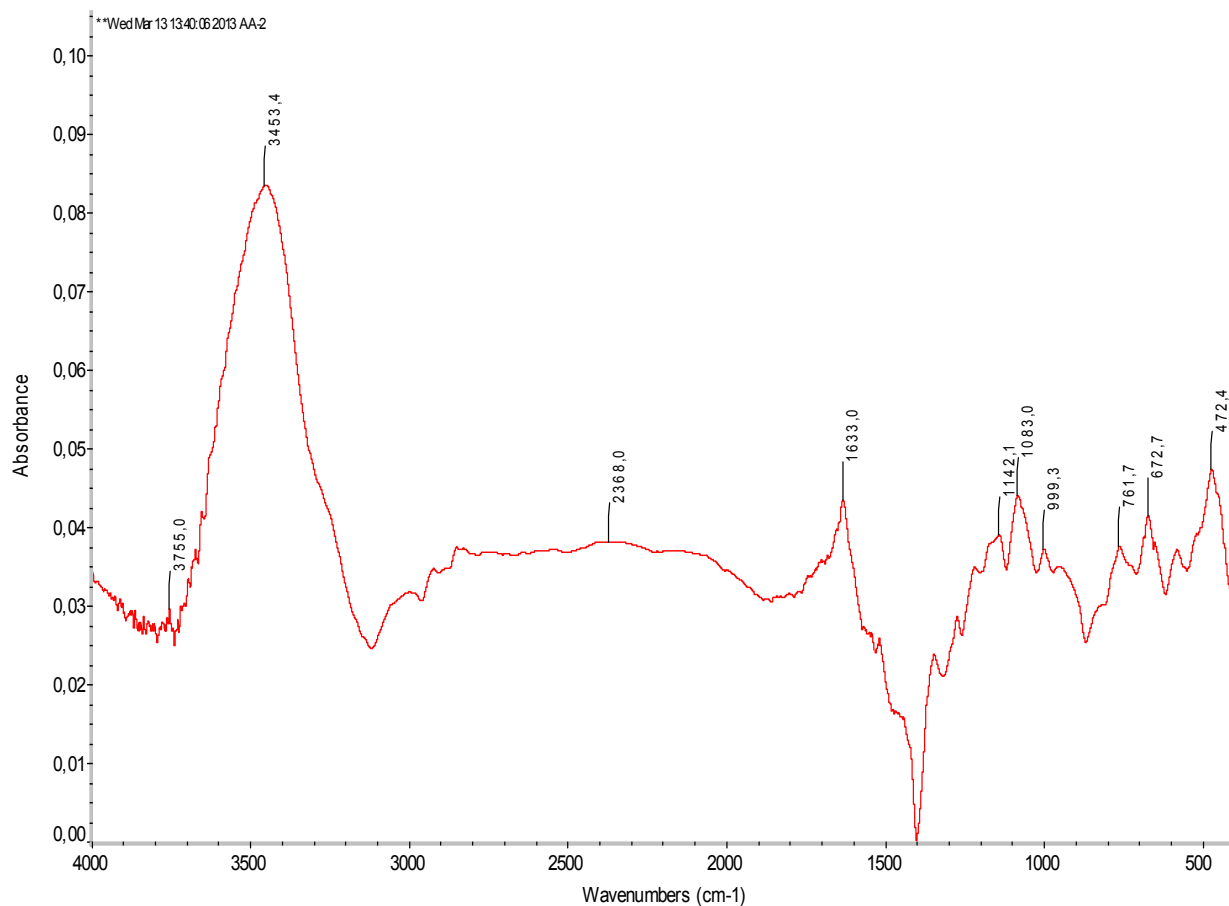
Кесте – Сополимер құрамы мен молекулалық салмағының шамасы

Сополимерленуге алынған [AA]:[MMA] мольдік % мөлшері	Сополимерлердегі [AA]:[MMA] мөлдік мөлшері	Молекулалық салмағы $\times 10^6$
70.0:30.0	71,7:28,3	3,08
60.0:40.0	60,8:39,2	3,30
50.0:50.0	50,2:49,8	3,50

AA-MMA сополимерлерінің ИҚ спектр үлгілері KBr таблеткасы түрінде жазылған, сонымен қатар, толық емес ішкі шағылысудың жұрнақтарын қолдануымен FTIR Mattson Satellite 3000 (АҚШ) ИҚ- спектрометрінде түсірген. Қатты үлгіні 0,002 г массасында ұнтақтап, 0,2 г KBr ұнтағымен араластырған. Алынған қоспаны таблетка түрінде нығыздалған. Монодисперсті ұнтақтауға келмейтін үлгілерді қабықша түрінде зерттеген.



3-сурет – AA:MMA [60:40] моль% ИҚ спектрі



4-сурет – AA:MMA [50:50] моль% ИҚ спектрі

ИҚ-спектріндегі 1700–1790 см<sup>-1</sup> аралығындағы толқын жиіліктері сополимер құрылымындағы карбонил топтарының валенттілік қозғалыстарына тән. Ал 3500-3000 см<sup>-1</sup> аралығында NH тобы, ал 50:50 мөлдік қатынаста 2500–2000 см<sup>-1</sup> аралығында -C≡N тобынын бар екенін көруімізге болады.

Қорыта айтқанда, АА пен ММА сополимерлері инфрақызыл спектрлері белгілі, стандартты функционал топтардың спектрмен салыстыру арқылы анықталды.

Сополимер құрамы мен молекулалық салмағының шамасы зерттелінді.

#### REFERENCES

- 1 Chilkoti A., Dreher M.R., Meyer D.E., Raucher D. Targeted drug delivery by thermally responsive polymers //Adv. Drug. Deliv. Rev. – 2002. – V. 54. – P. 613-630.
- 2 Eeckman F., Mo's A.J., Amighi K. Evaluation of a new controlled-drug delivery concept based on the use of thermoresponsive polymers //Int. J. Pharm. – 2002. – V. 241. – P. 113-125.
- 3 Galaev I.Yu., Mattiasson B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology //Enzyme and Microbial Technology –2003. –V. 15 – P. 354-366.
- 4 Kumakura M. Preparation of hydrophilic monodisperse microspheres by radiation precipitation polymerization and its characteristics //Eur. Polym. J. -2005. – V. 31. – 1095-1098.

#### Резюме

*Ж.Б. Досимова, Б.Н. Бурисова, Е.Ж. Менлигазиев*

(Казакский государственный женский педагогический университет, кафедра биологии, г. Алматы)

#### СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И МЕТИЛМЕТАРИЛАТА

В статье изучена радикальная сополимеризация АА с ММА и исследованы их некоторые свойства.

**Ключевые слова:** полимеры, акриламид, метилметакрилат, радикальная сополимеризация.

#### Summary

*Zh.B. Dosimova, B.N. Burisova, E.Zh. Menligaziev*

(Kazakh State Teacher Training University, chair of biology, Almaty)

#### SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE AND METILMETARILATA

The article studied the radical copolymerization of AA with MMA and investigated some of their properties.

**Keywords:** Polymers, akrilamid, metilmetakrilat, radical copolymerization.

*Поступила 03.04.2013 г.*

*Б.Қ.МАСАЛИМОВА*

(Ы.Алтынсарин атындағы Арқалық мемлекеттік педагогикалық институты, Арқалық к.)

## **ПОЛИОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ПРОПАН-БУТАННЫҢ ЭТИЛЕНГЕ ДЕЙІН ТОТЫҒА ДЕГИДРЛЕНУІ**

### **Аннотация**

Табиғи сазбалшыққа қондырылған полиоксидті катализаторларда пропан-бутанды қоспаның этиленге дейін тотыға дегидрлену үдерісі зерттелді. Үдеріске технологиялық параметрлердің әсері анықталды.

**Кілт сөздер:** пропан-бутанды қоспа, катализатор, этилен.

**Ключевые слова:** пропан-бутановая смесь, катализатор, этилен.

**Keywords:** propane-butane mixture, catalyst, ethylen

Табиғи және мұнай газдары – бағалылығы жағынан мұнаймен бәсекелесу мүмкіндігі бар ең маңызды шикізат көздері. Қазіргі мұнайхимиясы мен химиялық өндіріс – инвестициялық және индустриялық саясаттың негізгі басымдық бағыты болу керектігін Қазақстан үкіметі міндеттеп отыр. Бұл жағынан мұнайхимиясының болашақ даму бағытының бірі – көмірсутек газдарын өңдеу. Осыған байланысты Қазақстандағы өзекті мәселенің бірі – олефиндерді алу мақсатында пропан-бутанды қоспаны тиімді өңдеу болып табылады. Көпсатылы үдерістерге қарағанда, осы қосылыстарды алкандардан тікелей каталитикалық синтездеп алу ғылымдағы жаңа бағыт және экономикалық жағынан тиімді болып табылады.

Этилен – химиялық өндірістің негізгі шикізат. Nexant Inc. консалтингтік компанияның болжамы бойынша, алдағы 10 жыл көлемінде этиленге сұраныс жылына 100 млн тоннадан 160 млн тоннаға дейін артады. Ал полиэтиленге сұраныс жылына 60 млн тоннадан 100 млн тоннаға дейін өседі. Осыдан, этиленге орташа жылдық сұраныс 5–5,5% дейін өссе, Энергиялық ақпарат басқармасының ЕІА бақылауы бойынша мұнайға қажеттілік жылына 1,7% өсетіні сөзсіз [1].

Өндірілетін мұнай қорының азаюын және сапасының төмендеуін, мұнайды өңдеуге жұмсалатын шығынның көбеюін болдырмау үшін жеңіл көмірсутектерді жартылай тотықтыру арқылы органикалық синтез өнеркәсібіне қажетті өнім алуға бағыттау қажет. Қазақстанда мұнайдың ілеспе газдары мен табиғи газдың, табиғи минералдық шикізаттар қорларына өте бай. Солардың ішінен адсорбциялық және каталитикалық үдерістерге қолдануға қолайлы құрамдары әртүрлі және күрделі болып келетін әр аймақтарда көптеп кездесетін сазбалшықтарды атап айтуға болады.

Кейінгі жылдары мұнай химиясы өнеркәсіптерінде баламалы шикізаттар ретінде газ конденсаты, табиғи және мұнайдың ілеспе газдарынан тиімді өнімдер алу қолға алына бастады. Органикалық катализ саласының қазіргі кездегі басты міндеті – бірсатылы мақсатты өнім алу үшін қажетті жаңа заманның катализаторын құр. Себебі соңғы 40 жыл көлемінде этилен барлық өндірістердің негізгі шикізаты ретінде қолданылып келеді [2]. Қазақстандағы көмірсутектердің үлкен қорын ескере отырып, оларды тиімсіз пайдалану, қайта өңдеу өнеркәсіптерінің болмауы, көмірсутектерден этилен алу үдерістері мен катализатор құруды зерттеу жұмыстарын тереңдете дамыту теориялық және практикалық қызығушылықты тудыратыны анық [2-7]. Табиғи сазбалшыққа және оған қондырылған MoCrGa негізінде пропан-бутан қоспасын этиленге дейін тотыға дегидрлеу үдерісін белсенді, талғамды және жоғары тұрақтылықпен жүргізетін катализатор жасалды. Реакция жүргізу жағдайларын кең өзгерте отырып этилен алудың қолайлы жағына қарай үдеріс ағымын бағыттау жолы анықталды [5-6].

### **Тәжірибелік бөлім**

Пропан-бутанды қоспадан этилен алу үдерісі кварцтан жасалған түтікті реактормен камтамасыз етілген, атмосфералық қысымда ағынды қондырғыда тәжірибелер жүргізілді [6].

1-, 5-, 10%MoCrGa/ТАСБ катализаторлары [6] жұмыстағы әдіспен дайындалды. Тәжірибелер 573-873К аралығында, жанасу уақыты 0,24-12с, көлемдік жылдамдық  $300-15000\text{сағ}^{-1}$ , бастапқы реакциялық қоспа  $\text{C}_3\text{-C}_4$  14-80%,  $\text{O}_2$  4-18% аралықтарында өзгертіле отырып ағынды қондырғыда жүргізілді [6].

Бастапқы және реакциядан кейін шыққан газ фазасының және сұйық өнімдердің сандық, сапалық құрамы «Agilent Technologies 6890N» (АҚШ) мен ЛХМ-72 хроматографтарында жүргізілді [5-6]. Синтезделген катализаторлардың (электрондық микроскоп, рентгенфазалық талдау) физика-химиялық қасиеттері ОКЭИ ғылыми қызметкерлерімен (Комашко Л.В., Григорьева В.П.) бірігіп зерттелінді [5-6].

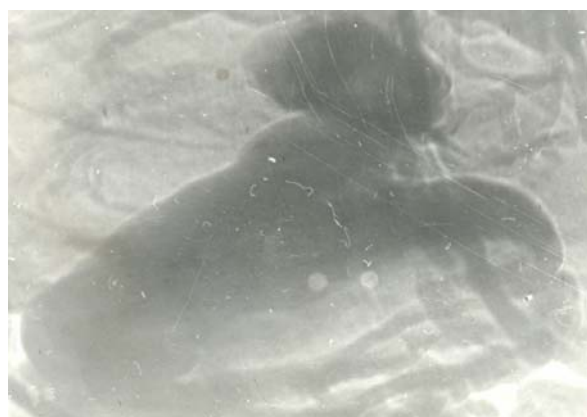
Тәжірибелер нәтижелерінде алынған хроматограммалар алдын ала калибрленіп алынған графиктер негізінде есептелді [6].

#### Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Пропан-бутанның қоспасының тотыға дегидрлену үдерісінде түзілетін этилен шығымына катализатор құрамы, температура, көлемдік жылдамдық, жанасу уақыты әсері зерттелді. Температураның өсу ретіне қарай катализаттағы этилен шығымы біртіндеп өсетіндігі байқалды [5-6]. 673-723К температурада этилен шығымы 10-15% болса, 773К температурадан бастап оның шығымы 30% артады. Монототықты катализаторға қарағанда, үшкомпонентті катализатордың этилен шығымының артуына тікелей әсері анықталды. Этилен шығымы 10%Ga/ТАСБ – 8-35%; 10%Mo/ТАСБ – 3-65%; ал 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторында 673-873К температура арлығында 10–71% дейін өсті. Сондықтан этилен шығымының өсуі катализатор құрамының күрделенуімен бірге, температура және жанасу уақытына тікелей байланысты.

Тәжірибе кезінде жоғары белсенділік көрсеткен 1% MoCrGa/ТАСБ катализаторы реакцияға дейін және кейін РФА және ЭМ әдістері арқылы зерттелді. Тасымалдағыш ретінде алынған табиғи ақ сазбалшық  $\alpha$ -кварцтан (JCPDS 5-490) және каолиниттен (JCPDS 29-1488) тұратын рентгеноаморфты минерал болып келеді ( $4.20\text{Å}$ ). Бастапқы, 623К және 723К температурадағы 1%MoCrGa/ТАСБ катализатордың дифрактограммасы сазбалшыққа сәйкес келеді. Ол дисперсті болғандықтан, металдарға байланысты құрылымдық элементтер байқалмады [6]. Сондықтан, РФА әдісі арқылы байқалмаған фазаларды ЭМ әдісі арқылы зерттелді.

Бастапқы 1%MoCrGa/ТАСБ үлгісінің ЭМ суреттерінде (1-сурет) ірі бөлшектер және ірі тығыз бөлшектерден құралған агрегат көрсетілген. Микродифракциялық суреттер жекеленген сирек рефлекстермен берілген және  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (6-508) фазасына сәйкес келеді.



1-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ бастапқы катализаторының электрондық микроскоп суреті,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (JCPDS 6-508)



2-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп суреті 10-20нм  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  (JCPDS, 12-559),  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (JCPDS, 6-503),  $\text{Mo}_5\text{O}_8$  (JCPDS, 9-159) және  $\gamma\text{-MoC}$  (JCPDS, 8-384)

2-суретте көлемі 10–20 нм болатын тығыз жинақталған бөлшектер көрсетілген. Бөлшектер тасымалдағыш бетін толығымен толтырып орналасқан. Микродифракциялық суретте шеңбер түрінде фазалар қоспасы көрсетілген:  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  (JCPDS, 12-559),  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (JCPDS, 6-503),  $\text{Mo}_5\text{O}_8$  (JCPDS, 9-159) және  $\gamma\text{-MoC}$  (JCPDS, 8-384).



3-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп суреті 20нм Ga (JCPDS, 31-539), MoC (JCPDS, 6-516)



4-сурет. 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп суреті 10-12нм CrO (JCPDS, 6-532), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, 6-529), MoO<sub>3</sub> (JCPDS, 5-508) және Mo<sub>2</sub>C (JCPDS, 11-680)

3-суретте көлемі 20нм болатын жекеленген тығыз бөлшектер берілген. Микродифракциялық сурет күшті, жиі симметриялы рефлекс түріндегі қоспаға сәйкес келеді: Ga (JCPDS, 31-539) және MoC (JCPDS, 6-516).

4-суретте 5-20нм көлеміндегі тығыз бөлшектерден құралған. Микродифракциялық сурет шеңбер түріндегі фазалар қоспасынан тұрады:

Mo<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS, 20-754) және Mo<sub>0,42</sub>C<sub>0,58</sub> (JCPDS, 36-863).



5-сурет – 1%MoCrGa/ТАСБ катализаторының электрондық микроскоп суреті 5нм Mo<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (JCPDS, 20-754), Mo<sub>0,42</sub>C<sub>0,58</sub> (JCPDS, 36-863).

5-суретте 10-12нм көлеміндегі тығыз бөлшектерден құралған. Микродифракциялық суретте үлкен рефлекс жинақтары түріндегі фазалар қоспасынан тұрады: CrO (JCPDS, 6-532), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, 6-529), MoO<sub>3</sub> (JCPDS, 5-508) және Mo<sub>2</sub>C (JCPDS, 11-680).

Сонымен 1% MoCrGa/ТСБ катализаторында этилен шығымының ұлғаюы фазалардың 5нм дейін ұсақталуы және хром, молибден, галлий тотықтары түріндегі бірнеше фазалар қоспасының түзілуіне байланысты.

Пропан-бутан қоспасының тотыға дегидрлену үдерісі табиғи сазбалшықтарда, үшкомпонентті каталитикалық жүйелерінде жүргізілді.

Зерттелетін каталитикалық жүйелерде пропан-бутан қоспасының тотыға дегидрлену үдерісін жүргізудің қолайлы жолдарын анықтау үшін (523–823 К) температура, көлемдік жылдамдық (300–



15000 сағ<sup>-1</sup>), жанасу уақыты (0,24–12с), металдардың құрамдарының, реагенттердің (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:Ar:H<sub>2</sub>O) сандық қатынастарының мөлшерлерінің әсерлері тексеріліп, реакциялық өнімдер алудың қолайлы жолдары анықталды.

Пропан-бутан қоспасының тотыға дегидрлену үдерісі нәтижесінде:

1%MoCrGa/ТСБ катализаторында 723К, жанасу уақыты 8с, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:Ar=5:1:4:5 қатынастары болған кезде 450сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта 71,4% этилен, 1%MoCrGa/ТСБ катализаторында РФА, ЭМ әдістері арқылы жүргізілген зерттеулер реакция жүргізу параметрлерінің (Т, W, τ, реакциялық қоспалар қатынасы) өзгеруіне байланысты каталитикалық фазалық құрамы және бөлшек мөлшерінің өзгеруіне тікелей әсері анықталды.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Смирнов С. Kazakhstan. 2006. №2.
- 2 Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. – 3-е изд., перераб. и доп./ Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005. 496с.
- 3 Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
- 4 Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1996. С.316.
- 5 Досумов К., Тунгатарова С.А., Кузембаев К.К., Масалимова Б.К.. Окислительная конверсия углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в олефины и кислородсодержащие соединения в присутствии полиоксометаллатов молибдена и вольфрама //Нефтехимия. - 2005. Т.45. №4. С.287-289.
- 6 Масалимова Б.К. Табиғи сазбалшыққа кондырылған МоCrGa катализаторында пропан-бутанның жартылай тотығуы: Канд.дисс.автореф. Алматы, 2007. 25б
- 7 Закумбаева Г.Д. Каталитическая переработка низкомолекулярных углеводородов. Алматы, 2011. 328с.

#### REFERENCES

- 1 Smirnov S C. Kazakhstan. **2006**, 2 (in Russ.).
- 2 Bardik D.L., Leffler U.L. Neftehimiya. **2005**, 496 (in Russ.).
- 3 Arutyunov V.S., Krylov O.V. M: Nauka. **1998** (in Russ.).
- 4 Margolus L.Ya. Chimiya, Moskva. **1996**, 316 (in Russ.).
- 5 Dosumov K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K., Masalimova B.K. Neftehimiya. **2005**. 45, 4. 287-289 (in Russ.).
- 6 Masalimova B.K Almaty, **2007**. 25 (in Kazakh).
- 7 Zakymbaeva G.D. Almaty, **2011**. 328 (in Russ.).

#### Резюме

*Б.К. Масалимова*

(Аркалыкский государственный педагогический институт имени Ы. Алтынсарина)

#### ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАН-БУТАНА ДО ЭТИЛЕНА НА ПОЛИОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Проведены исследования по окислительному дегидрированию пропан-бутановой смеси воздухом до этилена. Определены оптимальные температуры процесса, соотношения оптимальной температуры реакционной смеси, содержание активной фазы на носителе и объемные скорости.

**Ключевые слова:** пропан-бутановая смесь, катализатор, этилен.

#### Summary

*B.K. Masalimova*

(Arkalyky the state pedagogical institute of a name of Y.Altynsarina)

#### THE OXIDIZING DEHYDROGENATION OF PROPANE-BUTANE TO ETHYLENE OVER POLYOXIDE CATALYSTS

Investigation on oxidative dehydrogenation of propane-butane mixture by air into ethylene is carried out. Optimum temperatures of process, ratio of initial components of a reaction mixture, content of an active phase on the carrier and space velocity were determined.

**Keywords:** propane-butane mixture, catalyst, ethylene.

12.04.2013 ж. түскен

## МАЗМҰНЫ

<i>Баешов Ә.Б., Сартжан А.М., Баешова А.Қ.</i> Қысқа тұйықталған темір-графит гальваникалық жұбында темір (II) хлоридінің түзілуі.....	3
<i>Баешов Ә.Б., Тұрлыбекова М.Н., Баешова А.Қ.</i> Алюминий мен судың катализатор қатысында әрекеттесуі.....	7
<i>Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Қасенов Б.К., Қуанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смағұлова Д.И.</i> Жаңа наноөлшемді бөлшектер $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ және $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ купрато-манганиттердің рентгенографиялық және спектроскопиялық сипаттамалары.....	11
<i>Эрназаров К.К.</i> Биологиялық белсенді заттардың липофильдігін зерттеу талдауы.....	15
<i>Эрназаров К.К.</i> Стандартты аминқышқылдардың молекулалық дескрипторы мен топологиялық корреляциялық әрекеттесулерін ең кіші шаршылар әдісімен теориялық зерттеу.....	20
<i>Сырымбекова Э.И.</i> Ароматты көмірсутектерде алынған сүрменің нанобөлшектері.....	25
<i>Баешов Ә.Б., Сатиева М.М.</i> Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының фторид иондары бар тұз қышқыл ерітіндісінде еруі.....	29
<i>Бисенғалиева М.Р., Гоголь Д.Б., Бектұрғанов Н.С., Таймасова Ш.Т.</i> Негізгі сульфаттар және карбонаттар қатарындағы қорғасын және мыс иондарының табиғи минералдардың тербелмелі және термодинамикалық қасиеттеріне әсерлерін бағалау.....	34
<i>Баешов Ә.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е.</i> Темір және графитті қолдану арқылы химиялық ток көздерін жасау....	40
<i>Насиров Р., Жұбандық А. С.</i> Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесіндегі V топтың p- және d- элементінің электрондық құрылымын және қасиеттерін салыстыру.....	44
<i>Әблдин Т.С.</i> Терифталонитрилді гидрлеудегі катализатор, еріткіш табиғатының, сутек қысымының және температураның әсерін зерттеу.....	53
<i>Төребекова Г.З., Сапарова А.А., Жақыпбекова Н.О., Еркебаева Г.Ш., Пысырманова Г.Ж., Тасанбаева Н.Е.</i> Химиялық өндірісте ақаба суларды тазалау тиімділігін жоғарылататын полимерлік реагенттердің модификациясы.....	62
<i>Досимова Ж.Б., Бурисова Б.Н., Меңліғазиев Е.Ж.</i> Акриламидпен метилметакрилат негізіндегі сополимерлер синтезі.....	66
<i>Масалимова Б.Қ.</i> Полиоксидті катализаторларда пропан-бутанның этиленге дейін тотыға дегидрленуі.....	70

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Баешов А.Б., Сартжан А.М., Баешова А.К.</i> Формирование хлорида железа(II) в замкнутой системе гальванической пары «железо-графит».....	3
<i>Баешов А.Б., Турлыбекова М.Н., Баешова А.К.</i> Взаимодействие алюминия с водой в присутствии катализатора.....	7
<i>Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И.</i> Рентгенографические и спектроскопические характеристики новых наноразмерных частиц купрато-манганитов $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ и $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ .....	11
<i>Эрназаров К.К.</i> Анализ расчёта липофильности биологически активных веществ.....	15
<i>Эрназаров К.К.</i> Теоретическое исследование корреляционной взаимосвязи некоторых топологических и молекулярных дескрипторов стандартных аминокислот с помощью метода наименьших квадратов.....	20
<i>Сырымбекова Э.И.</i> Наночастицы сурьмы, полученные в ароматических углеводородах.....	25
<i>Баешов А.Б., Сапиева М.М.</i> Растворение титановых электродов при поляризации промышленным переменным током в солянокислом растворе фторида натрия.....	29
<i>Бисенгалиева М.Р., Гоголь Д.Б., Бектурганов Н.С., Таймасова Ш.Т.</i> Оценка влияния ионов свинца и меди на колебательные и термодинамические свойства природных минералов в ряду основных сульфатов и карбонатов.....	34
<i>Баешов А.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е.</i> Разработка химических источников тока с использованием железа и графита.....	40
<i>Насиров Р.</i> Сравнение электронной формулы и свойств p- и d- элементов V – группы периодической системы Д.И. Менделеева.....	44
<i>Абильдин Т.С.</i> Изучение влияния природы катализатора, растворителя, давления водорода и температуры при гидрировании терефталонитрила.....	53
<i>Турбекова Г.З., Сапарова А.А., Джакипбекова Н.О., Еркебаева Г.Ш., Пусурманова Г.Ж., Тасанбаева Н.Е.</i> Модификация полимерных реагентов, повышающих эффективность очистки сточных вод химических производств....	62
<i>Досимова Ж.Б., Бурисова Б.Н., Менлигазиев Е.Ж.</i> Синтез сополимеров на основе акриламида и метилметарилата.....	66
<i>Масалимова Б.Қ.</i> Окислительное дегидрирование пропан-бутана до этилена на полиоксидных катализаторах.....	70

## CONTENTS

<i>Baeshov A.B., Sartzhan A.M., Baeshova A.K.</i> Formation of iron chloride (II) in a closed system galvanic couple "iron-graphite".....	3
<i>Baeshov A.B., Turlybekova M.N., Bayeshova A.K.</i> Aluminium and water interaction in catalyst presence.....	7
<i>Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K., Kuanishbekov E.E., Seysenova A.A., Smagulova D.I.</i> X-ray diffraction and spectroscopic characteristics of the new nanorazmernyhchastits cuprate and manganite $\text{LaSr}_2\text{CuMnO}_6$ and $\text{LaBa}_2\text{CuMnO}_6$ .....	11
<i>Ernazarov K.K.</i> Analysis of biological active substances lipophilicity calculation.....	15
<i>Ernazarov K. K.</i> Theoretical research of correlation relationship some topological and molecular descriptors of standard amino acids using the least squares method.....	20
<i>Syrymbekova E.I.</i> Antimony nanoparticles obtained from the aromatic hydrocarbons .....	25
<i>Bayeshov A.B., Sapieva M.M.</i> Dissolution of titanite electrodes at polarization by industrial alternating current in muriatic solution of fluoride of sodium.....	29
<i>Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., Bekturganov N.S., Taimassova Sh.T.</i> Evaluation of lead and copper ions influence on vibrational and thermodynamic properties of natural minerals in the basic sulphates and carbonates row.....	34
<i>Bayeshov A.B., Musina Z.M., Konurbayev A.E.</i> Development of chemical current sources using iron and graphite.....	40
<i>Nasirov R., Zhubandyk A. S.</i> Comparison of electronic formula and properties of p - and delements of V are groups of the periodic system D.I. Mendeleev .....	44
<i>Abildin T.S.</i> Studying of influence of catalyst nature, solvent, hydrogen pressure and temperature by hydrogenation of terephtalonitrile.....	53
<i>Turebekova G. Z., Saparova A.A., Dzhakipbekova N. O., Erkebayev G. SH., Pusurmanova G. ZH., Tasanbayeva N. E.</i> Modification of polymeric reagents raising efficiency of sewage treatment of chemical productions.....	62
<i>Dosimova ZH.B., Burisova B.N., Menligaziev E.ZH.</i> Synthesis of copolymers of acrylamide and metilmetarilata.....	66
<i>Masalimova B.K.</i> The oxidizing dehydrogenation of propane-butane to ethylene over polyoxide catalysts.....	70

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛОВ НАН РК

В журналах публикуются научные статьи и заметки, экспресс-сообщения о результатах исследований в различных областях естественно-технических и общественных наук.

Журналы публикуют сообщения академиков НАН РК, а также статьи других ученых, **представленные** действительными членами НАН РК (академиками НАН РК), несущими ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области физики, математики, механики, информатики, биологии, медицины, геологии, химии, экологии, общественных и гуманитарных наук, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование и **представлением** от академика НАН РК.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 5-7 страниц (статьи обзорного характера – до 15 стр.), включая аннотацию в начале статьи перед основным текстом, которая должна отражать цель работы, метод или методологию проведения работы, результаты работы, область применения результатов, выводы (**аннотация** не менее 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт), таблицы, рисунки, список литературы (12 пт через 1 компьютерный интервал), напечатанных в редакторе Word 2003, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более пяти. В начале статьи вверху слева следует указать индекс УДК. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, должность, степень, затем посередине строчными буквами – название организации(ий), в которой выполнена работа и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; Аннотация на языке статьи, **ключевые слова**. В конце статьи даются резюме на двух языках (русском (казахском), английском, перевод названия статьи, также на 3-х языках данные автора). Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на CD-диске.

3. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить на отдельной странице Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, аннотации на двух языках (на казахском и английском, или русском и английском, или казахском и русском), а также сведения об авторах (уч.степень и звание, адрес, место работы, тел., факс, e-mail).

4. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы оформляется следующим образом:

1 *Адамов А.А.* Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.

2 *Чудновский А.Ф.* Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

В случае переработки статьи по просьбе редакционной коллегии журнала датой поступления считается дата получения редакцией окончательного варианта. Если статья отклонена, редакция сохраняет за собой право не вести дискуссию по мотивам отклонения.

### ВНИМАНИЕ!!!

**С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:**

После списка литературы приводится список литературы в романском алфавите (References) для SCOPUS и других БАЗ ДАННЫХ полностью отдельным блоком, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники. Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке, готовящемся в романском алфавите (латиница).

В References не используются разделительные знаки («//» и «-»). Название источника и выходные данные отделяются от авторов типом шрифта, чаще всего курсивом, точкой или запятой.

**Структура библиографической ссылки:** авторы (транслитерация), название источника (транслитерация), выходные данные, указание на язык статьи в скобках.

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Stanislavskii O.B., Lednev I.K., Alfimov M.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 317, 1134-1139 (in Russ.).

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для

готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

- 1) убираем транслитерацию заглавия статьи;
- 2) убираем специальные разделители между полями (“/”, “-”);
- 3) выделяем курсивом название источника;
- 4) выделяем год полужирным шрифтом;
- 5) указываем язык статьи (in Russ.).

Просьба к авторам статей представлять весь материал в одном документе (одном файле) и точно следовать Правилам при оформлении начала статьи: посередине страницы прописными буквами (курсивом) – фамилии и инициалы авторов, затем посередине строчными буквами – название организации (ий), в которой выполнена работа, и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи. Затем следует аннотация, ключевые слова на 3-х языках и далее текст статьи.

Точно в такой же последовательности следует представлять резюме на двух других языках в том же файле только на отдельной странице (Ф.И.О. авторов, название статьи с переводов на 2 других языка, наименование организации, город, резюме). Далее в том же файле на отдельной странице представляются сведения об авторах.

Тел. Редакции 272-13-19

Оплата:

ТОО Исследовательский центр НАН РК

Алматинский филиал АО БТА Банк

KZ 44319A010000460573

БИН 060540019019, РНН 600900571703

КБЕ 17, КНП 859, БИК АВКЗКЗКХ

За публикацию в журнале 1. Доклады НАН РК, Вестник НАН РК, Известия НАН РК. Серия \_\_\_\_\_ 5000 тенге

**Сайт НАН РК:**<http://akademiyanauk.kz/>

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*  
Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 21.05.2013 г.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

4,8 п. л. Тираж 3000. Заказ 3.

*Национальная академия наук РК*

*050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19*