

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

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**

6 (420)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2016 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2016 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2016**

**1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947**

**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 ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www.nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2016

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Главный редактор
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Рахимов К.Д. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

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: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 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

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

Editor in chief
doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., corr. member (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., corr. member (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., corr. member (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Rakhimov K.D. prof., corr. member (Kazakhstan)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., corr. member (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 5 – 13

УДК 541.13

M.B. Dergacheva, K.A. Leont'eva, N.N. Gudeleva, G.M. Khussurova, K.A. Urazov

D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry, Almaty, Republic of Kazakhstan

**INVESTIGATION OF NUCLEATION PROCESS
IN THE ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM THIN FILMS
ON GLASSY CARBON ELECTRODE**

Abstract. It was investigated the initial stages electrocrystallisation cadmium on the surface of the glassy carbon electrode in the deposition of thin films in electrolytes based on sulfuric acid and sulfosalicylic acid. The study was performed by chronoamperometry. Deposition potentials are selected based on analysis of cyclic current-voltage (CV) of the glassy carbon electrode dependencies in respective electrolytes. To experimentally determine the type of nucleation fixed cadmium deposition current dependence on time and the results are analyzed in reduced coordinates I / I_{\max} , t / t_{\max} (2 D type) and $(I/I_{\max})^2$, t/t_{\max} (3D type). It is found that the first few seconds electrodeposition occurs spatial growth cadmium crystals in the type D 3. Analysis of the dependence of the current bilogarithmically electrodeposition of cadmium from time to time, $\lg I - \lg t$, confirmed the absence of signs of 2D nucleation at selected potentials. The experimental data are analyzed for the possibility of the deposition process of cadmium on glassy carbon electrode on the mechanism of instantaneous or progressive nucleation. It was found that the spatial growth of cadmium sludge can be described by the mechanism of instantaneous nucleation. It is shown that in an electrolyte based on sulfosalicylic acid diffusion coefficients of the ions of cadmium (II) is 2 times higher than the electrolyte based on sulfuric acid due to the formation of the complex with cadmium sulfosalicylic acid. The morphology cadmium film obtained from sulfate electrolyte glassy carbon electrode at a potential equal $-0,6V$ at 25C for 15 minutes and annealed at 100° S for 20 min. Confirmed volume nature of nanoparticles formed of the metal cadmium.

Keywords: chronoamperometry method, electroplating, nucleation, cadmium.

УДК 541.13

М.Б. Дергачева, К.А. Леонтьева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г.Алматы, Республика Казахстан

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НУКЛЕАЦИИ
ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАДМИЯ
НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

Аннотация. Исследованы начальные стадии электрокристаллизации кадмия на поверхности стеклоуглеродного электрода при осаждении тонких пленок в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот. Исследование выполнено методом хроноамперометрии. Потенциалы осаждения выбраны на основе анализа циклических вольт-амперных (ЦВА) зависимостей стеклоуглеродного электрода в соответствующих электролитах. Для определения типа нуклеации экспериментально зафиксирована зависимость тока осаждения кадмия от времени, и результаты проанализированы в приведенных координатах I/I_{\max} , t/t_{\max} (2 D тип) и $(I/I_{\max})^2$, t/t_{\max} (3D тип). Найдено, что с первых секунд электроосаждения происходит пространственный рост кристаллов кадмия по 3 D типу. Анализ билогарифмической зависимости тока электроосаждения кадмия от времени, $\lg I - \lg t$, подтвердил отсутствие признаков 2D нуклеации при выбранных потенциалах. Экспериментальные данные проанализированы на возможность

осуществления процесса осаждения кадмия на стеклоуглеродном электроде по механизму мгновенной или прогрессирующей нуклеации. Установлено, что пространственный рост осадка кадмия может быть описан по механизму мгновенной нуклеации. Показано, что в электролите на основе сульфосалициловой кислоте коэффициенты диффузии ионов кадмия (II) в 2 раза выше, чем в электролите на основе серной кислоты, что обусловлено образованием комплекса кадмия с сульфосалициловой кислотой. Рассмотрена морфология пленки кадмия, полученной из сернокислого электролита при потенциале стеклоуглеродного электрода равном -0,6В при 25°C в течение 15 мин и отожженной при 100°C в течение 20 мин. Подтвержден объемный характер наноразмерных частиц образующегося металлического кадмия.

Ключевые слова: метод хроноамперометрии, электроосаждение, нуклеация, кадмий.

Введение. Интерес исследователей к изучению начальных стадий электрокристаллизации, процессов нуклеации и роста пленок Cd на различных подложках связан отчасти с тем, что этот процесс активно влияет на электроосаждение соединений CdS, CdSe, CdTe, Zn_{1-x}Cd_xSe и др., которые в настоящее время успешно применяются при создании тонкопленочных фотоэлементов. Это перспективные и дешевые материалы для производства фотовольтаических элементов.

Процессы нуклеации при осаждении кадмия на подложки различной природы (никель, свинец, серебро, золото и медь) в электролите 1,5М Cd(ClO₄)₂ с рН 4-6 изучены в работе [1]. Показано, что на таких подложках, как никель, свинец, золото вслед за нуклеацией происходит гранулированный рост, в то время как на подложках с большим сродством к кадмию (серебро) имеет место предпотенциальное осаждение (UPD) монослоя кадмия, на котором в дальнейшем происходит многослойный эпитаксиальный рост осадка. В случае осаждения кадмия на медь, может быть как неэпитаксиальный, так и эпитаксиальный рост. Процесс фотоэлектроосаждения кадмия на селеновые подложки также происходит по механизму предпотенциального осаждения (UPD) [2-5].

В работе [6] выполнено определение электролитического образования единичных центров кристаллизации кадмия на платиновом катоде в сульфатном растворе Cd при температуре 82°C в присутствии платинового анода, покрытого перед измерениями кадмием. Авторы отметили изменение центров кристаллизации кадмия и их критического размера во времени и в зависимости от перенапряжения. Установлена 3D электролитическая нуклеация кадмия и получена линейная зависимость $\log J$ от $1/\eta^2$, где J – скорость трех размерной электролитической нуклеации, η - перенапряжение.

Хроноамперометрическим методом изучены процессы нуклеации кадмия на электроде из оксида олова [7]. На этом электроде в перхлоратном растворе имеет место прогрессирующая нуклеация кадмия 3D типа.

Метод хроноамперометрии во многих работах используется для определения коэффициентов диффузии с учетом уравнения Коттрелла. Согласно уравнению Коттрелла, из зависимости $I = f(t^{-1/2})$ для стеклоуглеродного электрода определена величина коэффициента диффузии Cd²⁺, равная $8.0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в 0,1М KClO₄ [7]. Формирование пленки кадмия на оксиде олова в 0,1М K₂SO₄ происходит посредством начального 2D роста, с последующей, при высоких перенапряжениях, прогрессирующей 3D нуклеацией. Величина коэффициента диффузии Cd²⁺ составляет $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в 0,1М K₂SO₄ [7].

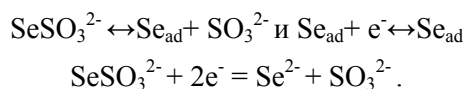
Метод хроноамперометрии, с использованием уравнения Коттрелла, был использован и авторами [8], получившими на ртутном пленочном электроде на серебряной подложке в 0,05 М KI величину коэффициента диффузии Cd²⁺ равную $(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Определяемый свойствами среды и типом диффундирующих частиц коэффициент диффузии является количественной характеристикой скорости диффузии и равен количеству вещества (в массовых единицах), проходящего в единицу времени через участок единичной площади при градиенте концентрации, равном единице. Проводимый в электрохимических исследованиях при различных потенциалах электрода расчет коэффициентов диффузии [7-11, 15, 23] с помощью уравнения Коттрелла, включает связанную со значением используемого потенциала электрода величину тока и число участвующих в процессе электронов [9, 10]:

$$I = zFD \frac{C^0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

(где: C^0 – объемная концентрация, моль, z – число электронов, F – число Фарадея, 96500 Кл/моль, D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, t – время, сек).

Интересные данные получены авторами [11] на золотом электроде в щелочных растворах с pH 9.4÷9.6, содержащих водные аммиачные растворы селена и EDTA комплекс кадмия. Эффективный коэффициент диффузии, при предположении, что диффундирующей частицей является селеносульфат, образующейся в насыщенном селеном электролите по реакции $\text{Se} + \text{SO}_3^{2-} = \text{SeSO}_3^{2-}$, увеличивается с ростом отрицательного потенциала золотого электрода от $D = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для $E = -0.6 \text{ В}$ до $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для $E < -0.8 \text{ В}$ (н.к.э.). Небольшую величину эффективных коэффициентов диффузии авторы объясняют диффузией в электролит продукта реакции, образованного в равновесном процессе. Селеносульфат восстанавливается до селена и селенид-ионов:



Для получения пленок кадмия хорошего качества и формирования соединений, содержащих кадмий, важно понимание механизма нуклеации и роста в ходе его электроосаждения. Использование электрохимических методов исследования и, в частности, метода хроноамперометрии обеспечивает возможность управления электрохимическими процессами путем изменения величины прикладываемого потенциала и формирования заданных механизмов нуклеации и роста осадков.

Целью настоящего исследования явилось применение метода хроноамперометрии для определения начальных стадий кристаллизации и роста пленок кадмия на стеклоглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот и оценка коэффициентов диффузии Cd^{2+} .

Методы исследования. Электрохимические исследования (определение ЦВА зависимостей и зависимостей ток-время при постоянном потенциале) выполняли на стеклоглеродном электроде в термостатированной трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Противоеlectродом служила спираль из платиновой проволоки площадью $1,5 \text{ см}^2$. Electrode potentials were measured relative to $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (нас. KCl), all potentials are referred to this electrode. Area of the glassy carbon disk electrode was $0,07 \text{ см}^2$; glassy carbon electrode with geometric surface $\sim 1,0 \text{ см}^2$ used for stripping chronopotentiograms (current-time) at selected potentials of electroplating and for study of properties and morphology of the surface of electroplated cadmium. Before each experiment the working electrode was polished with Al_2O_3 powder, washed with deionized water and then dried in air.

Electroplating was carried out from solutions of CdSO_4 in sulfuric acid electrolyte ($0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) and electrolyte based on $0,1 \text{ M}$ sulfosalicylic acid. For preparation of solutions were used $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , H_2SO_4 , sulfosalicylic acid, deionized water and deionized water.

Исследования проводили при температуре 25°C . Использовали потенциостат-гальваностат Gill-AC с программным обеспечением ACM Instruments Version 5. Morphology of the surface and composition of the films were studied after their thermal treatment at 100°C for 10 minutes using electron microscope JSM 6610 (JEOL).

Результаты и их обсуждение. Оценка интервала потенциалов, в котором может происходить электроосаждение плёнок Cd на стеклоглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловых кислот, была осуществлена на основе данных ЦВА.

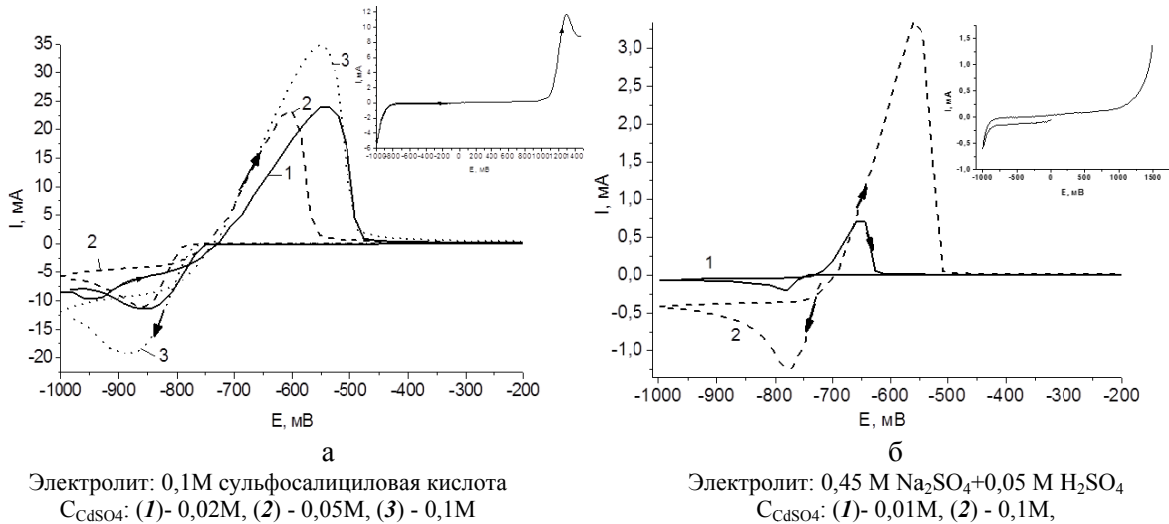
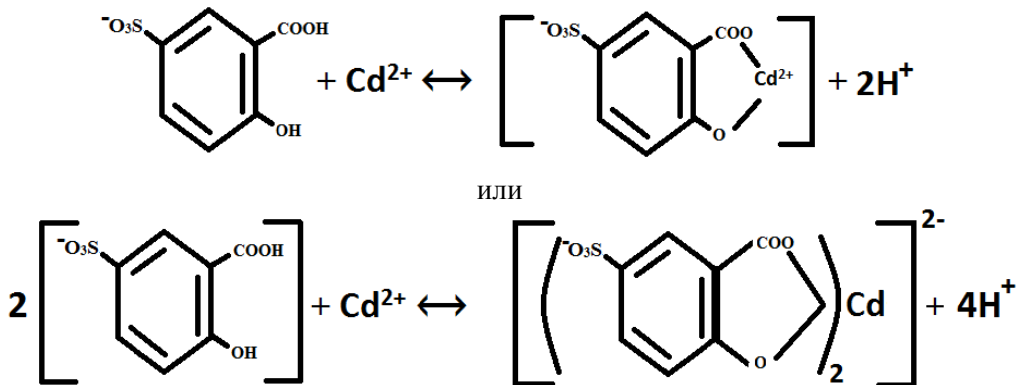


Рисунок 1—ЦВА стеклоглеродного электрода ($S=0,07\text{cm}^2$) при 25°C , снятые со скоростью циклирования $v=20\text{ мВ/с}$, при осаждении кадмия(а) в сульфосалициловой кислоте, (б) в сернокислом электролите. На врезках представлены соответствующие фоновые кривые

ЦВА-кривые (рисунок 1) характеризуются наличием максимумов тока, отвечающих разряду (катодные токи) и ионизации (анодные токи) кадмия. Восстановление Cd^{2+} происходит по реакции:



В зависимости от применяемого электролита процесс происходит при различных потенциалах и с различными токами. В сернокислом электролите максимум тока осаждения наблюдается при потенциале -750 мВ , в сульфосалициловой кислоте максимум пика катодного тока сдвигается приблизительно на 100 мВ в отрицательную сторону и имеет место при $E = -850\text{ мВ}$. Смещение потенциала разряда ионов Cd^{2+} в катодную область, может быть связано с образованием комплекса с сульфосалициловой кислотой [12]. Известно, что ионы кадмия могут образовывать с сульфосалициловой кислотой два вида хелатных комплексов [13]:



Экспериментальные данные свидетельствуют, что максимальные токи восстановления кадмия в сульфосалициловой кислоте превышают аналогичные токи в сернокислом электролите (рисунок 1а,б). Это может быть связано с тем, что адсорбированный на поверхности электрода лиганд (сульфосалициловая кислота) играет роль «мостика» между электродом и центральным ионом металла. Войдя в двойной электрический слой, комплексный ион претерпевает деформацию. При достижении достаточного потенциала сложный ион разрывается, при этом катион металла под влиянием электростатического поля входит в зону действия электрода и разряжается по реакции (1), а освободившийся лиганд выделяется из двойного слоя в раствор. При соответствующем потенциале не исключена возможность выхода электрона из катода на адсорбированный диполь и его разряд в жидкой фазе (туннельный эффект) [14].

На основании ЦВА для изучения начальной стадии электрокристаллизации кадмия были выбраны потенциалы электроосаждения равные -0,75, -0,80 и -0,85В.

Механизм нуклеации и роста может быть определен анализом транзиентов тока как функции потенциала из хроноамперометрических измерений [9, 10, 15-25].

На рисунке 2 представлены зависимости «ток электроосаждения-время» при постоянном потенциале стеклоуглеродного электрода в выбранных электролитах.

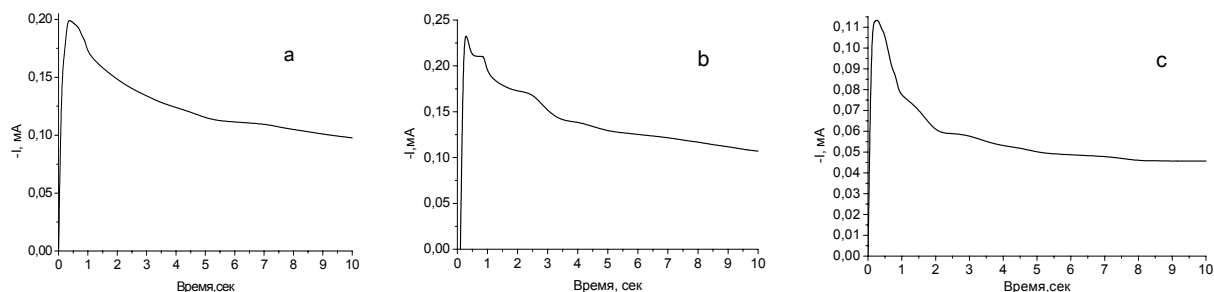


Рисунок 2 – I-t кривые электроосаждения ионов Cd^{2+} (0,01M) из электролитов на основе сульфосалициловой (a, b) и серной (c) кислот при 25°С при потенциалах (a) -0,8В, (b) -0,85В и (c) -0,75В

Как видно из рисунка 2, в первые доли секунды электроосаждения происходит мгновенный рост тока, который достигает максимальной величины, а затем падает.

Форму начального участка I-t кривой определяет ряд процессов. Резкое увеличение тока после начала осаждения связано с зарождением и ростом некоторого числа кристаллов и их активной поверхности при кинетическом контроле. Область максимума отвечает перекрыванию полусферических диффузионных зон или зон омического падения напряжения, образующихся вокруг растущих поверхностей. Эта область определяет число активных центров, соотношение скоростей разряда ионов и их массопереноса. Последующее медленное уменьшение катодного тока во времени до стационарного значения, при заданном потенциале, обусловлено процессами диффузии. Согласно [10], эта зависимость соответствует уравнению:

$$I = \text{const} \cdot t^n \quad (2)$$

Константа в уравнении (2) имеет различное значение для разных моделей нуклеации. При согласовании теоретических зависимостей уравнения (2) с экспериментальными данными для самых ранних этапов процесса электрокристаллизации появляется возможность получения общей характеристики процесса и выбора модели для описания транзиентов тока в широком интервале времени. Величина n дает возможность определения типа нуклеации и дальнейшего роста кристаллов.

Появление максимума тока и его смещение к более высоким плотностям тока при сдвиге потенциала к отрицательным величинам (рисунок 2), свидетельствует о существовании процессов нуклеации и роста при всех исследованных потенциалах. Установлено, что резкое увеличение тока после начала осаждения связано с зарождением и ростом некоторого числа кристаллов, а последующее медленное уменьшение катодного тока во времени до стационарного значения, при заданном потенциале, обусловлено процессами диффузии.

При электроосаждении конкуренция между ростом и нуклеацией определяет неоднородность осадка. В случае более высокой скорости нуклеации в ходе осаждения происходит образование мелких зерен кристаллов осадка.

Для исследования и описания процессов электрокристаллизации Cd, потенциостатические зависимости ток-время (рисунок 2) были проанализированы с применением уравнения Коттрелла, для процессов замедленной диффузии [10].

Коэффициенты диффузии ионов были оценены с учетом наличия в электролите ионов Cd(II) . Обработка экспериментальных результатов проведена с использованием модифицированного уравнения Коттрелла (3):

$$I = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} = mt^{-1/2} + b \quad (3)$$

Постоянные m и b определены из наклона зависимости $I-t^{-1/2}$. Величина b представляет собой отрезок, отсеченный на оси I зависимостью $I-t^{-1/2}$. Значение m найдено из тангенса угла наклона зависимости $I-t^{-1/2}$. Данные представлены в таблице.

Таблица - Величины b и m (уравнение 3), полученные из потенциостатических транзитентных кривых электроосаждения кадмия на стеклоуглеродном электроде в серной и сульфосалициловой кислотах, и рассчитанные на их основании коэффициенты диффузии

Потенциал (Ag AgCl), В	0,01M CdSO ₄ +0,45 M Na ₂ SO ₄ +0,05 M H ₂ SO ₄		0,01M CdSO ₄ + 0,1M сульфосали-циловая кислота		D Коэффициент диффузии Cd(II) см ² ·сек ⁻¹	
	b	m	b	m	Серная кислота	Сульфосали-циловая кислота
-0,75	0,12	1,4	0,78	1,50	0,7·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻⁶
-0,80	0,89	2,25	0,72	1,82	0,8·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶
-0,85	0,91	2,42	0,69	2,10	0,9·10 ⁻⁶	2,0·10 ⁻⁶

Из таблицы видно, что коэффициенты диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте приблизительно в 2 раза выше, чем в серной. Рост коэффициентов диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте по сравнению с сернокислым раствором также подтверждает, согласно литературным данным [12], предположение об образовании комплекса кадмия с сульфосалициловой кислотой, способного адсорбироваться на электроде.

С целью выявления механизма нуклеации роста осадка кадмия на стеклоуглеродном электроде, на основе данных рисунка 2, была проанализирована билогарифмическая зависимость тока электроосаждения от времени $\lg I - \lg t$, которая в случае 2D нуклеации должна иметь наклон равный 1 [15]. Как следует из данных приведенных на рисунке 3, наклоны кривых намного меньше единицы и свидетельствуют об отсутствии двухразмерного роста частиц при электроосаждении кадмия из электролитов на основе сульфосалициловой кислоты.

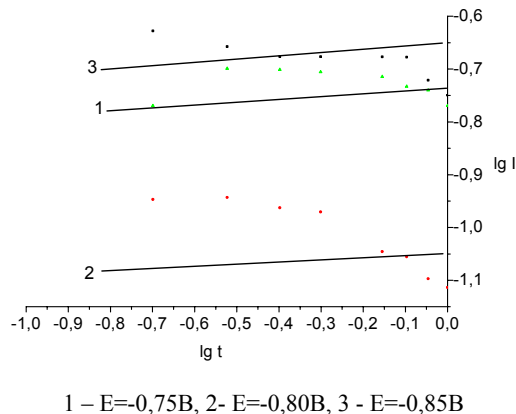


Рисунок 3 - Билогарифмическая зависимость тока от времени при осаждении кадмия из электролита на основе 0,1M сульфосалициловой кислоты при различных потенциалах

Анализ экспериментальных транзитентов тока удобно проводить в приведенных координатах I/I_{\max} и t/t_{\max} , при этом форма получаемой зависимости чрезвычайно чувствительна к природе медленной стадии, характеру нуклеации, геометрии зародыша и направлению его роста. Дополнительным критерием справедливости той или иной модели является количественное соответствие величин I_{\max} и t_{\max} , (в некоторых комбинациях) величинам, предсказанным теоретически. Был проведен анализ возможности нуклеации кадмия по 2D типу, когда рассматривается зависимость (I/I_{\max}) от (t/t_{\max}) и 3D типу, по зависимости $(I/I_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) . По данным рисунка 3 видно, что в процессе электроосаждения кадмия на стеклоуглеродном электроде в растворе сульфосалициловой кислоты, содержащей 0,01M Cd²⁺, имеет место механизм пространственной нуклеации 3D типа.

В случае протекания процесса нуклеации по 3D типу выбор в пользу мгновенной или прогрессирующей нуклеации авторы [16] предлагают осуществлять на основании зависимостей $(I/I_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) согласно следующим формулам:

Для мгновенной нуклеации –

$$(I/I_{\max})^2 = [1,9542/(t/t_{\max})] \{1 - \exp [-1,2564(t/t_{\max})]\}^2 \quad (4)$$

Для прогрессирующей нуклеации -

$$(I/I_{\max})^2 = [1,2254/(t/t_{\max})] \{1 - \exp [-2,3367(t/t_{\max})^2]\}^2 \quad (5)$$

Анализ экспериментальных данных по уравнениям (4) и (5) свидетельствует о протекании нуклеации кадмия на стеклоглеродном электроде в растворе сульфосалициловой кислоты по механизму мгновенной нуклеации пространственного роста 3D типа (рисунок 4). Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что нуклеация кадмия на стеклоглеродном электроде в электролите на основе серной кислоты также протекает по механизму мгновенной нуклеации 3D типа.

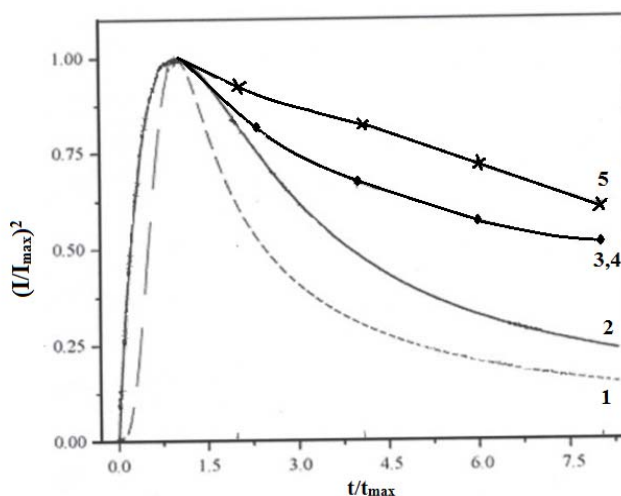


Рисунок 4 - Сопоставление теоретических безразмерных величин, $(I/I_{\max})^2$ относительно (t/t_{\max}) для мгновенной (кривая 1) и прогрессирующей (кривая 2) нуклеации с экспериментальными данными (поддерживаются потенциалы: (3) -0,75В, (4) -0,8В, (5) -0,85В) в электролите 0,1М сульфосалициловая кислота

Морфология поверхности осажденного из сернокислого электролита кадмия (рисунок 5) подтверждает объемный характер наноразмерных частиц образующегося металлического кадмия. Частицы имеют вид близкий к полусферическому, формирующиеся в агломераты.

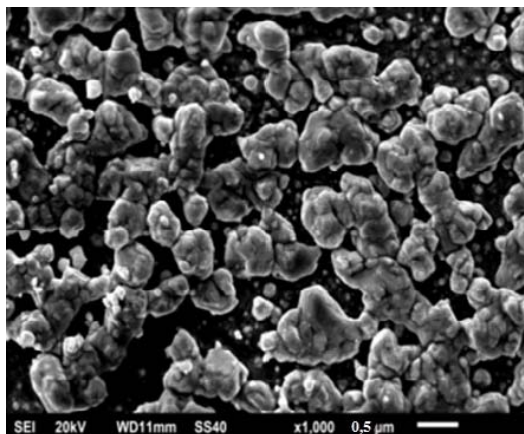


Рисунок 5 – Микрофотографии пленки, полученной из сернокислого электролита при $E=-0,6В$, $25^{\circ}C$, в течение 15 минут на стеклоглеродном электроде. Отжиг проведен при $100^{\circ}C$ в течение 10 минут

Таким образом, изучено электроосаждение кадмия на стеклоуглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот. Рассчитаны коэффициенты диффузии и показана их зависимость от природы электролита. Коэффициенты диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте приблизительно в 2 раза выше, чем в серной. Рост коэффициентов диффузии кадмия в сульфосалициловой кислоте по сравнению с сернокислым раствором обусловлен, по-видимому, образованием комплекса кадмия с сульфосалициловой кислотой. Электроосаждение кадмия на стеклоуглеродном электроде в электролитах на основе серной и сульфосалициловой кислот с первых секунд осаждения происходит по механизму мгновенной нуклеации по 3D типу пространственного роста. Установлен объемный характер наноразмерных частиц образующегося металлического кадмия.

Источник финансирования: грант МОН РК № 0143/ПЦФ-14

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jovicevic J.N., Despic A.R., Drazic D.M.. Studies of the deposition of cadmium on foreign substrates // *Electrochim.Acta.* - 1977. - V. 22. - № 5. – P. 577-587.
- [2] Nguen V.N.H., Amal R., Beydoun D. Photodeposition of CdSe using Se-TiO₂ suspensions as photocatalysts // *J. Photochem. And Phoobiology A: Chemistry.* – 2005. – V. 179. - P. 57-65.
- [3] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. Photoelectrochemical formation of indium and cadmium selenide nanoparticles through Se electrode precursor // *Electrochem. Comm.* – 2004.- V. 6. - P. 1051–1056.
- [4] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. Cadmium cathodic deposition on polycrystalline p-selenium: Dark and photoelectrochemical processes // *Electrochim. Acta.* – 2011. - V. 56. - P. 3562–3566.
- [5] Рабчинский С.М., Рагойша Г.А., Стрельцов Е.А. Катодное осаждение кадмия на поверхность поликристаллического p-Se: сопоставление темного и фотоэлектрохимического процессов // Свиридовские чтения: Сб. статей. В. 6. Минск: БГУ, 2010, с. 83-91.
- [6] Toshev S., Markov I. Electrolytic nucleation of cadmium // *Electrochim.Acta.* – 1967. - V. 12. - P. 281-286.
- [7] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. Electrochemical Nucleation. Part V. Electrodeposition of cadmium onto vitreous carbon and tin oxide electrodes // *J. Electroanal. Chem.* – 1985. – V. 184. – P. 371-389.
- [8] Стась И.Е., Паутова И.Н. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на устойчивость иодидных комплексов свинца и кадмия // *Изв. Алтайского гос. Универ.: Химия.* – 2006. - В. 3. - С. 24-28.
- [9] Valderrama R.C., Miranda-Hern´andez M., Sebastiana P.J., Ocampoba A.L.. Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films // *Electrochim. Acta.* - 2008. - V. 53. - P. 3714-3721.
- [10] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* - М.: КолосС, 2006. - 672 с.
- [11] Kutzmutz St., Lang G., Heusler K.E. The electrodeposition of CdSe from alkaline electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2001. - V. 47. - P. 955–965.
- [12] Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). - М.: МГУ, 1986. - 196с.
- [13] Практикум по физико-химическим методам анализа. - М.: Химия, 1987. - 248с.
- [14] Левин А.И.. Теоретические основы электрохимии. - М.: Металлургия, 1972. - 544с.
- [15] Mori E., Rajeshwar R. The kinetics of electrocrystallization of tellurium and cadmiumtelluride at the glassy carbon surface // *J. Electroanal. Chem.* – 1989. V. 258. – P. 415-429.
- [16] Scharifker B., Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // *Electrochim. Acta.* - 1983. - V. 28. - №7. - P. 879-889.
- [17] Scharifker B.R, Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – V.177. - P. 13-23.
- [18] Mostany J., Mazota J., Scharifker B. R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. – V. 177. P. 25 - 37.
- [19] Abyaneh M.Y., Fleischmann M. The role of nucleation and of overlap in electrocrystallisation reactions // *Electrochim. Acta.* - 1982. - V. 27. - №10. - P. 1513-1518.
- [20] Abyaneh M.Y. Calculation of overlap for nucleation and three-dimensional growth of centres // *Electrochim. Acta.* – 1982. - V. 27. - №9. - P. 1329-1334.
- [21] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. Electrochemical Nucleation. Part II. The electrodeposition of silver on vitreous carbon // *J. Electroanal. Chem.* – 1982. – V. 138. – № 2. -P. 241-254.
- [22] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. Electrochemical Nucleation. Part III. The electrodeposition of mercury on vitreous carbon // *J. Electroanal. Chem.* – 1982. – V. 138. – № 2. - P. 255-271.
- [23] Palomar-Pardave M., Scharifker B. R., Arce E.M., Romero-Romom M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactivecentres. Reduction of protons during cobalt electrodeposition // *Electrochim. Acta.* – 2005. - V. 50. - P. 4736-4745.
- [24] Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Байтов А.А., Побелов И.В., Полукаров Ю.М. Изучение начальных стадий электрокристаллизации меди из сульфатных электролитов различной кислотности на стеклоуглероде методом дискового электрода с кольцом. Потенциостатические транзистенты тока // *Электрохимия.* - 2002. - Т.38. - № 7. - С. 836-847.
- [25] Руднев А.В., Запрянова Т., Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди на поликристаллической платине и стеклоуглероде в присутствии ацетонитрила // *Электрохимия.* - 2008. - Т.44. - № 7. - С. 906-913.

REFERENCES

- [1] Jovicevic J.N., Despic A.R., Drazic D.M. *Electrochim.Acta*, **1977**, 22, 5, 577-587 (in Eng.)
- [2] Nguen V.N.H., Amal R., Beydoun D. *J. Photochem. And Phoibiology A: Chemistry*, **2005**, 179, 57-65 (in Eng.)
- [3] Rabchynski S. M., Ivanou D. K., Streltsov E. A. *Electrochem. Comm.*, **2004**, 6, 1051–1056 (in Eng.)
- [4] Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Rabchynski S.M., Ivanou D.K. *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 3562–3566 (in Eng.)
- [5] Rabchinsky S.M., Ragoyscha G.A., Streltsov Ye.A. *Sviridovskiye chteniya: Sb. statey.*, 6. Minsk: BGU, **2010**, 83-91 (in Russ.)
- [6] Toshev S., Markov I. *Electrochim.Acta*, **1967**, 12, P. 281-286 (in Eng.)
- [7] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 184, 371-389 (in Eng.)
- [8] Stas I.E., Pautova I.N. *Izv. Altayskogo gos. Univer.: Khimiya*, **2006**, 3, 24-28 (in Russ.)
- [9] Valderrama R.C., Miranda-Hern'andez M., Sebastiana P.J., Ocampoba A.L. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 3714-3721 (in Eng.)
- [10] Damaskin B.B., Petry O.A., Tsirlina G.A. *Electrochemistry. M.: KolosS*, **2006**, 672 p. (in Russ.)
- [11] Kutzmutz St., Lang G., Heusler K.E. *Electrochim. Acta*, **2001**, 47, 955–965 (in Eng.)
- [12] Agasyan P.K., Nikolayeva Ye.R. *Theory of the electrochemical methods of analysis (potentiometric metod)*. M.: MGU, **1986**, 196 p. (in Russ.)
- [13] *Practical training session on physicochemical methods of analysis*. M.: *Khimiya*, **1987**, 248 p. (in Russ.)
- [14] Levin A.I. *Theoretical basis of electrochemistry*. M.: *Metallurgiya*, **1972**, 544 p. (in Russ.)
- [15] Mori E., Rajeshwar R. *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 258, 415-429 (in Eng.)
- [16] Scharifker B., Hills G. *Electrochim. Acta*, **1983**, 28, 7, 879-889 (in Eng.) [17] Scharifker B.R., Mostany J. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 13-23 (in Eng.)
- [18] Mostany J., Mazota J., Scharifker B. R. *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 25 – 37 (in Eng.)
- [19] Abyaneh M.Y., Fleischmann M. *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 10, 1513-1518 (in Eng.)
- [20] Abyaneh M.Y. *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 9, 1329-1334 (in Eng.)
- [21] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 138, 2, 241-254 (in Eng.)
- [22] Gunawardena G., Hills G., Montenegro I. *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 138, 2, 255-271 (in Eng.)
- [23] Palomar-Pardave M., Scharifker B. R., Arce E.M., Romero-Romom M. *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4736-4745 (in Eng.)
- [24] Danilov A.I., Molodkina Ye.B., Baitov A.A., Pobelov I.V., Polukarov Yu.M. *Elektrokhimiya*, **2002**, 38, 7, 836-847 (in Russ.)
- [25] Rudnev A.V., Zapryanova T., Molodkina Ye.B., Danilov A.I., Polukarov Yu.M. *Elektrokhimiya*, **2008**, 44, 7, 906-913 (in Russ.)

М.Б. Дергачева, К.А. Леонтьева, Н.Н. Гуделева, Г.М. Хусурова, К.А. Уразов

Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ.,
Қазақстан Республикасы

ШЫНЫКӨМІРТЕГІ ЭЛЕКТРОДЫНДА КАДМИЙ ЖҰҚА ҚАБЫҚТАРЫН ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ КЕЗІНДЕГІ НУКЛЕАЦИЯ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Күкірт қышқылы мен сульфосалицилді қышқыл негізіндегі электролиттерден шыныкөміртегі электрод бегінде жұқа қабықтарды тұндыру кезіндегі кадмийдің алғашқы электрокристаллизациялау сатысы зерттелді. Зерттеу хроноамперометрия әдісімен орындалды. Сәйкес электролиттерден шыны электродында алынған циклді вольтамперлі тәуелділіктері анализдеу негізінде тұндыру потенциалы таңдалды. Нуклеация типін анықтау үшін экспериментальді түрде кадмийдің тұндыру тоғының уақытқа тәуелділігі көрсетілді және көрсетілген координаттарда I/I_{\max} , t/t_{\max} (2 D тип) мен $(I/I_{\max})^2$, t/t_{\max} (3D тип) нәтижелер анализденді. Электротұндырудың бірінші секундынан бастап кадмий кристаллдары 3 D типі бойынша аумақты өсетіні анықталды. Кадмийдің электротұндыру тоғының уақытқа тәуелділігін блогоарифмді $\lg I - \lg t$ анализдеу кезінде таңдалған потенциалдарда 2D нуклеацияның жоқ екенін расталды. Кадмийді шыныкөміртегі электродына шапшаң немесе үдемелі нуклеация механизмі бойынша тұндыру әдісін орындау мүмкіндігіне арналған экспериментті мәліметтер талданды. Кадмий тұнбасының аумақты өсуі шапшаң нуклеация механизмі бойынша жүретіні анықталды. Сульфосалицил қышқылының негізіндегі электролитте кадмий(II) иондарының диффузия коэффициенті күкірт қышқылының негізіндегі электролитке қарағанда 2 есе жоғары екені көрсетілді, оның себебі кадмийдің сульфосалицил қышқылымен комплекс түзуімен байланысты. Шыныкөміртегі электродында күкірт қышқылынан тұрақты потенциал -0,6В-те 15 мин аралығында 25°C-де алынған кадмий қабығының морфологиясы 100°C –де 20 минут ішінде күйдіруден кейін анықталды. Металл кадмийдің нано өлшемді бөлшектері аумақты болатыны дәлелденді.

Кілттік сөздер: хроноамперометрия әдісі, электротұндыру, нуклеация, кадмий.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 14 – 22

**Z.G. Akkulova, A.K. Amirkhanova, A.H. Zhakina,
Z.M. Muldakhmetov, E.P. Vassilets, G.K. Kudaibergen, O.V. Arnt**

«Institute of organic synthesis and coal chemistry» LLP, Karaganda
akkul@inbox.ru

**PRODUCTION AND SORPTION CHARACTERISTICS
OF HUMIC MINERAL SORBENTS ON THE BASIS
OF COAL MINES ENCLOSING ROCKS**

Annotation: This article describes results of production of humic mineral sorbents on the basis of coal mining wastes, i.e. enclosing rocks of Karaganda coalfield coal-mines and oxidized coals of Shubarkul coal deposit, utilization of which is the current problem of this region. Characteristics of enclosing rocks, humic acids and their amine and sulpho derivatives are presented. Using conductivity measurement we have studied activation of enclosing rocks surface by sodium carbonate and collected data as to activation kinetics and heavy metals sorption on activated surface. We have performed immobilization of humic acids and their derivatives on the enclosing rock activated surface and studied sorption characteristics of produced humic mineral sorbents. Comparative study of effects of metal ions nature and humic samples on activation and modification processes was conducted. We suggested process mechanism of alkaline activation and enclosing rock modification. High level of sorption activity of humic mineral sorbents in case of their insignificant mass content is shown. Sorbents produced can be used for waste water cleansing from heavy metal ions at nonferrous-metals industry and chemical industry plants, as well as for treatment of soils with technogenic pollution.

Key words: enclosing rocks, humic acids, humic acids derivatives, humic mineral sorbents, sorption

УДК 661.183:622.831

**З.Г. Аккулова, А.К.Амирханова, А.Х. Жакина,
З.М. Мулдахметов, Е.П. Василец, Г.К. Кудайберген, О.В. Арнт**

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

**ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ГУМИНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД УГОЛЬНЫХ ШАХТ**

Аннотация: В работе представлены результаты получения гуминоминеральных сорбентов на основе отходов угледобычи - вмещающих пород угольных шахт Карагандинского каменноугольного бассейна и окисленных углей Шубаркольского угольного месторождения, утилизация которых в регионе актуальна. Представлены характеристики вмещающих пород, гуминовых кислот и их амино- и сульфопроизводных. Методом кондуктометрии изучена активация поверхности вмещающих пород карбонатом калия, получены данные по кинетике активации и по сорбции ионов тяжелых металлов на активированной поверхности. Проведена иммобилизация гуминовых кислот и их производных на активированной поверхности вмещающей породы и изучены сорбционные характеристики полученных гуминоминеральных сорбентов. Проведено сравнительное изучение влияния на процессы активации и модифицирования природы ионов металлов и гуминовых образцов. Предположены механизмы процесса щелочной активации и модификации вмещающей породы. Показана высокая сорбционная активность гуминоминеральных сорбентов при незначительном

содержании гуминовой компоненты в породе. Полученные сорбенты могут найти применение для очистки сточных вод от тяжелых металлов на предприятиях цветной металлургии и химической промышленности, для очистки техногенно загрязненных почв.

Ключевые слова: вмещающие породы, гуминовые кислоты, производные гуминовых кислот, гумино-минеральные сорбенты, сорбция.

Введение. Одним из перспективных направлений улучшения качества гуминовых сорбентов является введение в их состав неорганических соединений. Неорганический каркас придает им высокую скорость установления сорбционного равновесия, ненабухаемость, термическую и радиационную устойчивость, механическую прочность; органический модификатор обеспечивает селективность и полноту связывания ионов [1]. В работе [2] предложен рациональный комплекс методов изучения состава и свойств минерального сырья в качестве основы органо-минеральных сорбентов.

В Казахстане имеются большие запасы неорганического сырья. Их дешевизна, доступность, высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства, способность к химической модификации делают экономически целесообразным использование этих природных материалов в качестве матрицы для создания органо-минеральных сорбентов для очистки воды и почв от неорганических и органических экотоксикантов [3-4].

Имеются сведения о получении эффективных гумино-минеральных сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов из торфа, бурого угля и минеральной основы - кремнезема, силикагеля, цеолита [5-12].

Исследованиями Московского государственного университета доказано, что высокие сорбируемость и адгезия гуминовых кислот на минеральных поверхностях обеспечивается их алкоксиллильными производными [9].

Методами атомно-силовой электронной микроскопии и просвечивающей рентгеновской микроскопии показано образование на минеральных носителях нанопленок гуминовых кислот [11-12].

К числу перспективных и доступных, но малоизученных неорганических материалов в качестве минеральной основы гуминовых сорбентов относятся техногенные отходы угольной промышленности - вмещающие породы, извлекаемые на поверхность при добыче угля и горелые породы, полученные в результате самообжига их в террикониках. Ежегодно на поверхность выдается около 40 миллионов кубических метров такой породы, складываемых в отвалы. Вмещающие породы и их горелые формы оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду, занимают большую территорию земель, пригодных для сельского хозяйства, загрязняют воздушный бассейн вредными газами и пылью.

Техногенные отходы угольной промышленности представляют важное исходное сырье для переработки их в различные продукты строительного назначения, а также как основа для получения сорбционно-фильтрационных материалов. В работах [13-14] доказана эффективность использования образующихся горелых пород угольного месторождения Кемеровской области в качестве доступного фильтрующего материала, обладающего высокой грязеемкостью, большой пористостью и повышенными адсорбционными свойствами в сравнении с кварцевым песком. Предложены спо-собы активации горелых пород растворами щелочных реагентов или карбоксиметилцеллюлозы.

Утилизация вмещающих и горелых пород угольной промышленности Центрально-Казахстанского региона весьма актуальна. Экономически целесообразно применение их в качестве упрочняющей матрицы для создания новых эффективных и доступных гумино-минеральных сорбентов и решения ряда экологических проблем региона.

Ранее нами были разработаны и запатентованы способы получения минеральных и гумино-минеральных сорбентов на основе вмещающих пород угольных шахт Карагандинского

угольного бассейна [15-16]. В опубликованных работах [17-19] были представлены результаты изучения сорбционных свойств исходных пород для различных концентраций ионов металлов методами Ленгмюра и Фрейндлиха, показана эффективность щелочной активации породы фосфатом натрия и гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является получение гуминоминеральных сорбентов на основе местных отходов угледобычи, оценка эффективности щелочной активации вмещающих пород региона карбонатом калия и изучение процессов их модификации гуминовыми соединениями, исследование сорбционных свойств полученных сорбентов по ионам тяжелых металлов и рассмотрение возможных механизмов активации и иммобилизации гуминовых сорбентов на поверхности пород.

Экспериментальная часть. Вмещающие породы (ВП), используемые в качестве носителя гуминовых сорбентов, отобраны на шахте имени Костенко Карагандинского каменноугольного бассейна. Породы измельчены до 0,05-2,0 мм, очищены от глинистых фракции (0,01мм) путем отмучивания в воде, промыты и высушены до воздушно-сухого состояния.

Фазовый анализ вмещающей породы и ее активированной формы определен на рентгеновском дифрактометре Дрон-4М в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Химический состав породы вычислен по данным рентгенофазового анализа.

Удельная поверхность породы определена по изотерме адсорбции-десорбции азота на сорбтометре SoftSorbi-II ver 1,0 (г. Кемерово), пористость - по сорбции метиленового голубого, сорбция породы по ионам тяжелых металлов - методом комплексометрического титрования.

Гуминовые кислоты (ГК) извлечены с выходом 80% щелочной экстракцией из окисленных углей Шубаркольского месторождения. Амино -(АГК) и сульфо- (СГК) производные гуминовых кислот получены обработкой окисленных углей растворами амина или концентрированной серной кислоты, соответственно, по разработанным в лаборатории методикам. Функциональный анализ гуминовых образцов определен методами кондуктометрического титрования по разработанным в лаборатории методикам, сорбционные свойства их изучены методом комплексометрического титрования трилоном Б.

Синтез гуминоминеральных сорбентов осуществлен методами предварительной активации породы растворами карбоната калия с последующей иммобилизацией гуминовых кислот или их производных на активированной поверхности породы по разработанным методикам [15-16].

Изучение процесса щелочной активации породы проведено методом электропроводности на кондуктометре АНИОН-41. Параметры процесса активации породы рассчитаны по кинетическим данным.

Модификация поверхности породы гуминовыми соединениями осуществлена путем смешения тонкоизмельченной активированной породы и гуминовых соединений с последующим перемешиванием суспензии в растворе щелочи при нагревании, промывкой осадка водой и сушкой на воздухе. Использован также метод золя, путем доведения раствора гумата до pH 5-6. Частицы гуминовых кислот в коллоидном состоянии проходят вглубь породы и взаимодействуют с его реакционными центрами.

Кинетика процесса поглощения породой водных растворов карбоната калия различных концентраций изучена по изменению удельной электропроводности суспензии породы с растворами карбоната натрия во времени. Параметры процесса активации поверхности породы карбонатом калия (степень поглощения, привес соли и ионов калия) рассчитаны по данным кинетического исследования. Сорбция ионов меди, никеля и свинца на природном, активированном и модифицированных сорбентах изучена в статических условиях из растворов их солей с концентрацией $(5-10)10^{-2}$ моль/л при температуре 20°C, Т:Ж=1:50. Сорбционные свойства сорбентов (СОЕ) оценены методами комплексометрического титрования трилоном Б исходных и равновесных растворов солей металлов.

Результаты и их обсуждение. По данным таблицы 1 вмещающие породы (ВП) имеют достаточно развитую пористую структуру, приемлемую удельную поверхность и могут быть использованы в качестве сорбентов.

Таблица 1 – Характеристика вмещающих пород угольных шахт

Порода	Плотность, т/м ³	Насыпная масса, кг/м ³	Уд. поверхность S _{уд} , м ² /г	Пористость, %	Водопоглощение, %
ВП	2,4	1280	17	36	5,2

По данным рентгенофазового анализа (таблица 2) изучаемая порода и ее активированная форма относятся к алюмосиликатным материалам. Основными минерализующими компонентами ВП являются кварц, каолинит, мусковит и альбит натрия. В небольшом количестве содержится кальцит. При обработке породы раствором карбоната калия происходит незначительное количественное перераспределение составляющих фаз породы

Таблица 2- Фазовый состав породы и ее активированной формы

Активатор	Кварц, %	каолинит, %	Альбит Na, %	Мусковит, %	Кальцит, %
	SiO ₂	Al ₂ [Si ₂ O ₄](OH) ₄ (Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O)	NaAlSi ₃ O ₈ (Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂)	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ (K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O)	CaCO ₃
Без	39,3	25,9	11,4	21,6	1,7
K ₂ CO ₃	40,7	23,6	12,8	21,8	1,2

В химическом составе породы при активации (таблица 3) наблюдается незначительное повышение оксидов кремния и снижение оксидов алюминия, что приводит к увеличению силикатного модуля.

Таблица 3 - Химический состав породы и ее активированной формы

Активатор	Содержание оксидов, %						SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	H ₂ O	
Без	14,23	62,35	1,80	1,43	1,70	18,40	4,38
K ₂ CO ₃	13,74	64,47	1,90	1,60	1,20	17,09	4,69

В таблице 4 представлены функциональный анализ и сорбционные свойства исходных гуминовых образцов, которые свидетельствуют об их повышенной функциональности состава и сорбционной активности по ионам тяжелых металлов.

Таблица 4 – Характеристика гуминовых кислот и их производных

	Функциональные группы, мг-экв/г				Сорбция ионов металлов, мг-экв/г			
	- COOH	- OH _ф	>NH	>SO ₃ H	Na ⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
ГК	3,42	1,78			6,7	0,8	2,0	4,0
АГК	3,10	1,52	3,15		7,0	1,3	2,0	3,4
СГК	3,40	1,90		1,12	7,1	1,0	1,6	

Кинетика процесса активации поверхности породы карбонатом калия изучена по снижению удельной электропроводности во времени для трех концентраций растворов карбоната калия 0,025, 0,05 и 0,10 моль/л при 20°С и жидкостном модуле 1:50 (рисунок 1а). Удельная электропроводность раствора соли по мере протекания поглощения ее на поверхности породы снижается пропорционально изменению концентрации электролита. Прямолинейные зависимости логарифма удельной электропроводности раствора карбоната калия от времени свидетельствуют о протекании процесса по первому порядку (рисунок 1 б).

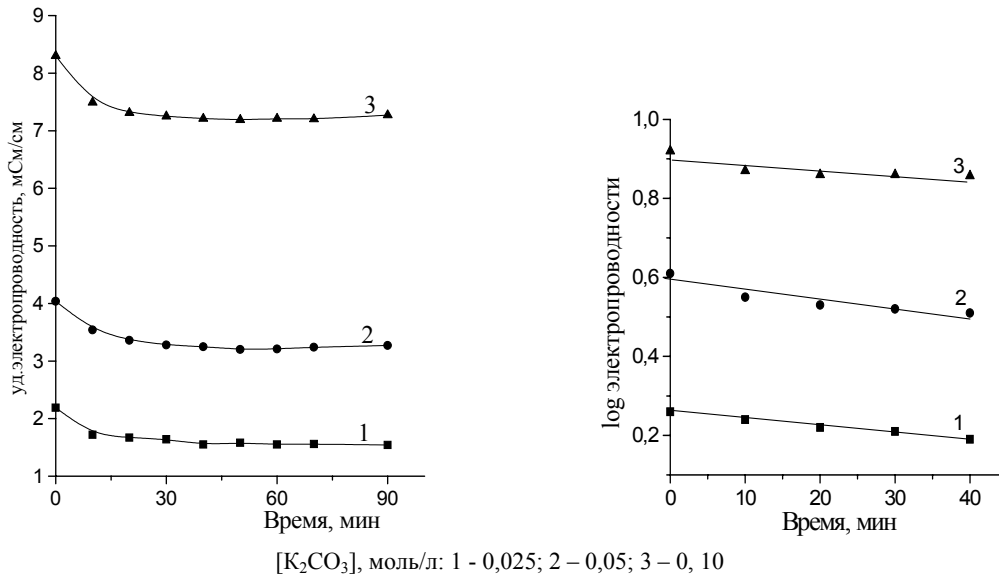


Рисунок 1– Кинетические кривые сорбции карбоната калия на вмещающей породе при различных концентрациях соли (а) и их анаморфозы в логарифмических координатах (б)

Степень поглощения карбоната калия и привес его на поверхности ВП возрастают во времени и достигают своего предельного значения через 20-30 минут (рисунок 2а,б).

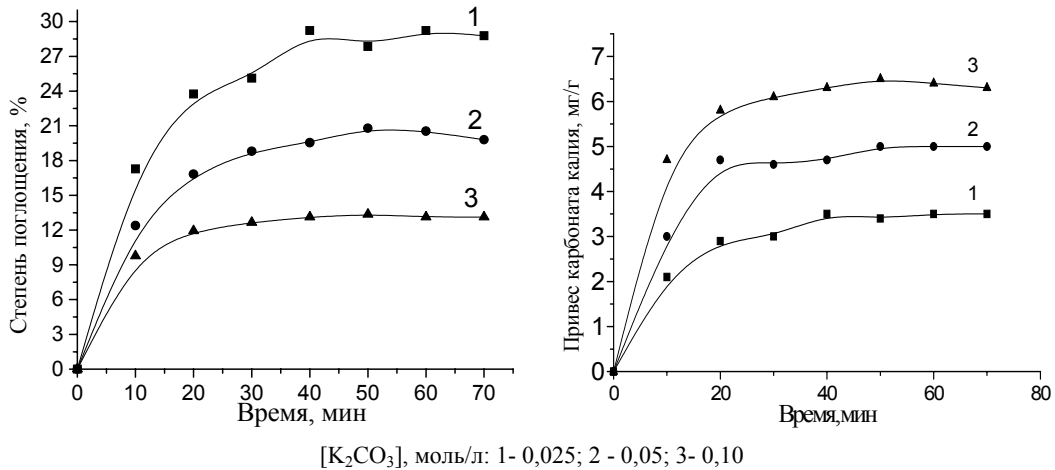


Рисунок 2 – Зависимость степени поглощения (а) и накопления K_2CO_3 (б) на вмещающей породе от времени

В таблице 5 приведены предельные значения степени поглощения адогл, привеса и рассчитанные кажущиеся константы скорости ($K_{эф}$) процесса поглощения карбоната калия породой. С разбавлением раствора величины α и ($K_{эф}$) возрастают, а привес соли на породе снижается. Константа скорости процесса активации карбонатом калия ниже в 1,4-2,3 раза в сравнении с фосфатом натрия [18].

Таблица 5 - Показатели сорбции карбоната калия на вмещающей породе

[K_2CO_3], моль/л	α погл. , %	Привес, мг/г ВП		$K_{эф} \cdot 10^{-4}, c^{-1}$
		соли	калия	
0,025	29,22	3,54	2,00	2,60
0,05	19,55	4,73	2,67	1,66
0,10	13,13	6,34	3,58	1,26

Было изучено влияние природы иона металла и функциональной группы гуминового сорбента на процесс сорбции ионов различных металлов на вмещающей породе и на ее активированных и модифицированных формах. Результаты исследования представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Сорбционные свойства сорбентов на основе вмещающих угольных пород и выветрелых углей Центрально-Казахстанского региона

Состав сорбента	Ni ²⁺			Cu ²⁺			Pb ²⁺		
	Статическая обменная емкость СОЕ								
	мг-экв/г	мг/г	%	мг-экв/г	мг/г	%	мг-экв/г	мг/г	%
ВП	0,28	8,2	12	0,43	13,7	21	0,45	46,6	22
ВП-КК	0,33	9,7	16	0,53	16,8	26	0,55	57,0	27
ВП-КК-ГК	0,40	11,8	22	0,65	20,5	34	0,70	72,5	33
ВП-КК-ГК	0,48	14,0	24	1,00	31,8	50	0,78	80,8	38
ВП-КК-ГК	0,73	21,4	36	1,80	57,2	90	1,45	150,2	73
ВП-АГК	0,58	17,0	28	1,50	47,6	76	1,57	162,7	80

Примечания : ВП – вмещающие породы, КК – карбонат калия, ГК – гуминовые кислоты, АГК – аминокуминовые кислоты, СГК- сульфогуминовые кислоты; Т:Ж 1:50, [Me²⁺] - 0,05 моль/л.

Как видно из таблицы 6, сорбционная емкость вмещающих пород после щелочной активации возросла в среднем в 1,18-1,23 раза в ряду ионов металла: Ni²⁺ < Cu²⁺ < Pb²⁺. Активирующий эффект щелочных растворов на алюмосиликаты вмещающих пород обусловлен возрастанием в их составе содержания обменного щелочного металла, а также формированием на его поверхности поверхностно-активной высокодисперсной фазы гидроалюмосиликатных структур. СОЕ активированной поверхности вмещающей породы значительно возрастает при модификации ее поверхности гуминовыми сорбентами - в 1,24 – 3,40 раз в зависимости от природы модификатора в ряду: ГК < СГК < АГК и в ряду ионов металлов: Ni²⁺ < Cu²⁺ < Pb²⁺. Более высокая сорбирующая активность аминокуминоминеральных сорбентов в сравнении с ГК и СГК обусловлена комплексобразующим влиянием атомов азота. При этом отмечена наибольшая селективность аминсорбентов по сорбции ионов меди.

Более наглядное представление об эффективности процессов активации и модификации вмещающих пород гуминовыми сорбентами дают полученные изотермы сорбции для различных концентраций растворов меди (рисунок 3).

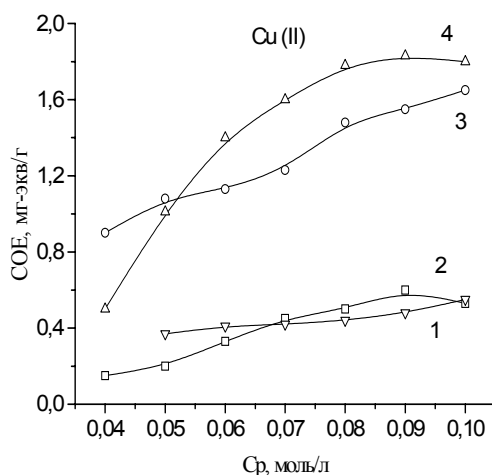
1 - ВП, 2 – ВП- FeCl₃-АГК, 3 - АГК, 4 – ВП - КК - АГК

Рисунок 3 – Изотермы сорбции ионов меди вмещающей породой и ее модифицированными формами

Из рисунка 3 следует, что сорбенты АГК и ВП-КК-АГК обладают большей сорбционной способностью по сравнению с природным образцом. Низкая активность состава сорбента ВП-FeCl₃-АГК обусловлена комплексобразованием ионов железа с АГК. Следует также отметить, что высокая емкость гуминоминеральных сорбентов достигнута при значительно малом содержании в их составе гуминовых соединений (40-60 мг/г породы), что, вероятно, обусловлено формированием на поверхности неорганического носителя устойчивой и поверхностно-активной высокодисперсной фазы гидроалюмосиликатов с привитым слоем гуминовых сорбентов в наноразмерном

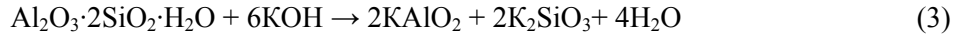
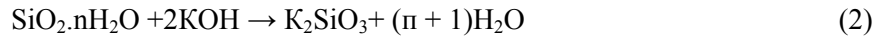
состоянии. Высокую сорбционную активность гидроалюмосиликатов также подтверждает работа [20].

Механизм образования поверхностно-активной фазы на поверхности породы при щелочной активации включает следующие процессы:

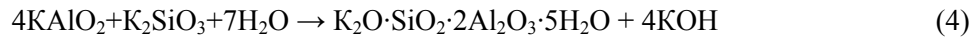
Гидролиз карбоната калия с образованием гидроксида калия:



Разрушение связей Si-O-Al и Si-O-Si алюмосиликата под действием щелочи и выход в раствор оксидов кремния и алюминия с образованием силикатных и алюминатных ионов:

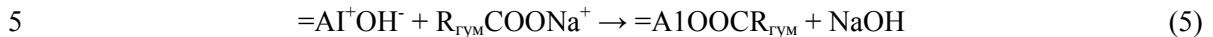


Последующая конденсация гидратированных силикатных и алюминатных ионов приводит к формированию новых коллоидных гидроалюмосиликатных структур:



Эти структуры, плохо растворяются в алюминатно-щелочном растворе и осаждаются на поверхности алюмосиликата в виде поверхностно-активной высокодисперсной фазы, обладающей высокой сорбционной способностью, что подтверждается повышением сорбируемости гуминовых соединений на активированной поверхности по механизму лигандного обмена.

Основными центрами прививки гуминовых кислот и их производных на поверхности породы могут также служить обменные ионы, координационно ненасыщенные ионы алюминия, железа, магния на поверхности частиц алюмосиликата. Значительное содержание силанольных и алюминольных групп на поверхности предполагает взаимодействие гуминовых кислот с ними по механизму анионного обмена:



Подтверждением механизма анионного обмена являются проведенные нами опыты по изучению модификации вмещающей породы гуматом натрия методом кондуктометрии. Было отмечено повышение удельной электропроводности и симбатное увеличение pH во времени при 20° (рисунок 4а). На рисунке 4б и в таблице 7 представлены кинетические кривые и параметры иммобилизации гумата натрия на вмещающей породе. Показано, что эффективность иммобилизации гумата натрия возрастает при повышении температуры процесса от 20°С до 40° и 60°С в 1,44 и 2,16 раз. Сорбция ионов меди гуминоминеральным образцом возрастает при повышении температуры в 2,26 раз.

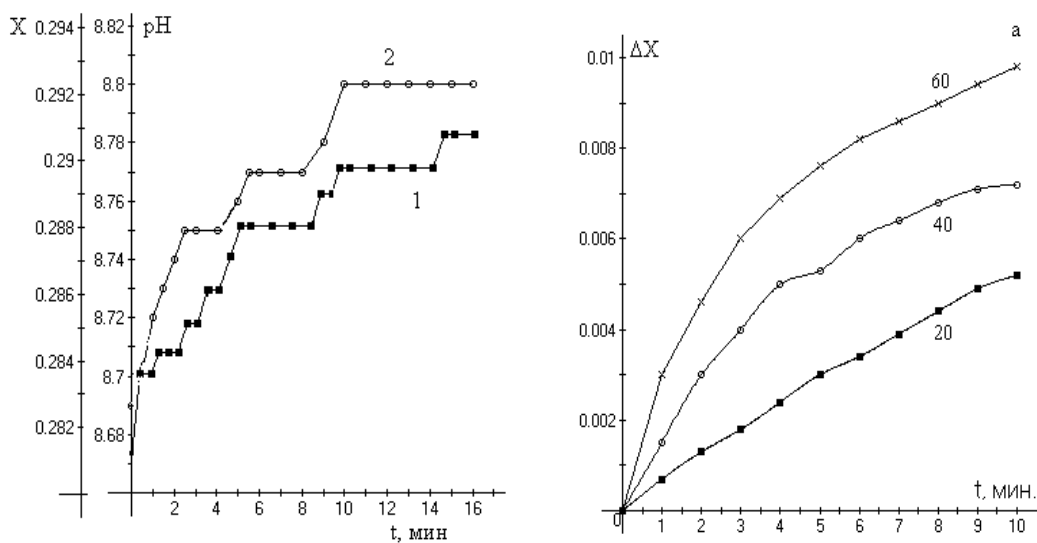


Рисунок 4 – Изменение удельной электропроводности и pH во времени (а) и кинетические кривые (б) процесса взаимодействия ВП с ГНА

Таблица 7 - Кинетические параметры процесса иммобилизации

Реагенты	$k_{эфф} \cdot 10^2, c^{-1}$ при температуре, °C			$E_a, кДж/моль$	COE (Cu^{2+}), мгэкв/г	
	20	40	60		20°C	60°C
ВП - ГNa	3,16	4,56	6,84	15,54	0,35	0,79

Полученные в работе гуминоминеральные сорбенты на основе вмещающей породы нерастворимы в воде, вымываемость гуматов -минимальная.

Заключение. Таким образом, в работе предложен новый доступный и эффективный алюмосиликатный носитель на основе вмещающих пород угольных шахт для производства органоминеральных сорбентов. Новые гуминоминеральные сорбенты эффективны при небольшом содержании в их составе гуминовых производных. Они характеризуются технологичностью, высокой селективностью к ионам никеля, свинца и меди, низкой токсичностью. Гуминоалюмо-силикатные сорбенты могут быть использованы для очистки сточных вод ряда промышленных предприятий и техногенно загрязненных почв от тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соросовский образовательный журнал. -1996. -№4. - С.52-59.
- [2] Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Наумкин Н.И., Губайдуллина А.М., Гревцев В.А., Сучкова Г.Г., Михайлов А.П., Гордеев А.С. Рациональный комплекс методов изучения состава и свойств природных сорбентов как основы выбора инновационных технологий переработки и перспективных направлений использования минерального сырья // Georesursy. -2015. -Vol.1.-№4(63). - P.56-62.
- [3] Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. - Алматы: Принт-S, 2007. - 373 с.
- [4] Адрышев А. К., Струнникова Н. А., Даумова Г. К., Идришева Ж.К. Оценка сорбционной способности и катионообменной емкости сорбентов на основе природных алюмосиликатов // Мат-лы Междунар. науч. конф. «Индустриально-инновационная политика - новый этап развития Казахстана». - Усть-Каменогорск, 2003. - ч.1.- С.152-153.
- [5] Rosa A.H., Vicente A.A., Rocha J.C. A new application of humic substances: activation of supports for invertase immobilization // Fresenius J. Anal. Chem. - 2002. – Vol. 368. – P. 730-733
- [6] Кертман С.В., Хридохин Н.А. Способ получения гуминокремнеземного сорбента. Патент РФ. № 2108859. Оpubл. 20.04.1998.
- [7] Александров И.В., Канделаки Г.И., Куликова И.П. Цеолит-гуминовые сорбенты для очистки сточных вод // Хим.тверд. топлива.-1994.-№4-5.-С.136-141.
- [8] Янута Ю., Лиштван И., Абраменко А. Способ получения композиционных гранулированных гуминовых сорбентов тяжелых металлов на минеральном носителе. Патент РБ № 10647.
- [9] Perminova I.V., Karpouk L.A., Ponomarenko S.A., Kirk Hatfield, Konstantinov A.I, Norbert N., Muzafarov A.M. Controlling aqueous sorption of humic substances on silica gel by directed alkoxisilyl-derivatization on their functionalities // Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. - 2012. – Vol.396. - P. 224-232.
- [10] Prado A.G.S., Miranda B.S. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface // Coll. And Surf. - 2004. – Vol.242. - P.137-143.
- [11] Тарасевич Ю.И., Лукьянова В.В., Тельбиз Г.М. Взаимодействие гуминовых веществ с нанокластерами гидроксокатионов алюминия на поверхности каолинита по данным ИК-спектроскопии // Теорет. и эксперимент. хим. - 2005. - Т.41, №1. - С.45-49.
- [12] Пожиленкова П.В., Апонасенко А.Д., Филимонов В.С. Исследование формирования и структурных характеристик адсорбированного слоя органического вещества на частицах минеральной взвеси на примере процессов адсорбции гумата натрия на глинистых минералах // Мат-лы X юбилейного междунар. симп. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». - Томск, 2003. – С.78.
- [13] Гельфмай И.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В., Мандзий И.Р. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность - 2002. - №8. - С. 50-56
- [14] Гельфман М.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В.Адсорбция ионов меди, свинца и кадмия на минеральном сорбенте, модифицированном растворами щелочи // Химическая промышленность - 2002. - №2. - С. 3-6
- [15] Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Способ получения сорбента для извлечения ионов металлов из водных растворов. Патент РК №24748. Оpubл. 17.10.2011. Бюл. № 10.
- [16] Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Способ получения сорбентов для очистки растворов от тяжелых металлов. Патент РК №24747. Оpubл. 17.10.2011, бюл. № 10
- [17] Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Исследование сорбционных свойств отходов угледобычи // Изв. НАН РК, сер. хим. – 2008. - № 3. – С. 77-79.
- [18] Амирханова А.К., Аккулова З.Г. Кинетика активации вмещающих пород угольных шахт и сорбция ионов металлов на их модифицированных поверхностях // Изв. НТО «Кахак». - 2008. - №3 (22). - С. 24-29.

[19] Рябова И.Н. Органоминеральный сорбент из угля Шубаркольского месторождения // Химия твердого топлива. - 2010. - №3 (5). - С. 51-53.

[20] Щербакоева Е.В. Гидролизированные природные алюмосиликаты – эффективные сорбенты для загрязненных вод // Вестник Санкт-Петербургского университета. - 2007, сер. 7, вып 1. - С.93-97.

REFERENCES

- [1] Lisichkin G.V. *Soros Educational Journal*. **1996**, No 4, P.52-59 (in Russ.)
- [2] Lygina T.Z., Mikhailova O.A., Naumkin N.I., Gubaidullina A. M., Grevtsev V.A., Suchkov G.G., Mikhailov A.P., Gordeev A.S. *Georesursy*, **2015**, Vol.1, No 4 (63), P. 56-62. (in Russ.)
- [3] Ergozhin E.E., Akimbaeva A.M. Organomineral sorbents and multifunctional system based on natural alumino-silicate and carbon-mineral raw materials. Almaty, **2007**. 373 p. (in Russ.)
- [4] Adryshev A.K., Strunnikova N.A., Daumova G.K., Idrisheva I.K. *Materials of Intern. scientific. Conf. Industrial and Innovation Policy - a new stage of development of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk*, **2003**, P.152-153. (in Russ.)
- [5] Rosa A.H., Vicente A.A., Rocha J.C.J. *Anal. Chem.*, **2002**, Vol.368, P.730-733.(in Eng)
- [6] Kertman S.V., Hritohin N.A. *Russian patent*. No 2108859, Publ. 20.04.1998. (in Russ.)
- [7] Aleksandrov I.V., Kandelaki G.I., Kulikova I.P. *Solid Fuel Chemistry*, **1994**, No 4-5, P.136-141. (in Russ.)
- [8] Yanuta U., Lishtvan I., Abramenko A. *RB Patent*, **2000**, No 10647. (in Russ.)
- [9] Perminova I.V., Karpouk L.A., Ponomarenko S.A., Kirk Hatfield, Konstantinov A.I, Norbert N. Muzafarov A.M. *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2012**, Vol.396, P. 224-232. (in Eng)
- [10] Prado A.G.S., Miranda B.S. *Coll. And Surf*, **2004**, Vol.242, P.137-143.(in Eng)
- [11] Tarasevich YI, VV Lukyanov, Telbiz GM *Teoret. and experiment. Chem*, **2005**, Vol.41, No 1, P.45-49. (in Russ.)
- [12] Pozhilenkova P.V., Aponasenko A.D., Filimonov V.S. *Materials of X anniversary Int. Symp. "Optics of atmosphere and ocean. The physics of the atmosphere. Tomsk*, **2003**, P.78. (in Russ.)
- [13] Gel'fman I.I., Tarasova Y.W., Shevchenko I.R. Mandziy I.R. *Chemical industry*, **2002**, No 8, P. 50-56. (in Russ.)
- [14] Gelfman M.I., Tarasova Y., Shevchenko T.V., *Chemical industry*, **2002**, No 2, P. 3-6
- [15] Akkulova Z.G., Amirhanova A.K., Zhakina A.Ch., Utegenova A.S. *RK No 24748 Patent*. Publ. 17.10.2011. Bull. No 10. (in Russ.)
- [16] Akkulova Z.G., Amirhanova A K., Zhakina A.Ch., Utegenova A.S., *RK No 24747, Patent*. Publ. 17.10.2011, Bull. No 10(in Russ.)
- [17] Akkulova Z.G., Amirhanova A.K., Zhakina A.Ch., Utegenova A.S. *News of KNAS ser. Chem*, **2008**, No 3, P. 77-79. (in Russ.)
- [18] Amirhanova A.K., Akkulova Z.G. *News STS "Qakhaq"*, **2008**, No 3 (22), (P. 24-29. (in Russ.)
- [19] Ryabova I.N. *Solid Fuel Chemistry*, **2010**, No (5), P. 51-53. (in Russ.)
- [20] Shcherbakova E.V. *Bulletin of St. Petersburg State University*, **2007**, Ser.7, No.1, P.93-97. (in Russ.)

**З.Ғ. Аққұлова, А.Қ. Әмірханова, А.К. Жакина,
З.М. Молдахметов, Е.П. Василец, Г.Қ. Құдайберген, О.В. Арнт**

Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды

КӨМІР ШАХТАЛАРЫНЫҢ ЖАНАС ЖЫНЫСТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ГУМИНМИНЕРАЛДЫ СОРБЕНТТЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация: Жұмыста Қарағанды таскөмір бассейнінің көмір шахтасы мен Шұбаркөл көмір кен орнының тотыққан көмірлерінен жанас жыныстары - көмір өндірісінің қалдықтары негізіндегі гуминминералды сорбенттердің алу нәтижелері көрсетілді. Жанас жыныстардың, гуминді қышқылдар мен олардың аминок және сульфотуындыларының сипаттамалары көрсетілді. Кондуктометрия әдісі көмегімен жанас жыныстардың бетінің калий карбонатымен белсендіруі зерттелді, белсендірілген бетте ауыр металдар иондарының сорбциясы мен белсендіру кинетикасының мәліметтері келтірілген. Жанас жыныстардың белсендірілген беткейінде гумин қышқылдары мен олардың туындыларының имобилизациясы жүргізілді және алынған гуминминералды сорбенттердің сорбциялық қасиеттері зерттелінді. Жыныстарды металл иондары мен гуминді сынамалармен белсендіру және модификация үрдістерінің әсерінің салыстырмалы зерттеулері жүргізілді. Жанас жыныстардың сілтілік белсендіру мен модификациялау үрдістерінің механизмдері болжалды. Жыныста гуминминералды сорбенттердің аз мөлшерінде жоғары сорбциялық қасиеттер көрсететіні анықталды. Алынған сорбенттер түсті металлургия мен химиялық өндірістерде ағынды суларды тазалауда, технологияда ластанған жерлерді тазартуда қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: жанас жыныстары, гуминді қышқылдар, гуминді қышқылдардың туындылары, гуминминералды сорбенттер, сорбция.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 23 – 31

UDC 665.656.2;622.361.16

A.K.Akurpekova, N.A.Zakarina, G.V.Akulova, O.Dalelkhanuly, D.A.ZhumadullaevJSC «D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty
akurpekova@mail.ru**THE PLATINUM CATALYST SUPPORTED
ON ZIRCONIUM PILLARED MONTMORILLONITE
IN THE ISOMERIZATION OF EASY PETROL FRACTION**

Abstract. Pt/ZrCaHMM-catalysts with various ratio of $Zr^{4+}/CaHMM$ equal to 1,5; 2,5; and 5,0 mmol/g of clay have been tested in the course of an isomerization of easy fraction of straight-run gasoline (beg. of boil-70°C). It is shown what optimum activity in reaction of a hydroisomerization of easy petrol fraction shows 0,35%Pt/Zr (2,5) CaHMM-catalyst on which the amount of isomers in comparison with initial gasoline grows from 10,4 to 21,2 mas.%. The increase of octane number makes 13 units. The optimum amount of middle and the strong acid centers (43,4 and 25,7%) has the Pt-catalyst with a Zr-ratio equal to 2,5 mmol /gCaHMM. For Pt/Zr(2,5) CaHMM-catalysts the correlation of activity with the amount of middle and strong acid centers is observed. It is shown that on the studied catalysts in the range of temperatures 250-400°C benzene in initial light gasoline in number of 1,3% is isomerized to the methylcyclopentane having high octane number. The optimum temperature interval equal to 350-400°C for realization of n paraffins isomerization is determined.

Key words: Pillared montmorillonite, catalyst, platinum, zirconium, petrol, isomerization. octane number.

УДК 665.656.2;622.361.16

А.К. Акурпекова, Н.А.Закарина, Г.В.Акулова, О.Далелханулы, Д.А. Жумадуллаев

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

**Pt-КАТАЛИЗАТОР, НАНЕСЕННЫЙ НА ЦИРКОНИЕВЫЙ
СТОЛБЧАТЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ, В ИЗОМЕРИЗАЦИИ
ЛЕГКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ**

Аннотация. Pt/ZrCaHMM- катализаторы с различным соотношением $Zr^{4+}/CaHMM$ 1,5; 2,5; и 5,0 ммоль/г глины были испытаны в процессе изомеризации легкой фракции прямогонного бензина (н.к.-70°C). Показано, что оптимальную активность в реакции гидроизомеризации легкой бензиновой фракции проявляет 0,35%Pt/Zr(2,5)CaHMM-катализатор, на котором количество изомеров по сравнению с исходным бензином растет от 10,4 до 21,2 мас.%. Прирост октанового числа составляет 13 единиц. Оптимальное число средних и сильных кислотных центров (43,4 и 25,7%) приходится на Pt-катализатор с соотношением 2,5 ммоль/г= $Zr^{4+}/гCaHMM$. Для Pt/Zr(2,5)CaHMM-контактов, наблюдается корреляция активности с средним и сильным кислотными центрами. Показано, что на исследованных катализаторах в интервале температур 250-400°C бензол в исходном легком бензине в количестве 1,3% изомеризуется в метилциклопентан, имеющий высокое октановое число. Определен оптимальный температурный интервал 350-400°C для осуществления изомеризации n-парафинов.

Ключевые слова: Столбчатый монтмориллонит, катализатор, платина, цирконий, бензин, изомеризация, октановое число.

Введение. Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, обычно содержат значительное количество линейных парафинов с низкими октановыми числами и поэтому не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина без дополнительного облагораживания [1-4]. Современные требования увеличивают спрос на высокоэффективную технологию изомеризации легких бензиновых фракций, выкипающих до 70⁰С и состоящих из парафинов C₅-C₆ преимущественно линейного строения (н-парафинов), благодаря ее возможности снижать концентрацию бензола в бензине при сохранении или повышении октановых характеристик товарного бензина. Повышения октанового числа бензиновых фракций можно добиться, подвергая их процессу изомеризации, осуществляемого в среде водорода [5-8].

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов. При этом следует вести процесс так, чтобы поддерживать минимальный выход ароматических соединений и олефинов, что достигается путем подбора катализатора и условий протекания процесса [9-12].

Технология изомеризации легких бензиновых фракций, которая заключается в получении высокоразветвленных углеводородов из прямоцепочечных и монометилзамещенных парафиновых углеводородов с одновременным гидрированием бензола приобретает все большее значение в производстве моторных топлив и становится стратегическим «бензиновым процессом» для производства современных высококачественных автобензинов [13-15].

Столбчатые глины являются новым классом пористых материалов, используемых в качестве носителей катализаторов и сорбентов [16-18].

Цель настоящей работы- изомеризация легких бензиновых фракций на платиносодержащем катализаторе, нанесенном на циркониевый столбчатый монтмориллонит, для превращения линейных алканов C₅ и C₆, имеющих низкие октановые числа, в разветвленные изомеры с более высоким октановым числом.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов была использована тщательно измельченная монтмориллонитовая глина (Са-форма) Таганского месторождения без выделения мономинеральной фракции монтмориллонита (ММ). Н-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой 0,1н раствором H₂SO₄ с последующим отмыванием от ионов SO₄²⁻. Активированную глину формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150⁰С и далее подвергали прокаливанию при 500⁰С. Подготовленную Н-форму ММ использовали как исходный материал для пилларирования.

Внедрение в межслоевые пространства монтмориллонита циркониевых комплексов [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺, осуществляли по известным методикам [19-21].

В синтезированных нами образцах соотношение Zr⁴⁺/глина составляло 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. Полученный продукт (Zr-СаНММ) отделяли центрифугированием, отмывали до отрицательной реакции на Cl⁻-ионы, формовали, сушили в тонком слое сначала при комнатной температуре, затем при 150⁰С и далее подвергали прокаливанию при 500⁰С.

Pt-катализаторы на основе модифицированных глин готовили методом пропитки перечисленных выше носителей водными растворами H₂PtCl₆. Образцы формовали, высушивали на воздухе и в сушильном шкафу, прокаливали при температурах 200, 400 и 500⁰С с разложением солей до оксидов и последующим восстановлением оксидов до металлического состояния при обработке водородом при температурах 200 и 450⁰С. Содержание платины в катализаторах составило 0,35 мас. %.

Процесс проводили в интервале температур 250-400⁰С при атмосферном давлении водорода, мольном отношении H₂:C₆H₁₄=3,5 и объемной скорости подачи сырья, составляющей 0,82 ч⁻¹. Объем катализатора - 5см³. Углеводородный состав продуктов реакции анализировали на

хроматографе «ХРОМОС ГХ-1000». В качестве сырья процесса изомеризации используется легкая бензиновая фракция (н.к. - 70⁰С).

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены данные по элементному составу исходной кальциевой и активированной Н-формы Таганского монтмориллонита и катализаторов на основе ZrCaНММ с различным соотношением Zr⁴⁺/CaНММ 1,5; 2,5 5,0; ммоль/г глины. В таблицу 1 включены средние значения содержания элементов, полученные из 3-х измерений в весовых %.

Таблица 1 – Элементный состав 0,35%Pt/ZrCaНММ, ZrCaНММ с различным содержанием Zr, исходного и активированного монтмориллонита

Образец	С	О	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Zr	Pt	Итого
CaММ	14,35	46,40	0,25	2,20	10,53	23,46		1,30	0,13	1,37			100
CaНММ	14,27	45,50		2,08	10,78	24,55		0,69	0,18	1,94			100
Zr(1,5)CaНММ	2,92	48,81		1,58	17,41	21,50		0,24	0,20	1,51	5,83		100
Zr(2,5)CaНММ	2,78	48,72		1,60	16,56	22,31		0,32	0,17	1,63	5,92		100
Zr(5,0)CaНММ	2,73	48,16	0,13	1,26	19,82	19,19		0,12	0,12	1,09	7,37		100
0,35%Pt/Zr(1,5)/CaНММ	3,68	47,91		1,51	17,66	21,11		0,18	0,16	1,51	5,56	0,73	100
0,35%Pt/Zr(2,5)/CaНММ	3,45	48,15		1,65	16,99	21,53		0,25	0,21	1,53	5,16	1,09	100
0,35%Pt/Zr(5,0)/CaНММ	3,54	47,39		1,23	20,66	18,11	0,28	0,11	0,1	1,09	6,51	0,99	100

Из анализа данных таблицы 1 следует, что кислотная активация приводит к полному удалению натрия из глины, уменьшению относительных количеств кальция и магния. Дальнейшее снижение количеств кальция и магния наблюдается при пилларировании цирконием. По данным элементного анализа количество циркония в пилларированном ММ растет от 5,83 до 5,92 и 7,37мас.% с ростом количества циркония в пилларирующем растворе, минимальное количество Ca, равное 0,12вес.%, найдено в образце Zr(5,0)CaНММ с максимальным количеством циркония. Введение платины в состав пилларированного цирконием ММ незначительно снижает содержание Zr в катализаторе. Так, в случае Zr CaНММ с содержанием Zr 1,5; 2,5; 5,0 ммоль/г введение 0,35% Pt снижает количество Zr с 5,83% до 5,56%, с 5,92 до 5,16% и с 7,37 до 6,51% для всех трех концентраций циркония соответственно.

Легкая фракция прямогонного бензина (н.к.–70⁰С) по данным группового хроматографического анализа содержит 31,1мас.% парафинов, 10,4мас.% изопарафинов, 3,2 мас.% ароматических соединений, 8,6мас.% нафтенов и 17,1мас.% олефинов.

Изомеризация легкой фракции прямогонного бензина на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaНММ-катализаторе при различных температурах приводит к существенному изменению состава бензина и повышению октановых чисел (рисунок 1).

Как видно из рисунка 1 при 250⁰С количество ароматических соединений и нафтенов растет, а парафинов почти не меняется, количество изопарафинов значительно растет. Такое изменение состава бензина сопровождается ростом октанового числа на 5 единиц по исследовательскому методу. Дальнейшее повышение температуры изомеризации до 300⁰С повышает количество изопарафинов, ароматических соединений и нафтенов, а количество олефинов в катализате снижается. Максимальное образование изопарафинов наблюдается при температуре 350⁰С, их содержание составляет 18,3%. Октановое число катализата по исследовательскому методу повышается на 7 пунктов по сравнению с исходной бензиновой фракцией. При 400⁰С количества олефинов, парафинов снижаются, а изомеров, ароматических соединений и нафтенов растет. О.ч. бензина в этих условиях увеличивается на 9 единиц по сравнению с о.ч. исходного бензина.

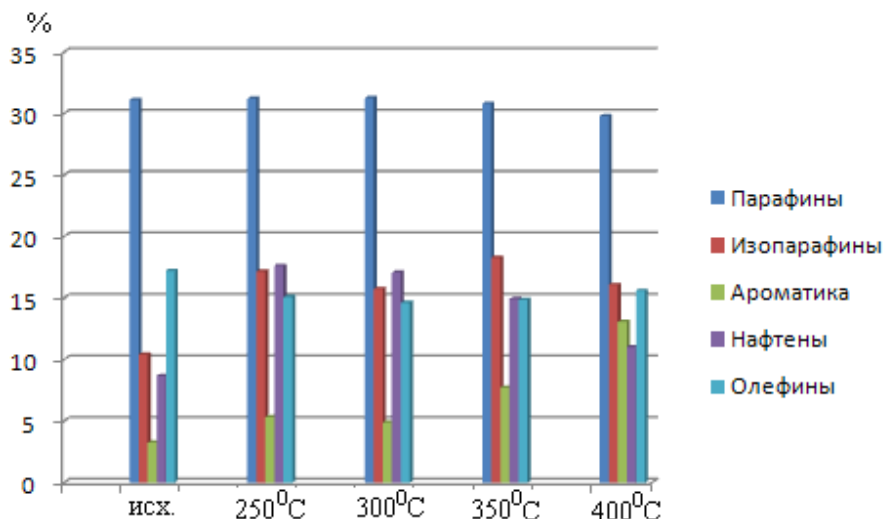


Рисунок 1 - Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM –катализаторе при различных температурах

Таким образом, на 0,35%Pt/Zr(1,5)CaHMM- катализаторе максимальное содержание изомеров найдено при 350⁰С, по сравнению с исходным прямогонным бензином. Количество изопарафинов растет от 10,4 до 18,3 мас.%. О.ч. изомеризата растет на 7 единицы по исследовательскому методу возможно за счет роста количеств изомеров. Максимальный прирост октанового числа наблюдается при 400⁰С, оно составляет 9 единиц по сравнению с исходным бензином. В данном случае повышение о.ч. прямогонного бензина происходит в основном за счет увеличения содержания ароматических углеводородов.

При увеличении концентрации пилларирующего агента Zr⁴⁺ до 2,5 ммоль/г глины выход изопарафинов во всем изученном интервале температуре увеличивается по сравнению с результатами на катализаторе с концентрацией пилларирующего агента (Zr⁴⁺), равном 1,5ммоль/г.

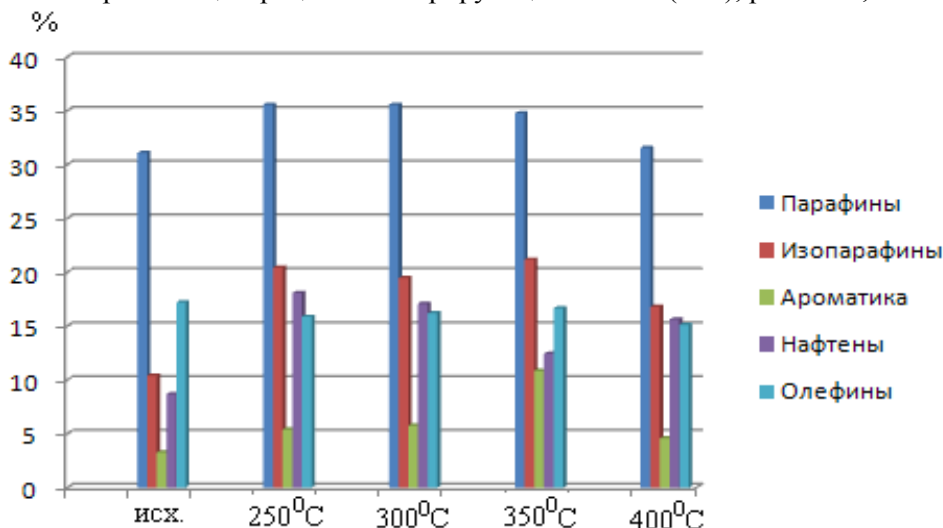


Рисунок 2 – Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0,35%Pt/Zr(2,5)CaHMM –катализаторе при различных температурах

При проведении процесса на этом катализаторе при 250⁰С наблюдается снижение количеств олефинов при одновременном росте количеств изопарафинов и нафтенов. Прирост октанового числа при этой температуре составляет 9 единиц по исследовательскому методу за счет образующихся изомеров. При 300⁰С количество изомеров, и нафтенов почти в 2 раза растет по сравнению с

исходным бензином: изомеров от 10,4 масс.% до 19,5 масс.% и нафтенов от 8,6 масс.% до 17,1 масс.%. Содержание олефинов снижается, а количество ароматических углеводородов незначительно растет. О.ч. изомеризата растет на 9 единиц по исследовательскому методу. При повышении температуры до 350⁰С количество изопарафинов, ароматических углеводородов и нафтенов растет, при одновременном снижении количеств олефинов. Такое изменение состава бензина сопровождается ростом октанового числа на 13 единиц по исследовательскому методу. При 400⁰С содержание изопарафинов и ароматических соединений растет, а количество олефинов снижается. О.ч. бензина в этих условиях увеличивается на 5 единиц по сравнению с о.ч. исходного бензина.

На основании исследований данных на 0,35%Pt/Zr(2,5)CaНММ-катализаторе оптимальная активность наблюдается при температуре 350⁰С. Количество изопарафинов и ароматических углеводородов по сравнению с исходным бензином значительно растет от 10,4 до 21,1мас.% и ароматических углеводородов от 3,2 до 10,8 масс.%. О.ч. изомеризата растет на 13 единиц по исследовательскому методу, возможно за счет роста количеств изопарафинов и ароматических углеводородов.

При увеличении концентрации пилларирующего агента Zr⁴⁺ до 5,0 ммоль/г глины при 250⁰С содержание изомеров и ароматических углеводородов значительно увеличивается, при этом количество нафтенов растет. Прирост октанового числа по исследовательскому методу составляет 7 единиц. При 300⁰С количество изопарафинов растет по сравнению с исходным бензином от 10,4 до 17,9 масс.%, а ароматики – от 3,2 до 11,7масс.%. При подобранных условиях октановое число изомеризата растет на 6 единиц по исследовательскому методу за счет образующихся изомеров и ароматических углеводородов. При 350⁰С содержание изопарафинов, ароматики и нафтенов существенно растет, а количество олефинов снижается. С повышением температуры отчетливо прослеживается тенденция роста количеств изомеров, образующихся из парафинов. Прирост октанового числа по исследовательскому методу составляет 9 единиц. При 400⁰С групповой состав бензина характеризуется ростом содержания изомеров, ароматических соединений и нафтенов при одновременном снижении количества нафтенов.

Полученные результаты по составу бензинов в результате гидрооблагораживания легкой фракции прямогонного бензина на 0.35%Pt/Zr(5,0)CaНММ-катализаторе при различных температурах представлены на рисунке 3.

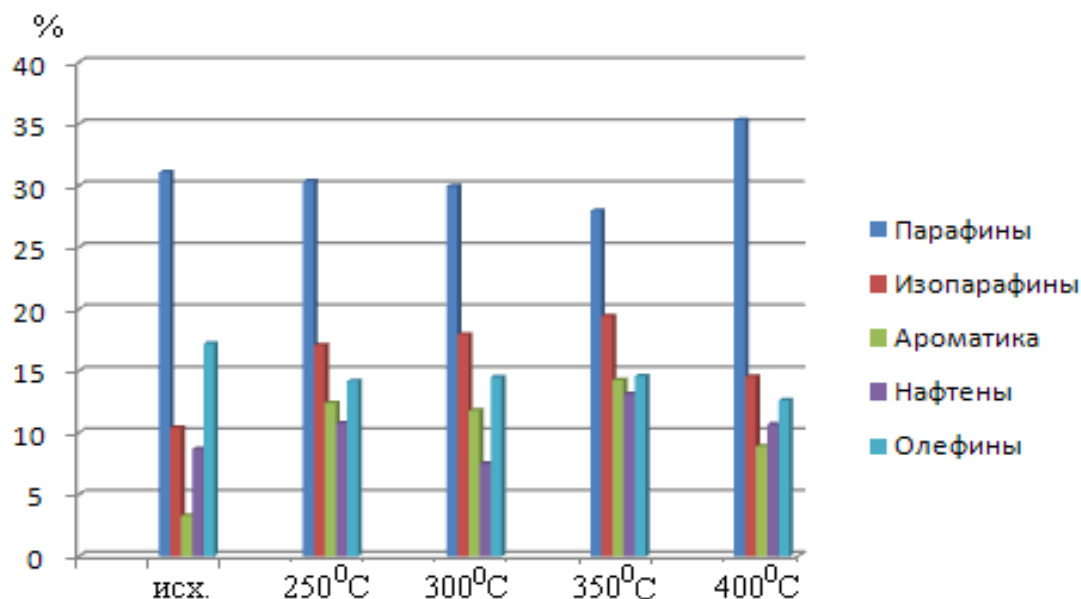


Рисунок 3 – Групповой состав легкой бензиновой фракции до и после изомеризации на 0.35%Pt Zr(5,0)CaНММ-катализаторе при различных температурах

Таблица 2 - Изомеризация легкой бензиновой фракции на 0,35% Pt/ZrCaHMM-композитном катализаторе при соотношениях Zr/CaHMM=1,5; 2,5 и 5,0 ммоль/г

Наименование		Выход продуктов реакции, %			Прирост октанового числа
		Изопарафины	Ароматика	Бензол	
Исходный бензин		10,4	3,2	1,3	
Соотношение Zr:CaHMM	T, °C				
1,5	250	17,1	5,3	-	5
	300	15,7	4,8	-	4
	350	18,3	7,7	-	7
	400	16,1	13,0	-	9
2,5	250	20,4	5,4	-	10
	300	19,5	5,8	-	9
	350	21,2	10,8	-	13
	400	16,8	4,5	-	5
5,0*	250	17,1	12,4	-	7
	300	18,0	11,7	-	6
	350	19,4	14,2	-	9
	400	14,5	8,9	-	3

Как видно из рисунка 3 максимальный выход целевых продуктов изомеризации в присутствии данного катализатора достигается в области температур 350⁰С. Количество изопарафинов по сравнению с исходным бензином растет от 10,4 до 19,4 мас.%, а содержание ароматических углеводородов увеличивается от 3,2 до 14,2 мас.%. При подобранных условиях о.ч. изомеризата по исследовательскому методу растет на 9 единиц за счет образующихся изопарафинов и ароматических углеводородов.

Таким образом, если сравнить результаты на катализаторах в зависимости от концентрации пилларирующего агента, то максимальный выход изомеров и прирост о.ч. по исследовательскому методу приходится на катализатор Pt/Zr(2.5)CaHMM при 350⁰С. Количество изомеров растет на 10,8масс.% по сравнению с исходным бензином (от 10,4 до 21,2 масс.%). Прирост октанового числа составляет 13 единиц (таблица 2). Следует отметить, что изомеризат, полученный на всех изученных катализаторах при температурах 250-400⁰С не содержит бензола, а в исходном бензине его содержание составляет 1,3%.

Интересным представляется сопоставление кислотных характеристик пилларированного монтмориллонита в зависимости от количества введенного циркония.

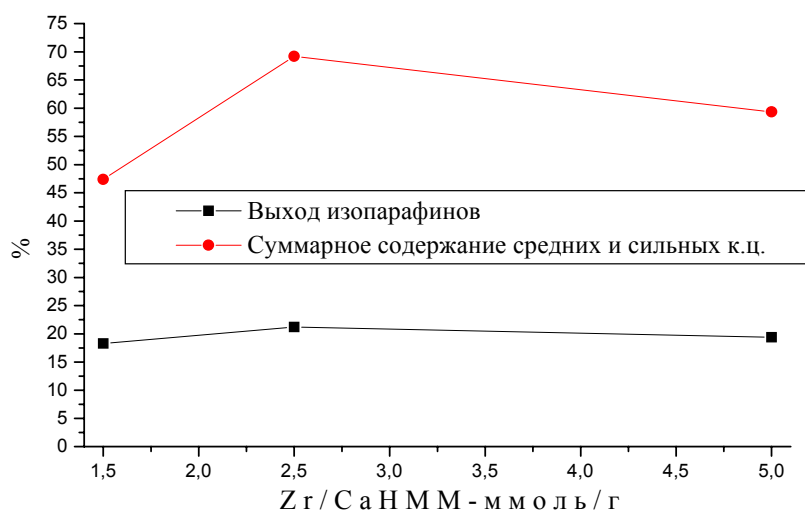


Рисунок 4 - Зависимость выхода изопарафинов и суммарного содержания средних и сильных к.ц. от количества циркония в Pt/ZrCaHMM- катализаторах

Таблица 3 – Кислотность Zr(1,5)-, (2,5)-, (5,0)CaHMM-катализаторов по данным ТПД аммиака.

№	Образец	Содержание К.ц.	Кислотные центры			
			Слабые <200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные >300 ⁰ С	Общая кислотность
1	Zr(1.5)CaHMM	%	52.60	29.99	17.41	100
		мкмоль NH ₃ /г	61.33	34.96	20.30	116.59
2	Zr(2.5)CaHMM	%	30.71	43.45	25.74	100
		мкмоль NH ₃ /г	41.73	59.04	35.11	135.88
3	Zr(5.0)CaHMM	%	40.65	42.48	16.87	100
		мкмоль NH ₃ /г	85.30	89.13	35.40	209.83

Как видно из таблицы 3, спектр кислотности приготовленных катализаторов претерпевает изменения в зависимости от содержания Zr. С увеличением концентрации Zr от 1.5 до 5.0 ммоль/г глины общая кислотность растет почти в 2 раза со 116,59 мкмоль NH₃/г до 209,83 мкмоль NH₃/г, одновременно происходит перераспределение кислых центров по силе. Растет доля средних кислотных центров с 34,96 мкмоль NH₃/г (Zr=1.5 ммоль/г глины) до 89,13 мкмоль NH₃/г (Zr =5,0 ммоль/г глины). Баланс распределения кислотных центров по силе в каждом образце индивидуален. У образца с содержанием Zr 1,5 ммоль/г глины количество слабых к.ц. превалирует, к.ц. средней силы меньше почти в 2 раза, а количество сильных к.ц. меньше, практически, в 3 раза, чем к. ц. слабой силы. Для образца с содержанием Zr 2.5 ммоль/г глины наоборот, превалируют к.ц. средней силы и их доля составляет 43,45%(59,04 мкмоль NH₃/г). Подобная картина наблюдается и у образца с содержанием Zr 5.0 ммоль/г. глины, однако для этого образца характерны более высокие относительные количества слабых к.ц.(40,65%), в то время как относительная доля средних к.ц. сохраняется примерно равной(42,48%), а относительное количество сильных к.ц. снижается до 16,87% по сравнению с Zr(2.5)CaHMM.

Из рисунка 4 видно, что кривые зависимости выхода изопарафинов и суммарного содержания средних и сильных к.ц. от количества циркония в Pt/ZrCaHMM- катализаторах имеют один максимум, приходящийся на содержание циркония 2,5ммол/г. Именно на композитном катализаторе с этим содержанием циркония отмечены максимальные выходы изопарафинов и максимальное число средних и сильных кислотных центров (43,4 и 25,7%).

Таким образом, для изученных Pt/ZrCaHMM-катализаторов наблюдается корреляция изомеризирующей активности с суммарным содержанием средних и сильных кислотных центров.

Выводы. На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что 0,35%Pt/ZrCaHMM-катализаторы с различным содержанием Zr обладают умеренной изомеризирующей активностью при переработке легкой фракции прямогонного бензина. На оптимальном составе платинового катализатора суммарный выход изомеров достигает 21,2%, что обеспечивает прирост октанового числа 13 единиц. Следует отметить, что наряду с изомеризацией n-алканов на изученных катализаторах протекает изомеризация бензола, что представляется перспективным направлением производства экологически чистого высокооктанового бензина.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена в рамках проекта 0256/ГФ4 «Регулирование физико-химических и каталитических свойств модифицированных слоистых алюмосиликатов для синтеза высокооктановых изомеров из n-парафинов нефти».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Смирнов В.К. Талисман Е.Л., Капустин В.М., Бабаева И.А. и др. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции //Нефтепереработка и нефтехимия –2005. -№2. -С.14-17.
 [2] Овчаров С.Н., Савенкова И.В. Платиносодержащие катализаторы облагораживания легких бензиновых фракций //Вест. Астрах. Гос. Техн. Унив. Серия Химич. технология -2005. -№6. - С.94-97.

- [3] Боруцкий П.Н., Кириллов А.В., Петров В.В. Применение платинированного цеолитсодержащего катализатора при переработке бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия –2014. -№1. -С.5-8.
- [4] Брагин А.Ю., Завалинская И.С., Филиппов Е.Ф. Совершенствование технологии облагораживания прямогонной бензиновой фракции // Вестник Самар. Гос. Техн. Ун-та. Серия Технические науки -2010. -№4. - С.198-204.
- [5] Шакун А.Н., Федорова М.Л. Эффективность различных типов катализаторов и технологий изомеризации легких бензиновых фракций // Катализ в промышленности –2014. -№5. -С.29-37.
- [6] Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов // Катализ в промышленности –2006. -№5. -С.31-41.
- [7] Ахметов Т.В., Терегулова Э.И., Абдульминев К.Г., Богданова З.Х. Варианты комбинированной технологии каталитического риформинга и изомеризации бензиновых фракций // Нефтегазовое дело. Электрон. науч. ж.-2013. -№3. –С.284-290.
- [8] Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Мельчаков Д.А., Довженко Н.Н. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies 4. -2011, №4. –Р.438-452.
- [9] Луговской А.И., Логинов С.А., Сысоев В.А., Макеев С.А., Шакун А.Н., Федорова М.Л. Среднетемпературная изомеризация легких бензиновых фракций // Химия и технология топлив и масел. -2000. №5. –С.30-33.
- [10] Савенкова И.В., Овчаров С.Н. Комплексное облагораживание бензиновых фракций // Вестник Астрах. Гос. Техн. Унив. Серия Химия, Химическая технология -2005. -№6. - С.45-48.
- [11] Мириманян А.А., Вихман А.Г., Боруцкий П.Н. О повышении качества изокомпонентов для производства перспективных автобензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. -№7. – С.5-14.
- [12] Ягфаров Л.И., Технологическое оформление процесса каталитической изомеризации легкой бензиновой фракции // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий. -2013. -№1. –С.61-65.
- [13] Сердюк Д.В., Сердюк В.А., Ашкинази Л.А. Разработка и внедрение экологически улучшенных автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. №1. –С.17-19.
- [14] Лапидус А.Л., Ментюков Д.А., Дергачев А.А. и др. Изомеризация н-гексана на Pt-содержащих цеолитах L и эрионите // Нефтепереработка и нефтехимия -2005. -№7. - С.9-12.
- [15] Тураносов А.В., Гоев М.М., Коронатов Н.Н., Богданчик Н.Л. и др. Применение процесса изомеризации «Изомалк-2» на установке Л-35-11/300 // Нефтепереработка и нефтехимия –2011. -№5. -С.14-16.
- [16] Gil A., Landia L.M. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays // Catal. Rev. – Sci Eng. – 2000. – Vol.42, №1. - P.145-212.
- [17] Yamanaka S., Brindley G.W. High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride // Clays and clay Minerals. – 1979. – Vol.27. – P.119-124.
- [18] Del Castillo H.L., Grange P. Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite // Appl. Catal. A. – 1993. – Vol.103, №1. – P 23-24.
- [19] Gil A., Massinon A., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays // Microporous Materials. – 1995. – Vol.4, №5. – P.369-378.
- [20] Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В. Pt- катализаторы на столбчатом цирконийсодержащем монтмориллоните в изомеризации н-гексана // Известия НАН РК. Сер.хим. -2007. -№3. –С. 27-31.
- [21] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. Catalytic behaviour of combined palladium – acid catalysts: use of Al and Zr- pillared montmorillonite as supports. Part I: Reactivity of linear branched and cyclic hexane hydrocarbons // Applied Catal. – 2001. – Vol.207. – P.323-332.

REFERENCES

- [1] Smirnov V.K., Talisman E.L., Kapustin V.M., Babaeva I.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2005**, 2, 14-17 (in Russ.).
- [2] Ovcharov S.N., Savenkova I.V. *Vest. Astrah. Gos. Tekhn. Univ. Seriya Him. Tekhnologiya*, **2005**, 6, 94-97 (in Russ.).
- [3] Boruckij P.N., Kirillov A.V., Petrov V.V. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2014**, 1, 5-8 (in Russ.).
- [4] Bragin A.YU., Zavalinskaya I.S., *Vest. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Seriya Tekhn. nauki*, **2010**, 4, 198-204 (in Russ.).
- [5] SHakun A.N., Fedorova M.L. *Kataliz v promyshlennosti*, **2014**, 5, 29-37 (in Russ.).
- [6] Agabekov V.E., Sen'kov G.M. *Kataliz v promyshlennosti*, **2006**, 5, 31-41 (in Russ.).
- [7] Ahmetov T.V., Teregulova E.H.I., Abdul'minev K.G., Bogdanova Z.H. *Neftgazovoe delo. EHlektron. nauch. Zh.*, **2013**, 3, 284-290 (in Russ.).
- [8] Kuznecov P.N., Tverдохлебов V.P., Kuznecova L.I., Kazbanova A.V., Mel'chakov D.A., Dovzhenko N.N. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies 4*. **2011**, 4, 438-452.
- [9] Lugovskoj A.I., Loginov S.A., Sysoev V.A., Makeev S.A., SHakun A.N., Fedorova M.L. *Himiya i tekhnologiya topliv i masel*, **2000**, 5, 30-33 (in Russ.).
- [10] Savenkova I.V., Ovcharov S.N. *Vestnik Astrah. Gos. Tekhn. Univ. Seriya Himiya, Himicheskaya tekhnologiya*, **2005**, 6, -45-48 (in Russ.).
- [11] Mirimanyan A.A., Vihman A.G., Boruckij P.N. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2007**, 7, 5-14.

- [12] YAgfarov L.I., Geologiya, geoekologiya i resursnyj potencial Urala i sopredel'nyh territorij, **2013**, 1, S.61-65 (in Russ.).
- [13] Serdyuk D.V., Serdyuk V.A., Ashkinazi L.A. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, – **2001**, 1, S.17-19 (in Russ.).
- [14] Lapidus A.L. Mentjukov D.A. Dergachev A.A. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2005**, 7, S.9-12 (in Russ.).
- [15] Turanov A.V., Goev M.M. Koronov N.N., Bogdanchik N.L. i dr. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, **2011**, 5, 14-16 (in Russ.).
- [16] Gil A., Landia L.M. *Catal. Rev. – Sci Eng.* **2000**, 42, 1, 145-212.
- [17] Yamanaka S., Brindley G.W. *Clays and clay Minerals*, **1979**, 27, 119-124.
- [18] Del Castillo H.L., Grange P. *Appl. Catal. A.* **1993**, 103, 1, P 23-24.
- [19] Gil A., Massinon A., Grange P. *Microporous Materials*, **1995**, Vol.4, №5, P.369-378.
- [20] Malimbaeva M.M., Zakarina N.A., Akulova G.V. *Izvestiya NAN RK. Ser.him*, **2007**, 3, 27-31 (in Russ.).
- [21] Issaadi R., Garin F., Chitour Ch.E., Maire G. *Applied Catal.* **2001**, 207, 323-332.

А.К.Ақурпекова, Н.А.Закарина, Г.В.Акулова, О.Далелханулы, Жумадуллаев Д.А.

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

БАҒАНАЛЫ ЦИРКОНИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТІНЕ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН Pt-КАТАЛИЗАТОРЫНДА ЖЕҢІЛ ЖАНАРМАЙ ФРАКЦИЯЛАРЫН ИЗОМЕРЛЕУ

Аннотация. Тура айдалған жанармайдың жеңіл фракцияларын (б.к.-70⁰С) изомерлеу үрдісінде әр түрлі ара қатынастағы Zr⁴⁺/CaНММ 1,5; 2,5; и 5,0 ммоль/г Pt/ZrCaНММ – катализаторы сыналды. Жеңіл бензин фракциясын гидроизомерлеу реакциясында 0,35%Pt/Zr(2,5)CaНММ-катализаторы оңтайлы белсенділік көрсеткен, бастапқы жанармаймен салыстырғанда изомерлердің саны 10,4тен 21,2 мас.%. дейін өскен. Октан санының өсімі 13 бірліктерді құрайды. Орташа және күшті қышқыл орталықтарының саны оңтайлы 2,5 ммоль/г=Zr⁴⁺/гCaНММ ара қатынастағы Pt-катализатор болып келеді (43,4 және 25,7%). Pt/Zr(2,5)CaНММ-контакт үшін орташа және күшті қышқыл орталықтары санымен белсенділік арасында өзара байланысы байқалды. Бастапқы жеңіл жанармайда бензол 1,3% октан саны жоғары метилциклопентанға изомерленуі 250-400⁰С аралық температурада зерттелген катализаторларда көрсетілген. Қ-парафиндерді изомерлеуді жүзеге асыру үшін оңтайлы температура 350-400⁰С анықталды.

Тірек сөздер: Бағаналы монтмоиллонит, катализатор, платина, цирконий, жанармай, изомеризация, октан саны.

Сведения об авторах

Закарина Н.А. – д.х.н., проф. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 nelly_zakarina@rambler.ru;

Ақурпекова А.К. – к.х.н., с.н.с. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90, akurpekova@mail.ru;

Акулова Г.В. – н.с. Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90, gbaburina55@rambler.ru;

Далелханулы О. – м.н.с., Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 orken_kz777@mail.ru;

Жумадуллаев Д.А. – м.н.с., Алматы, ул. Кунаева 142, ИТКЭ им Д.В. Сокольского, 291-67-90 dauletmmm@mail.ru;

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 32 – 38

**A.E. Konurbayev, A.B. Bayeshov, T.E. Gaipov, B.E. Myrzabekov,
A.B. Mahanbetov, N.B. Sarsenbayev, U.A. Abduvaliyeva, A.A. Adaybekova**

JSC «D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry», Almaty, Kazakhstan
e-mail: abdumida14@gmail.com

**ELECTROCHEMICAL METHOD OF WASTEWATER TREATMENT
REFINERIES FROM PHENOL, AMMONIA NITROGEN AND SULFIDES**

Abstract. In this work it is shown the results of the pilot test cleaning of technological condensate of device delayed coking from phenol, sulphide and ammonium nitrogen. Enlarged pilot tests were carried out on the territory of JSC IFCE named after D.V. Sokolsky. It is shown the results of the removal of ammonia nitrogen from wastewater by electrochemical and chemical oxidation with sodium hypochlorite. It is found that an aqueous solution of hypochlorite ions is fed into the reaction chamber, and this solution oxidizes ammonia nitrogen in the waste water. It is made a design of a diaphragm electrolytic cell to reduce the consumption of hypochlorite. It is offered an improved process flow diagram of a pilot test. The two-stage electrochemical oxidation and chemical oxidation with sodium hypochlorite gives high efficiency cleaning process. The degree of purification of the process condensate delayed coking from harmful components consist of the following: the degree of purification of phenol - 29,1-50%, the degree of purification of ammonium - 55-63,9%, the degree of purification of sulfide ions 96-98,4%. It is shown the effectiveness of the proposed method of electrochemical oxidation of sulfides, ammonia nitrogen and phenol in the purification of water and process condensate from these impurities.

Key words: electrochemistry, phenol, sulfides, ammonia nitrogen, degree of purification, lumpy electrodes, testing, pilot plant

УДК 541.13; 628.543.3/9

**А.Е. Конурбаев, А.Б. Баяшов, Т.Э. Гаипов, Б.Э. Мырзабеков,
А.Б. Маханбетов, Н.Б. Сарсенбаев, У.А. Абдувалиева, А.А. Адайбекова**

Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ ОТ ФЕНОЛОВ,
АММОНИЙНОГО АЗОТА И СУЛЬФИДОВ**

Аннотация. В работе приведены результаты пилотных испытаний по очистке технологического конденсата установок замедленного коксования (УЗК) от фенола, сульфидов и аммонийного азота. Укрупненные пилотные испытания проведены на территории АО ИТКЭ им. Д.В. Сокольского. Показаны результаты удаления аммонийного азота из стоков методом электрохимического и химического окисления гипохлоритом натрия. Установлено, что гипохлорит-ионы, подаваемые в виде водного раствора в реакционную камеру хорошо окисляют аммонийный азот в сточной воде. С целью снижения расхода гипохлорита разработана конструкция диафрагменного электролизера. Предложена усовершенствованная принципиальная технологическая схема проведенного пилотного испытания. Вследствие двухступенчатости электроокисления и химического окисления гипохлоритом натрия достигнута высокая эффективность процесса очистки. Степень очистки технологического конденсата УЗК от вредных компонентов составила: для фенола - 29,1-50 %, для аммония - 55-63,9 %, для сульфид-ионов 96-98,4 %. Показана эффективность использования предложенного метода электрохимического окисления сульфидов, аммонийного азота и фенола при очистке водно-технологического конденсата от указанных примесей.

Ключевые слова: электрохимия, фенол, сульфиды, аммонийный азот, степень очистки, кусковые электроды, испытание, пилотная установка

В результате интенсивной деятельности нефтеперерабатывающей промышленности наносится значительный вред естественным экологическим системам, а ликвидация последствий загрязнения может длиться десятилетиями. Многочисленные продукты, образующиеся при нефтепереработке в больших количествах попадают в промышленные, атмосферные и хозяйственно-бытовые сточные воды и вместе с ними поступают в водоемы, подземные водоносные горизонты, почву и т.д. При этом нарушается ход естественных биохимических процессов, что нередко может приводить к различным заболеваниям, а иногда и к гибели флоры и фауны. Вследствие этого, решение проблем нефтесодержащих сточных вод стало одним из глобальных.

Несмотря на то, что проблеме очистки нефтесодержащих стоков посвящено значительное количество работ, она полностью практически так и не решена. В этом аспекте электрохимические методы отличаются от других методов - промышленной безопасностью, рентабельностью, экологической безвредностью, а также высокой экономической и энергетической эффективностью.

В связи вышесказанным, целью предлагаемой работы явилась разработка комбинированной технологии электрохимического окисления фенола, аммонийного азота, нефтепродуктов и сульфидов в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).

В наших ранних научных работах [1-20] опубликованы результаты по разработке электрохимических методов очистки отработанных растворов и сточных вод нефтеперерабатывающих производств.

На основе этих данных авторами проведены научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по электрохимическому методу очистки сточных вод от фенола, сульфидов и аммонийного азота. В связи с этим **целью работы** явилось проведение пилотных испытаний по очистке технологического конденсата установок замедленного коксования (УЗК) с использованием специально разработанной комбинированной пилотной установки и установление оптимальных условий очистки указанного конденсата от фенола, сульфидов и аммонийного азота. В качестве **объекта исследования** выступает технологический конденсат УЗК ТОО «Павлодарский Нефтехимический завод» (ПНХЗ).

Исследовано физико-химическое удаление аммонийного азота из стоков методом электрохимического и химического окисления гипохлоритом натрия.

В результате проведенных на первом этапе испытаний выяснилось, что электрогенерированные на основе подачи поваренной соли гипохлорит-ионы, подаваемые в виде водного раствора в реакционную камеру хорошо окисляют аммонийный азот в сточной воде, что является безопасным для производства и экономически целесообразным. На генерирование 1 кг гипохлорита натрия потребуется 3,4 кг поваренной соли. На очистку 1,0-1,2 м³ технологического конденсата расход электроэнергии составит – 2,5-3,0 кВт. Тогда как аэрационный метод потребовал бы для подогрева 1 кубометра стока - 15,0-17,0 кВт энергии и продувку воздухом 10,0-12,0 кВт.

Результаты укрупненных лабораторных испытаний приведены в таблице 1. Для снижения расхода гипохлорита была разработана конструкция диафрагменного электролизера, где катодное пространство отделено от анодного асбестовой диафрагмой. Преимущество данного способа заключается в том, что образовавшиеся на катоде гипохлорит-ионы не могут проникнуть к аноду, тем самым устраняется восстановление гипохлорит-ионов на катоде. Поскольку скорость химического окисления фенола и аммонийного азота требует больше времени, гипохлорит-ионы задерживаются в растворе до 1 часа. Полное разделение католита от анолита дает возможность селективно синтезировать гипохлорит-ионы из хлорид-ионов, продукта окисления гипохлорита натрия. Таким образом, была достигнута 1,5-2 -кратная экономия реагента гипохлорита натрия. Эти преимущества данной конструкции позволяют существенно снизить себестоимость процесса очистки и уменьшить конструкционные размеры электролизной очистки технологического конденсата УЗК и установок цеха.

Технологическая схема конструкции усовершенствованной укрупненной пилотной установки с производительностью 1300-3000 м³/ч представлена на рисунке 1, из которого видно, что технологический конденсат подается в электролизер с кусковыми графитовыми анодами, далее поступает во второй электролизер с кусковыми анодами с разделенными катодными пространствами. При соблюдении токовой нагрузки сточная вода очищается от основных количеств сульфид-ионов и фенолов. Для повышения степени очистки от фенолов и аммонийного азота к анолиту

вводится электросинтезированный активный гипохлорит натрия из поваренной соли. Для повышения эффективности электроокисления технологического конденсата нами предусмотрен частичный возврат очищаемого раствора до 25-30% на начальную точку ввода конденсата циркуляционным насосом. Это приведет к повторному прохождению непрореагировавшего фенола через фильтрующий кусковой анод (доокисление), а также к возврату хлорида натрия для улучшения электропроводности конденсата.

На рисунках 2 и 3 показана принципиальная схема и вид электролизера по выработке гипохлорита натрия для усовершенствованной установки.

На каждый отсек католита и анолита с нижней частью электролизера подается 20 % раствор хлорида натрия. На катоде генерируются гидроксил ионы и водород газ, на аноде хлор газ. Хлор, взаимодействуя с гидроксидом образует гипохлорит-ионы. Образовавшийся гипохлорит натрия выводится из верхней части электролизера и подается в анодный отсек второго электролизера (диафрагменный электролизер).

Первый из электролизеров имеет 7 анодов и 5 катодов. Изготовленные из нержавеющей стали катоды, одновременно играют роль проницаемых перегородок.

Пространство между катодами формирует анодную камеру, которая разделяется от катодов пористыми перегородками и заполняется кусковыми графитовыми электродами.



Рисунок 1 – Усовершенствованная принципиальная технологическая схема проведенного пилотного испытания

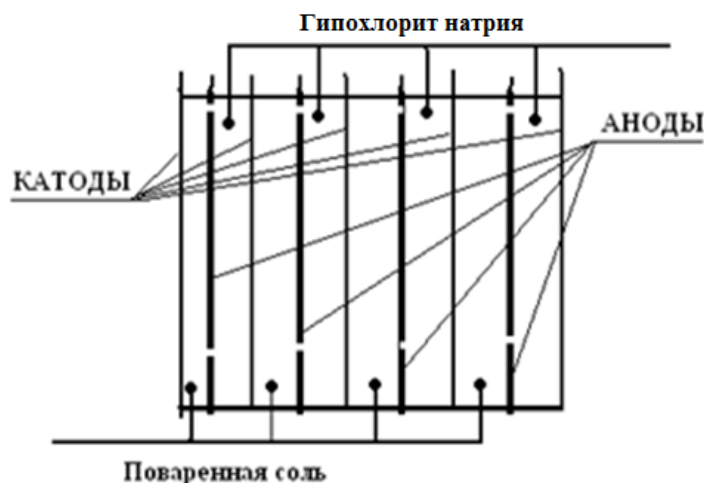


Рисунок 2 - Принципиальная технологическая схема усовершенствованного электролизера по выработке гипохлорита натрия из поваренной соли

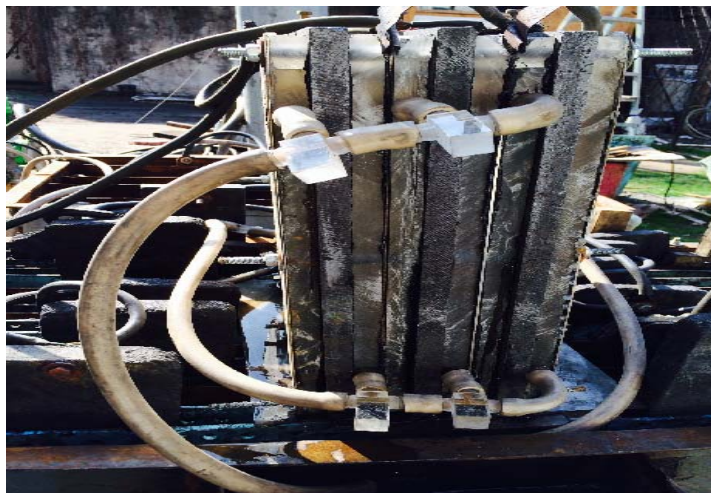


Рисунок 3 - Фото электролизера по выработке гипохлорита натрия



Рисунок 4 - Место ввода технологического конденсата в пилотный электролизер

Соединение катодов параллельное. Для поляризации кусковых электродов на каждой анодной секции расположены два токоподвода из графита, в которые дополнительно для уменьшения падения напряжения вставлены графитовые стержни. Аноды также соединены параллельным проводом с внешней стороны данной установки. Для циркуляции электролита в катодах присутствуют пропускные отверстия, поочередно в нижних и верхних частях. Камеры 1 и 4 секции второго электролизера соединены циркуляционным насосом, что дает возможность возвращать часть раствора, т.е. непрореагировавшие примеси поступают обратно в первую камеру. Описанная конструкция обеспечивает не сквозное протекание электролита, а последовательное, через каждую секцию. Для удаления аммонийного азота с непрореагировавшего фенола нами принято решение провести окисление этих продуктов гипохлорит-ионами. Для этого электролизным способом синтезирован гипохлорит натрия, который подавался во второй электролизер с разделенными катодными пространствами, где гипохлорит-ионы полностью участвуют в реакциях окисления.

На рисунке 4 представлено фото электролизера, представляющего собой механическую нефтеловушку для разделения нефтепродуктов. Как видно из приведенного рисунка, нефтепродукты разделяются от технологического конденсата в зависимости от различия в плотностях. Нефтепродукты, вследствие меньшей плотности чем плотность воды всплывают в верхнюю часть кармана нефтеловушек.

Исходное содержание загрязняющих веществ в конденсате составило: фенола - 110 мг/л, сульфидов - 650 мг/л, аммония - 360 мг/л.

Степень очистки технологического конденсата УЗК от вредных компонентов после первой ступени электролизной стадии очистки (через два электролизера): от сульфид-ионов составила 96-98%, фенола - 29,1%. Степень очистки техконденсата от аммонийного азота после электрохимического обезвреживания на стадии промежуточной очистки составила 1,82%. Такое низкое значение степени очистки фенола и аммония объясняется с высокими содержаниями сульфид-ионов в техконденсате. После второго электролизера с подачей к ванне дополнительно электрохимически синтезированного гипохлорита натрия, степень очистки составила для фенола - 29,1-50 %, для аммония - 55-63,9 %, для сульфид ионов 96-98,4 %. Стадия химического обезвреживания позволила очистить аммонийный азот на 93,4% в соответствии с подаваемым количеством гипохлорит-иона. Результаты укрупненных лабораторных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний, проведенных в АО «ИТКЭ им. Д.В. Сокольского» по очистке техконденсата УЗК ТОО «ПНХЗ»

Проба №	ПНХЗ						Состав пробы	Сила тока I, А
	Фенол мг/л	Степень очистки, %	Сульфиды мг/л	Степень очистки, %	Аммонийный азот, мг/л	Степень очистки, %		
Исходная № 1	110	-	650	-	360	-	---конденсат ПНХЗ	---
Проба № 1 после электролизера	108	1,82	60,5	90,7	356	1,11	После 30 мин электролиза, скорость протока 500 л/час	250
Проба № 2 после установки	78	29,1	26	96	160	55,5	После 60 мин электролиза, скорость протока 600 л/час NaClO ₂ /х синтезированный, скорость подачи 5 л/ час	500
Проб № 3 после установки	55	50	10,7	98,4	130,5	63,9	После 120 мин электролиза, скорость протока 600 л/час, NaClO ₂ /х синтезированный, скорость подачи 5 л/ час	500, 250
Исходная № 2	105	-	630	-	357	-		-
Проба № 1 после 1 . после электролизера	61	41,9	50	92,9	272	23,8	После 30 мин электролиза, скорость протока 500 л/час NaCl	500
Проба № 2 После после установки	39	63,8	12	98,0 8	134,3	62,4	После 60 мин электролиза, скорость протока 500 л/час NaClO 1:1, скорость подачи 10 л/ час	500
Проба № 3 После после установки (2 проход)	20	80,9	4	99,1	32,5	90,9	После 120 мин электролиза, скорость протока 500 л/час NaClO 1:1 скорость подачи 10 л/ час	500
Проба № 4 Химическое окисление гипохлоритом в реакторе	14,0	86,6	3	99,4	25,4	93,4	Гипохлорид разбавленный 1:1 1500 мл конденсат+ 15 мл ClO ⁻	

Таким образом, на территории АО «ИТКЭ» успешно проведены укрупненные пилотные испытания. В целом, электрохимическое окисление, как альтернативный способ очистки водно-технологического конденсата от сульфидов, аммонийного азота и фенола, является весьма эффективным. Высокая эффективность электролизной установки обеспечивается за счет двухступенчатости электроокисления и дополнительного химического окисления гипохлоритом натрия, синтезированного путем электролиза из поваренной соли.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Инновационный патент РК №29831, А.Б. Басшов, Т.Э. Гаипов, А.Е. Конурбаев, Н.С. Иванов, Н.Б. Сарсенбаев, Г.Н. Ибрагимова. Способ очистки сточных вод от сульфид ионов. пуб. 15.05.2015, бюл. № 5

- [2] Баешов А.Б., Журинов М.Ж. Иванов Н.С. Мырзабеков Б.Э. Электрохимическое окисление фенола на кусковых электродах при поляризации импульсным током / Тезисы докладов Межд.конф. «Чистая вода», Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, -С.21.-25.
- [3] Баешов А.Б., Харламова Т.А., Колесников А.В., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки воды / Вестник НАН РК, 2013, № 5, с.33-44
- [4] Баешов А.Б., Конурбаев А.Е., Минтаева Г.А. Баешова А.К. Суды аммоний иондарынан тазалау / Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли: теория и практика», Караганда, 2013, с. 257-261.
- [5] Баешов А.Б., Конурбаев А.Е., Иванов Н.С. Применение кусковых электродов в очистке сточных вод нефтеперерабатывающих производств / Химическая технология (сб. тезисов и докладов) IV – Всероссийская конференция по химической технологии, Москва, Т.И, 2012, с.432-436.
- [6] Баешов А.Б. Электрохимиялық реакциялар және олардың өндірістік проблемаларды шешу мүмкіншіліктері / Тр. Пятой межд. научно-практич. конф. «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» Алматы, КБТУ, 2013, Т. 1, с. 4-8.
- [7] Баешов А.Б., Конурбаев А.Е., Ирагимова Г.Н., Тукибаева А.С. Кусковые электроды в очистке сточных вод нефтеперерабатывающих производств / Технология - 2012, Материалы Международной научно-технической конференции, 2012, Северодонецк, часть 2, с. 66.-69.
- [8] Баешов А.Б. Электрохимия в комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан / В сб.: Материалы докладов XVI Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» Екатеринбург, 2013, с.19-22.
- [9] Баешов А.Б., Иванов Н., Гаипов Т., Конурбаев А.Е., Абижанова Д.А. Электрохимическая очистка сточных вод от фенола на кусковых электродах / Сб.трудов «Проблема инновационного развития нефтегазовой индустрии» IV Международная научно-практическая конференция, Алматы, 2012, С.5-8.
- [10] Баешов А.Б., Конурбаев А., Иванов Н., Гаипов Т. Применение кусковых электродов для очистки сточных вод от органических соединений / Вестник КазНУ, сер. № 4, 2011, с. 27-33.
- [11] Баешов А.Б., Баешова А.К. Өнеркәсіп мекемелерінің қатты, сұйық және газ күйіндегі тастандыларды электрохимиялық әдістермен залалсыздандыру / Вестник КазНУ, сер.хим., 2012, № 1, С.29.-31
- [12] Bayeshov A.B. Ivanov N.S., Gaipov T.E., Konurbaev A.E. Mechanism of the electrochemical phenol oxidation on glassy-carbon electrode / IV – International Conference «Innovative ideas and technologies – 2011», Almaty, 2011, p. 14-20.
- [13] Баешов А.Б. Современное состояние электрохимии в Казахстане и ее достижения / Материалы Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». Караганда, 2011, с. 128-130.
- [14] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами / Национальный доклад по науке «О состоянии и тенденциях развития мировой и отечественной науки». Известия НАН РК (серия химии и технологии), 2011, № 2, с. 3-23
- [15] Баешов А.Б., Нурдиллаева Р.Н., Баешова А.К. Қолданылған және ағызынды суларды мыс (II) иондарынан кальций сульфидін қолдану арқылы тазалау Республикалық ғылыми-тәжірибелік конференциясының еңбектері, 20 жыл – еліміздің қалыптасуы мен даму кезеңі, Балхаш, 2011, с. 29-30
- [16] Баешов А.Б., Нурдиллаева Р.Н., Жылысбаева А.Н. Разработка электрохимического метода очистки сточных вод / Геология, география и глобальная энергия, научно-технический журнал; 2010, № 2, С.75.-79.
- [17] Баешов А.Б., Баешова А.К., Нурдиллаева Р.Н. Ақаба суларын тазалаудың химиялық әдістерінің ерекшеліктері / Материалы межд. научной конф. X-Сатпаевские чтения «Стратегический план 2020: Казахстанский путь к лидерству», Павлодар, 2010, Т.23, С.227-234.
- [18] Баешов А.Б., Жылысбаева А.К., Есжанова К.Б. Өндірістен шыққан ағызынды суларды электрохимиялық жолмен залалсыздандыру / Тр. Международной научно-практической конференции «Химия в строительных материалах и материаловедение в XXI веке», Шымкент -2008, с.144-147.
- [19] Баешов А.Б. Электрохимиялық жаңа әдістер және олардың өндіріс және халықшаруашылығы сұрақтарын шешудегі орны / Труды научно-практической конференции «Современные проблемы инновационных технологий в образовании и науке», Шымкент, 2009, с. 229-237
- [20] Баешов А.Б., Жылысбаева А.К., Есжанова К.Б. Разработка электрохимических методов очистки отработанных растворов и сточных вод от тяжелых металлов / А. Ясави атындағы ХҚТУ Хабаршысы, 2008, с.110-115.

REFERENCES

- [1] Innovation patent RK № 29831 A.B. Baeshov, T. Gaipov, A.E. Konurbaev, N.S. Ivanov, N.B. Sarsenbaev, G.N. Ibragimova. A method for purifying wastewater from sulfide ions. pub. 15.05.2015, bul. 5 (in Rus.).
- [2] Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh. Ivanov N.S. Myrzabekov B.Je. Tezisy докладov Mezhd.konf. «Chistaja voda», Moskva, RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2014, 21.-25. (in Rus.).
- [3] Baeshov A.B., Harlamova T.A., Kolesnikov A.V., Sarbaeva M.T., Sarbaeva G.T. Perspektivnye jelektrohimicheskie processy v tehnologijah ochistki vody. Vestnik NAN RK, 2013, 5,33-44 (in Rus.).
- [4] Baeshov A.B., Konurbaev A.E., Mintaeva G.A. Baeshova A.K. Sudy ammonij iondarynan tazalau. Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Problemy i perspektivy razvitija gorno-metallurgicheskoy otrasli: teorija i praktika», Karaganda, 2013, 257-261. (in Kaz.).
- [5] Baeshov A.B., Konurbaev A.E., Ivanov N.S. Primeneniye kuskovyh jelektrodov v ochistke stochnyh vod neftepererabatyvajushhih proizvodstv. Himicheskaja tehnologija (sb. tezisov i dokladov) IV – Vserossijskaja konferencija po himicheskoy tehnologii, Moskva, 2012, II, 432-436. (in Rus.).
- [6] Baeshov A.B. Jelektrohimijalyk reakcijalar zhəne olardyń  ndiristik problemalarydy sheshu mymkinshilikleri / Tr. Pjatoj mezhd. nauchno-praktich. konf. «Problemy innovacionnogo razvitija neftegazovoj industrii» Almaty, KBTU, 2013, 1, 4-8. (in Kaz.).

- [7] Baeshov A.B., Konurbaev A.E., Iragimova G.N., Tukibaeva A.S. Kuskovye jelektrody v ochildke stochnyh vod neftepererabatyvayushhih proizvodstv. Tehnologija 2012, Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii, **2012**, Severodoneck, chast' 2, 66.-69. (in Rus.).
- [8] Baeshov A.B. Jelektrohimiya v kompleksnoj pererabotke mineral'nogo syr'ja Respubliki Kazahstan. V sb.: Materialy dokladov XVI Rossijskoj konferencii «Fizicheskaja himiya i jelektrohimiya rasplavlennyh i tverdyh jelektrolitov» Ekaterinburg, **2013**, 19-22. (in Rus.).
- [9] Baeshov A.B., Ivanov N., Gaipov T., Konurbaev A.E., Abizhanova D.A. Jelektrohimiicheskaja ochildka stochnyh vod ot fenola na kuskovyh jelektrodah. Sb.trudov «Problema innovacionnogo razvitija neftegazovoj industrii» IV Mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferencija, Almaty, **2012**, 5-8. (in Rus.).
- [10] Baeshov A.B., Konurbaev A., Ivanov N., Gaipov T. Primenenie kuskovyh jelektrodov dlja ochildki stochnyh vod ot organicheskikh soedinenij. Vestnik KazNU, ser. 4, **2011**, 27-33. (in Rus.).
- [11] Baeshov A.B., Baeshova A.K. Өнеркәсіп мекемелерінің катты, суық және газ күйіндегі тастандыларды jelektrohimiyaalyk әдістермен заласыздандыру. Vestnik KazNU, ser.him., **2012**, 1, 29.-31 (in Kaz.).
- [12] Bayeshov A.B. Ivanov N.S., Gaipov T.E., Konurbaev A.E. Mechanism of the electrochemical phenol oxidation on glassy-carbon electrode / IV – International Conferense «Innovative ideas and technologies – 2011», Almaty, 2011, 14-20. (in Eng.).
- [13] Baeshov A.B. Sovremennoe sostojanie jelektrohimii v Kazahstane i ee dostizhenija. Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Geterogennye processy v obogashhenii i metallurgii». Karaganda, **2011**, 128-130. (in Rus.).
- [14] Baeshov A.B. Jelektrohimiicheskije processy pri poljarizacii nestacionarnymi tokami. Nacional'nyj doklad po nauke «O sostojanii i tendencijah razvitija mirovoj i otechestvennoj nauki». Izvestija NAN RK (serija himii i tehnologii), **2011**, 2, 3-23 (in Rus.).
- [15] Baeshov A.B., Nurdillaeva R.N., Baeshova A.K. Koldanylgan zhane agyzyndy sulardy mys (II) iondarynan kal'cij sul'fidin koldanu arkyly tazalau Respublikalyk gylimi-tәzhiribelik konferencijasynyn enbekteri, 20 zhyl – elimizdin kalyptasuy men damu kezeni, Balhash, **2011**, 29-30 (in Kaz.).
- [16] Baeshov A.B., Nurdillaeva R.N., Zhylysaeva A.N. Razrabotka jelektrohimiicheskogo metoda ochildki stochnyh vod. Geologija, geografija i global'naja jenergiya, nauchno-tehnicheskij zhurnal; **2010**, 2, P.75.-79. (in Rus.).
- [17] Baeshov A.B., Baeshova A.K., Nurdillaeva R.N. Akaba sularyn tazalaudyn himiialyk әдістерінің ерекшеліктері. Materialy mezhd. nauchnoj konf. H-Satpaevskie chteniya «Strategicheskij plan 2020: Kazahstanskij put' k liderstvu», Pavlodar, **2010**, T.23, P.227-234. (in Kaz.).
- [18] Baeshov A.B., Zhylysaeva A.K., Eszhanova K.B. Ondiristen shykkan agyzyndy sulardy jelektrohimiialyk zholmen zalasyzdandyru. Tr. Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Himiya v stroitel'nyh materialah i materialovedenie v HHI veke», Shymkent, **2008**, P.144-147. (in Kaz.).
- [19] Baeshov A.B. Jelektrohimiialyk zhana adister zhane olardyn ondiris zhane halyksharuashylygy suraktaryn sheshudegi orny / Trudy nauchno-prakticheskoy konferencii «Sovremennye problemy innovacionnyh tehnologij v obrazovanii i nauke», Shymkent, **2009**, P. 229-237 (in Kaz.).
- [20] Baeshov A.B., Zhylysaeva A.K., Eszhanova K.B. Razrabotka jelektrohimiicheskikh metodov ochildki otrabotannyh rastvorov i stochnyh vod ot tzhazhelyh metallov. A. Jasavi atyndagy HKTU Habarshysy, **2008**, P.110-115. (in Rus.).

**Ә.Е. Қоңырбаев, Ә.Б. Баешов, Т.Ә. Гаипов, Б.Ә. Мырзабеков,
А.Б. Маханбетов, Н.Б. Сарсенбаев, У.А. Абдувалиева, А.А. Адайбекова**

Д.В. Сокольский ат. жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

ФЕНОЛ, АММОНИЙ АЗОТЫ ЖӘНЕ СУЛЬФИДТЕРДЕН МҰНАЙӨНДЕУ ЗАУЫТТАРЫНАН ШЫҚҚАН АҒЫЗЫНДЫ СУЛАРДЫ ТАЗАЛАУДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСІ

Аннотация. Бұл ғылыми жұмыста баяу кокстеу қондырғысының (БҚҚ) технологиялық конденсатын фенол, сульфидтер және аммоний азоттарынан тазалау бойынша пилоттық сынақтардың нәтижелері келтірілген. Үлкейтілген пилотты сынақтар Д.В. Сокольский атындағы ЖКЭИ АҚ-да жүргізілді. Ағызынды суларынан электрохимиялық және натрий гипохлоритімен тотықтандырудың химиялық әдістері арқылы аммоний азотын жою нәтижелері көрсетілді. Реакциялық камераға сулы ерітінді ретінде құйылған гипохлорит-иондары ағызынды судағы аммоний азотын жоғары дәрежеде тотықтандыратындығы анықталды. Гипохлориттің шығынын азайту мақсатында диафрагмалы электролизер конструкциясы жасалды. Жүргізілген пилотты сынақтың жетілдірілген принципіалды технологиялық схемасы ұсынылды. Электрототығудың қос сатылылығы және натрий гипохлоритімен химиялық тотығу салдарынан тазалау процессінің жоғары эффективтілігіне қол жетті. БҚҚ технологиялық конденсатын зиянды компоненттерден тазалау дәрежесі келесі көрсеткіштерге ие: фенол - 29,1-50 %, аммоний - 55-63,9 %, сульфид-иондары 96-98,4 %. Ұсынылып отырған сульфидтер, аммоний азоты және фенолдың электрохимиялық тотығу әдісі сулы-технологиялық конденсатын аталған қоспалардан тазалау үшін эффективтілігі жоғары екендігі көрсетілді.

Тірек сөздер: электрохимия, фенол, сульфидтер, аммоний азоты, тазарту дәрежесі, түйіршікті электродтар, сынақ, пилотты қондырғы.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 39 – 44

A.S. Tukibayeva¹, Ł. Bogusława², L. Tabisz², A. Bayeshov³¹M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent;²Adam Mickiewicz University in Poznan, Poland;³D.V. Sokolsky Organic Catalysis and Electrochemistry Institute, Almaty

SYNTHESIS OF METHYL ESTERS OF BASIC AMINO ACIDS

Abstract. In this paper the results of the research of synthesis of protected disiloxane diamides in laboratory conditions are described. Simple amino acids – glucine, β-alanine - are used for the synthesis, which from these amino acids derivatives the podands are synthesized in further. Protected esters were obtained in the expected form of colorless liquids with excellent yields and verified by NMR-spectrum.

Key words: Organosilicon chemistry, disiloxanes, aminoacids, methyl esters

УДК 547-386

Тукибаева А.С.¹, Богуслава Л.², Табиш Л.², Баяшов А.³¹Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова, Шымкент;²Университет Адама Мицкевича в Познани, Польша; ³ИОКЭ им.Д.В.Сокольского, АлматыИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
ОСНОВНЫХ АМИНОКИСЛОТ

Аннотация. В данной работе были исследованы пути синтеза защищенных дисилоксановых диамидов в лабораторных условиях. Для синтеза используются простые аминокислоты – глицин, β-аланин, которые в дальнейшем из этих производных соединений аминокислот синтезируются поданды. Защищенные эфиры были получены в виде бесцветных жидкостей с высокими выходами и подтверждены с ЯМР-спектрами.

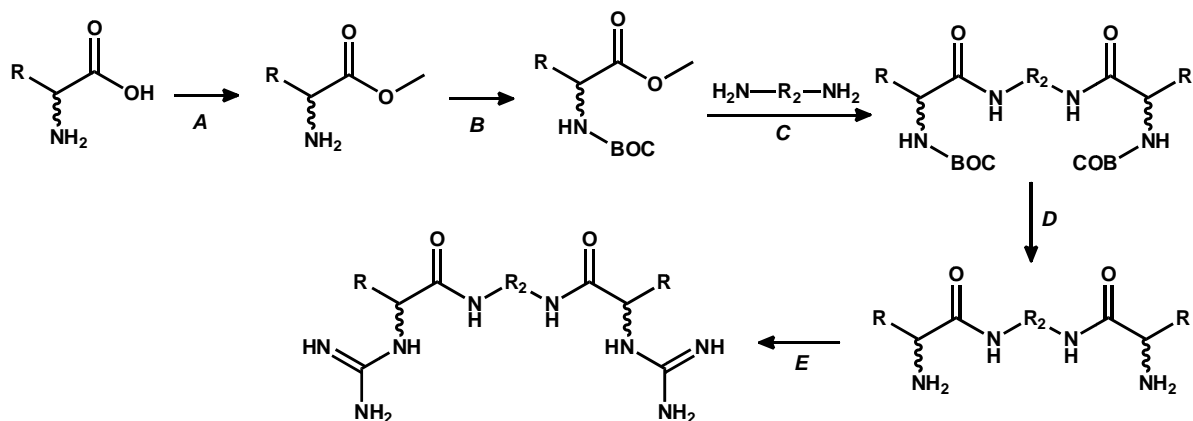
Ключевые слова: кремнийорганическая химия, дисилоксаны, аминокислоты, метиловые эфиры

Введение. Биологические свойства химических веществ определяются структурами соединений и заместителями, присутствующие в молекулах [1].

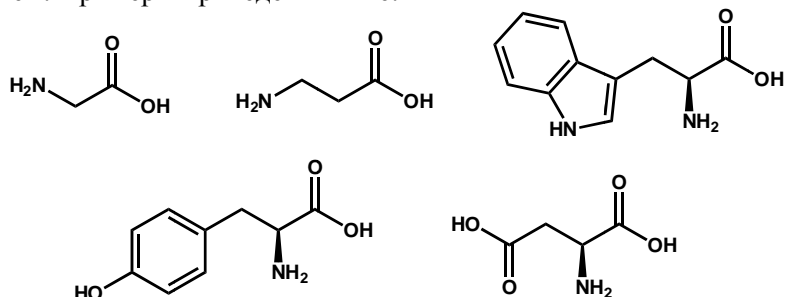
Биологическая активность многих аминокислот также известна, особенно те, которые содержат дополнительные аминокислотные функциональные группы, такие как лизин и аргинин. Оба эти соединения являются противовирусными агентами и аргинин обладает дополнительно антиоксидантным действием. Тем не менее, для этих соединений возможны многие типы биологической активности, но они еще не выявлены или отсутствует исследование, выполненное в такой области. Представляется также интересно, как активность этих соединений будет изменяться, когда они используются в качестве составная часть образования больших, ковалентно связанных единиц, такие как пептиды или пептидные-циклен фрагментов. Активность так построенных молекул может быть прогнозируемая с помощью методов с использованием компьютера [2-6].

Биогенные аминокислоты — аминокислоты, образующиеся в результате ферментативного декарбоксилирования некоторых аминокислот. Многие биогенные аминокислоты обладают высокой биологической активностью (например, гистамин, тирамин, серотонин, адреналин и др.).

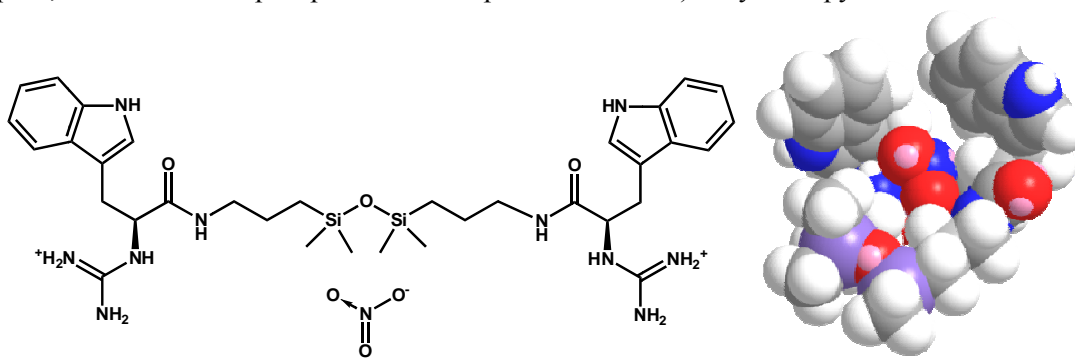
По результатам теоретического исследования было установлено, что биогенные аминокислоты являются наиболее интересными объектами для синтеза, так как их наличие (в виде чистых стереоизомеров) и разнообразие высоки. Они могут быть достаточно легко изменены на конце -NH₂ с образованием гуанидильных фрагментов [8-16]. Упрощенная схема синтеза приведена ниже:



Для проведения эксперимента были выбраны простые аминокислоты (например, глицин, модель предшественник) и нетипичные (β -аланин, различной длины цепи), целью являлась более тщательное изучение структуры – к - свойств соединения в таких диподалах, анионно - зондированных систем. Примеры приведены ниже:



Примером одного конечного диподала, триптофан-производное соединение (в виде соли нитрата, с возможным пространственным расположением) визуализируется ниже:



В настоящее время в рамках выполнения проекта проводятся синтезы предшественников для получения поданных рецепторов в лабораторных условиях. Для синтеза используются простые аминокислоты, которые в дальнейшем из этих производных соединений аминокислот синтезируются поданды.

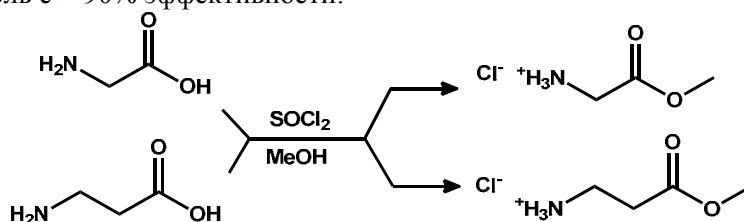
В предыдущих работах мы установили, что новое производное силоксана диподанда, 1,3-бис-(3-гуанидилпропил) - тетраметилдисилоксан могут быть эффективно использованы для осаждения нитрат-ионов из водных растворов [17-21]. Полученная соль имеет чрезвычайно отличительную свойству от исходного гидрохлорида, что предполагает супрамолекулярное расположение ионов больше, чем агрегат, полученный из простого стехиометрической формулы. В рамках этой работы, мы решили сосредоточиться на подобных соединений, и установить, являются ли эти свойства общими для диподандов с и без силоксановой цепи, и образуют ли функциональные ветви, происходящие из биогенных соединений (например, аминокислоты).

Методика исследования. Исходные вещества, необходимые для синтеза были приобретены и при необходимости были дополнительно очищены путем перекристаллизации. Проведен спек-

тральный (ЯМР) анализ для установления чистоты и определения состава исходных веществ. Амины, которые будут использованы на стадии С перегоняли перед проведением синтезов при необходимости.

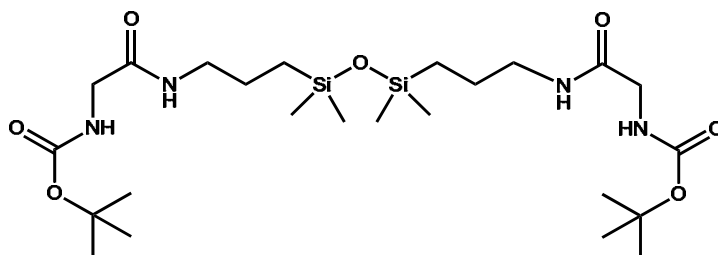
На основании проведенных теоретического анализа были выбраны пути проведения синтеза и экспериментальные работы начались с синтеза сложных метиловых эфиров аминокислот из вышеприведенных аминокислот. Полученные соединения были предварительно проанализированы. Достаточно химически чистые исходные вещества подвергались к взаимодействию с ди-трет-бутилдикарбонат в соответствии с "зеленой" методикой проведения синтеза (вода используется в качестве растворителя), описанной в литературе, которая позволяет получить защищенные сложные эфиры аминокислот. В настоящее время реакции этих соединений с архетипичного диамина, 1,3-бис-(3-аминопропил) - тетраметилдисилоксана проводятся и изучаются.

Глицин и β-аланин были выбраны в качестве исходных аминокислот, чтобы экспериментально проверить обоснованность метода и выяснения возможных препятствий реакции. Синтез метилового эфира проводили с использованием тионилхлорида, при этом получали гидрохлоридную соль с > 90% эффективности:



Результаты и обсуждения. Растворимость гидрохлоридов в абсолютном спирте позволяет легкому очистке полученных соединений с помощью перекристаллизации в однокомпонентном растворителе после этерификации. Примеси, происходящие из тионилхлорида (адсорбированная SOCl_2 , SO_2 , HCl), остаются в растворителе после охлаждения, в то же время сложный эфир вновь появляется в виде хрупких, очень тонких игл (глицин) или полупрозрачных чешуек (аланин). Затем полученный осадок фильтруют, промывают один раз холодным этанолом и дважды диэтиловым эфиром. Затем полученный продукт оставляет для высыхания на воздухе. Увеличение чистоты может быть легко проверено путем измерения температуры плавления кристаллов. В таблице представлены результаты сравнение температуры плавления сырой и перекристаллизованного продуктов и внешний вид сложных эфиров:

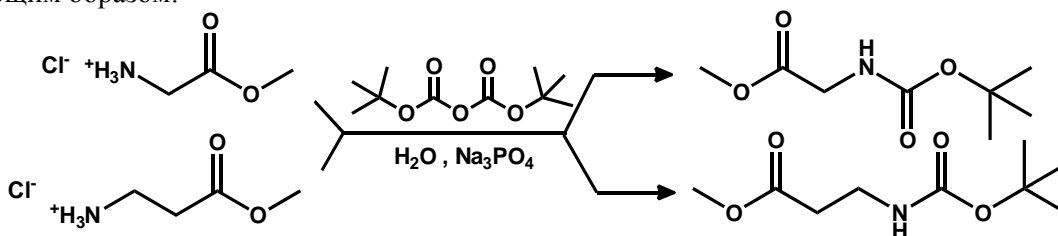
Название соединения/ чистота	Внешний вид / запах	Температура плавления [°C]
Гидрохлорид метилового эфира глицина / сырой	белый, тонкая пыль / мягкий, но резкий, характерный для HCl и SO_2	158-165
Метиловый эфир глицина / перекристаллизованный	белые, хрупкие иглы / отсутствует	173-175
Гидрохлорид метилового эфир β-аланина / сырой	белый порошок / интенсивный, резкий, характерный для HCl и SO_2	76-84
Метиловый эфир β-аланина / перекристаллизованный	белый к полупрозрачных чешуек и пластин / отсутствует	91-92



В данной работе были исследованы пути синтеза защищенных дисилоксановых диамидов в лабораторных условиях. Целевое соединение показано ниже; По-видимому, аминолиз происходит

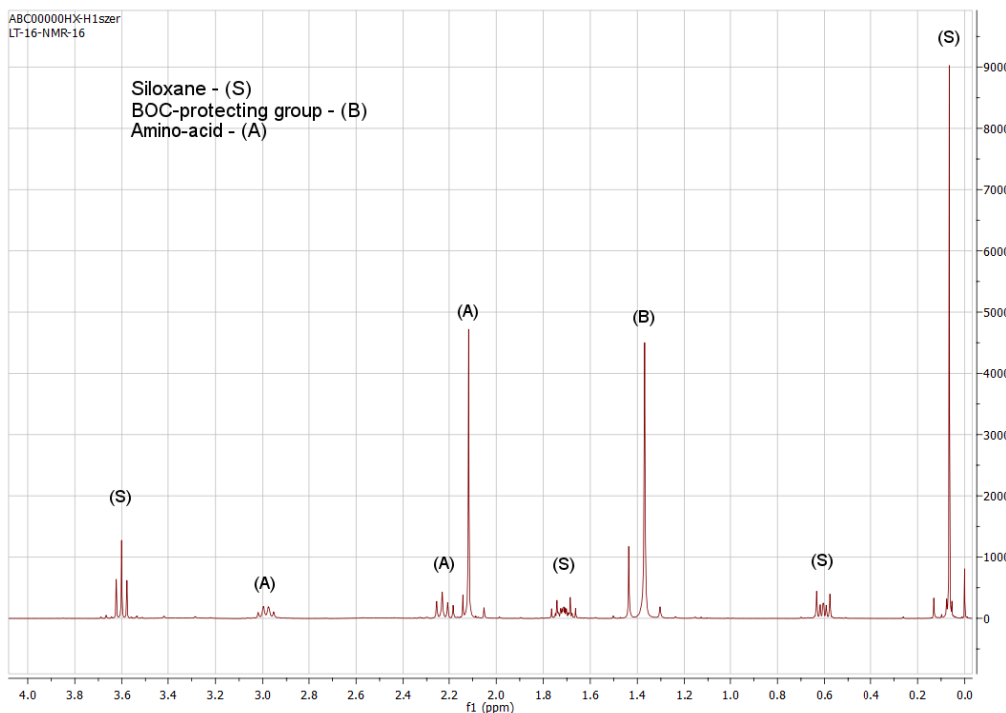
медленно с возможными побочными реакциями. При проведении опытов могут быть использованы различные экспериментальные условия; и проведение синтеза с помощью микроволнового синтеза является реальной возможностью.

Защищенные эфиры были получены в виде бесцветных жидкостей с высокими выходами, и, следовательно, они были очищены перегонкой под низким давлением. Реакция выглядит следующим образом:



N-бутокси защищенные амины теряют свои соле-основанные свойства (высокая температура плавления, нелетучесть, растворимость в полярных растворителях) и могут быть легко извлечены весьма из неполярных растворителей, такие как этилацетат или даже простые эфиры, который облегчает очистку. Тем не менее, не вступивший в реакцию и/или частично разложившийся ди-трет-бутилдикарбонат могут содержать примеси, поэтому должна быть выполнена перегонка при пониженном давлении. Для обоих сложных эфиров аминокислот их защищенная форма имеет низкой вязкости, и является слегка фруктово-пахнущей жидкостью. Небольшой перегонный аппарат подключен к мембранным насосом разрешенного для их очистки при менее чем 1/2 их точки кипения литературы ($\sim 90^\circ\text{C}$ для производной глицина и $\sim 110^\circ\text{C}$ для β -аланина). Общий выход был уменьшен на 10% из-за этой стадии, что допустимо, так как подложки могут быть приобретены в экономически эффективным образом.

Как видно из спектра, дисилоксан и N-бутокси-защищенная аминокислота все еще присутствуют в реакционной смеси, в основном интактной, но в состоянии не вступившего в реакцию. Отсутствует новые амидные протоны и их можно увидеть в соответствующем области химического сдвига (4-5 частей на миллион). Вместо этого, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-$ сигнал по-прежнему присутствует вблизи 3.6ppm.



Авторы благодарят Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан за финансовую поддержку в рамках Грантового финансирования № 339-34 от 13.05.2016.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Application of molecular receptors // Edited by Volodymyr I. Rybachenko. Publishing house „Schidnyj wydawnyczyj dim”, –Donetsk, -2009. -141 p.
- [2] Poroikov V.V., Filimonov D.A.; Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads, Rational Approaches to Drug Design, Eds. H.-D. Holtje, W. Sippl; Prous Science, -Barcelona, 2001, -P.403-407.
- [3] Poroikov V.V., Filimonov D.A., Ihlenfeldt W.-D., Glorizova T. A., Lagunin A. A., Borodina Yu. V., Stepanchikova A. V., Nicklaus M. C. PASS biological activity spectrum predictions in the Enhanced Open NCI Database Browser. *J. Chem. Inf. Compt. Sci.* 2003, 43. –C.228-236.
- [4] B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, B. Mikisz, Pyridylmethylsilanes as dicarboxylic acid receptors. Experimental and theoretical study, *J. Mol. Struct.*, 2012, 27. –C.116-123.
- [5] A. Maia, D. Landini, C. Betti, B. Łęska, G. Schroeder, Catalytic activity and anion promoted activation in S_N2 reactions promoted by complexes of silicon polyodands. Comparison with traditional polyethers, *New J. Chem.*, 2005, 29, -C.1195-1198.
- [6] B. Łęska, G. Schroeder, T. Łuczak, P. Przybylski, R. Pankiewicz, M. Bełtowska-Brzezinska, B. Brzezinski, Structure and electrochemical reactivity of 3-[tris(2-methoxyethoxy)silyl]-propanethiol adsorbed on silver surface, *Thin Solid Film.*, 2006, 515. –C. 152-157.
- [7] B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, A. Maia, New type of B-podand catalysts for solid-liquid phase-transfer reactions, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47. –C.5673-5676.
- [8] B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder, Synthesis, structure and application of a new class of Tr-podands derived in phase transfer catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2008, 287. -C.165-170.
- [9] S. D. Lee, B. Lee, K. Choo, *Korean J. Chem. Eng.* 2011, 28 (6), 1393-1399.
- [10] V. N. Zaitsev, N. G. Kobylinskaya, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)* 2005, 54, 1842 [*Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* 2005, 1789].
- [11] A. Walcarius, L. Mercier, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 4478-4511.
- [12] S. Hamoudi, R. Saad, K. Belkacemi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46 (25).
- [13] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, A. A. Pinto, E. C. N. Lopes, *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 292, 363.
- [14] W. Chouyyok, R. J. Wiacek, K. Pattamakomsan, T. Sangvanich, R. M. Grudzien, G. E. Fryxell, W. Yantasee, *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44 (8). -C.3073-3078.
- [15] N. N. Vlasova, E. N. Oborina, O. Yu. Grigoryeva, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* 2013, 82, -C.449.
- [16] *The Supramolecular Chemistry of Organic–Inorganic Hybrid Materials*, ed. K. Rurack, R. Martinez-Manez, Wiley, 2010, ISBN: 978-0-470-37621-8.
- [17] Tabisz Ł., Tukibayeva A., Pankiewicz R., Dobielska M., Leska B. Disiloxanes and Functionalized Silica Gels: One Route, Two Complementary Outcomes—Guanidinium and Pyridinium Ion-Exchangers. *PLoS ONE* 10(12): 2015, e0145680. doi:10.1371/journal.pone.0145680.
- [18] Тукибаева А.С., Богуслава Л., Табиш Л., Баешов А., Сатыбалдыкызы Д. Синтез дисилоксановых анионных рецепторов, содержащие гуанидиновые и пиридиниевые фрагменты// *Известия НАН РК. Серия химии и технологии.* – Алматы, 2015, 6 (414), -C.75-81
- [19] Тукибаева А.С., Леска Богуслава, Табиш Лукаш. Сравнение реакции нуклеофильного замещения между 3-хлоралкилсилоксанов и аминов в различных условиях классического метода и с помощью MAS (МИКРОВОЛН СИНТЕЗ)// *Известия НАН РК. Серия химии и технологии.* –Алматы, 2015, 5 (413). -C.29-37
- [20] Тукибаева А.С., Табиш Л., Богуслава Л., Сатыбалдыкызы Д. Исследование ионообменных свойств дисилоксановых рецепторов// *Материалы XI МНПК «Наука и цивилизация-2016», Великобритания-Шеффилд*, 2016, -C.102-106.
- [21] Tukibayeva Ainur, Leska Boguslawa, Tabisz Łukasz, Pankiewicz Radoslaw, Dobielska Marta, Nowak Izabela. The synthesis of new type of disiloxane anionic receptors comprising guanidinium and pyridinium moieties and their hybrid analogues// В сб трудов «ICITE-2015». –Шымкент, 2015. -C.142-46

REFERENCES

- [1] Application of molecular receptors // Edited by Volodymyr I. Rybachenko. Publishing house „Schidnyj wydawnyczyj dim”, *Donetsk*, 2009, 141 (in Eng).
- [2] Poroikov V.V., Filimonov D.A., *Prous Science*, 2001, 403-407 (in Eng).
- [3] Poroikov V.V., Filimonov D.A., Ihlenfeldt W.-D., Glorizova T. A., Lagunin A. A., Borodina Yu. V., *J. Chem. Inf. Compt. Sci.* 2003, 43, 228-236 (in Eng.)
- [4] B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, B. Mikisz, *J. Mol. Struct.*, 2012, 27, 116-123 (in Eng.)
- [5] A. Maia, D. Landini, C. Betti, B. Łęska, G. Schroeder, *New J. Chem.*, 2005, 29, 1195-1198 (in Eng.)
- [6] B. Łęska, G. Schroeder, T. Łuczak, P. Przybylski, R. Pankiewicz, M., *Thin Solid Film.*, 2006, 515, 152-157 (in Eng.)
- [7] B. Łęska, R. Pankiewicz, G. Schroeder, A. Maia, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 5673-5676 (in Eng.)
- [8] B. Łęska, R. Pankiewicz, B. Gierczyk, G. Schroeder, *J. Mol. Catal. A*, 2008, 287. 65-170 (in Eng.)
- [9] S. D. Lee, B. Lee, K. Choo, *Korean J. Chem. Eng.* 2011, 28 (6), 1393-1399 (in Eng.)
- [10] V. N. Zaitsev, N. G. Kobylinskaya, *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)* 2005, 54, 1842 [*Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.* 2005, 1789] (in Eng.)
- [11] A. Walcarius, L. Mercier, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 4478-4511 (in Eng.)
- [12] S. Hamoudi, R. Saad, K. Belkacemi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46 (25) (in Eng.)
- [13] A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, A. A. Pinto, E. C. N. Lopes, *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 292, 363 (in Eng.)

- [14] W. Chouyyok, R. J. Wiacek, K. Pattamakomsan, T. Sangvanich, R. M. Grudzien, G. E. Fryxell, W. Yantasee, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (8), С.3073-3078 (in Eng.)
- [15] N. N. Vlasova, E. N. Oborina, O. Yu Grigoryeva, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 449 (in Eng.)
- [16] The Supramolecular Chemistry of Organic–Inorganic Hybrid Materials, ed. K. Rurack, R. Martinez-Manez, *Wiley*, **2010**, ISBN: 978-0-470-37621-8 (in Eng.)
- [17] Tabisz Ł, Tukibayeva A, Pankiewicz R, Dobielska M, Leska B., *PLoS ONE*. **2015**, 10(12):, e0145680. doi:10.1371/journal.pone.0145680 (in Eng.)
- [18] Tukibayeva A, Leska B., Tabisz Ł., Bayeshov A., Satybaldykyzy D., *Izvestia NAN RK. Seria khimii I technologii*, **2015**, 6 (414), 75-81(in Rus).
- [19] Tukibayeva A, Leska B., Tabisz Ł *Izvestia NAN RK. Seria khimii I technologii*, **2015**, 5 (413). 29-37 (in Rus).
- [20] Tukibayeva A, Tabisz Ł, Leska B., Satybaldykyzy D., V sbornike konferencii «Nauka I civilizacia -2016», **2016**, 102-106 (in Rus).
- [21] Tukibayeva A., Leska B., Tabisz L., Pankiewicz P, Dobielska M, Nowak I., *In book of conference «ICITE-2015»*, **2015**, 142-146 (in Eng.).

Тукибаева А.С.¹, Богуслава Л.², Табиш Л.², Баяшов А.³

¹М.Ауезов атындағы Оңтүстік Қазақстан Мемлекеттік университеті, Шымкент,

²Познаньдағы Адама Мицкевич Университеті, Польша

³Д.В.Сокольский атындағы ОКЭИ, Алматы

НЕГІЗДІК АМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ МЕТИЛ ЭФИРЛЕРІН СИНТЕЗДЕУДІ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Жұмыста лабораториялық жағдайда қорғалған дисилоксанды диамидтерді синтездеу жолдары зерттелген. Синтезге жай амин қышқылдары—глицин, β-аланин қолданылды, осы амин қышқылдарының туындыларынан одан ары подандтар синтезделді. Қорғалған эфирлер жоғары шығыммен түссіз сұйықтық түрінде алынды және ЯМР-спектрлермен дәлелденген.

Кілтті сөздер: кремнийорганикалық химия, дисилоксандар, Амин қышқылдары, метил эфирлері.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 45 – 51

G.U. Begimova^{1,2}, K.D. Praliyev³, E. Abzhan¹, D. Baigozhayeva¹, V.K. Yu^{1,3}¹Kazakh - British Technical University;²JSC «D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry»;³JSC «Institute of Chemical Sciences named after A. B. Bekturov»E-mail: zeynep80@mail.ru**DEVELOPMENT OF PHENYLPIPERAZINES
AMINOPHOSPHORATION OPTIMUM CONDITIONS**

Abstract. Classic Kabachnik-Fields reaction conditions - a boiling of mixture of 1-(phenyl or benzhydryl-)piperazine, veratric aldehydes, dimethylphosphite and benzene during up to 24 hours, leads to novel aminophosphonates with 56-79% yields. IR spectra of synthesized amino phosphonates are characterized by existence of absorption at 1505-1519 cm⁻¹ of C=C aromatic ring, 1300-1340 cm⁻¹ – C-N, 1144-1183 cm⁻¹ – P=O and 750-765 cm⁻¹ - P-C bond. Reliable confirmation of the structure are the NMR ¹³C spectra: carbons C-2 and C-6 of the piperazine cycle resonate at 51,2-52,1 ppm as a double intensity signals; atoms C-3 and C-5 at 49,5-54,2 ppm; methoxy groups - 52,2-56,1 ppm; carbons of the phenyl rings - from 116.0 to 159.5 ppm; methine carbon CH(P) – 67,0-68,3 ppm. Similar signal of benzhydryl group shifted to a more downfield region (76,3-76,4 ppm).

It is shown that using «MW-promotion» technology it is possible to reduce the reaction time to 15-25 minutes, increase to 17% yield of aminophosphonates and renounce the use of flammable and toxic solvent - benzene. It was found that the ionic liquid to prepare the target product sufficiently microwave exposure for 15 minutes. For the reaction MgO and ZnO are optimal "dry" substrates under microwave irradiation for 25 min.

Keywords: 4-(phenyl-, benzhydryl-)piperazine, veratric aldehydes, dimethyl phosphite, aminophosphonates, MW-promotion.

УДК 547(1+435+6+822)+541.341

Г.У. Бегимова^{1,2}, К.Д. Пралиев³, Е. Абжан¹, Д. Байгожаева¹, В.К. Ю^{1,3}¹Казахстанско-Британский технический университет;²АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»;³АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»**РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
АМИНОФОСФОРИЛОВАНИЯ ФЕНИЛПИПЕРАЗИНОВ**

Аннотация. Классические условия реакции Кабачника-Филдса – кипячение смеси 1-(фенил- или бензгидрил-) пиперазина, анисового или вератрового альдегида и диметилфосфита, в бензоле до 24 ч приводит к новым аминфосфонатам с выходом 56-79 %. ИК спектры синтезированных аминфосфонатов характеризуются наличием при 1505-1519 см⁻¹ полос поглощению С=С ароматического кольца, 1300-1340 см⁻¹ – C-N, 1144-1183 см⁻¹ – P=O и 750-765 см⁻¹ – P-C связи. Надежным подтверждением структуры служат спектры ЯМР ¹³C: углероды C-2 и C-6 пиперазинового цикла резонируют при 51,2-52,1 м.д. в виде сигналов двойной интенсивности; атомы C-3 и C-5 при 49,5-54,2 м.д.; углероды метоксильных групп – 52,2-56,1 м.д.; углероды фенильных колец – от 116,0 до 159,5 м.д.; метиновый углерод СН(P) – 67,0-68,3 м.д. Б аналогичный сигнал бензгидрильной группы смещен в более слабopольную область (76,3-76,4 м.д.).

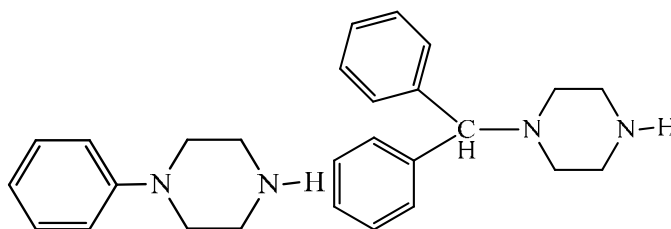
Показано, что применением технологии «MW-promotion» удается сократить время реакции до 15-25 мин, повысить до 17 % выход аминфосфоната и отказаться от применения легко воспламеняющегося и токсичного растворителя – бензола. Оказалось, что в ионной жидкости для образования целевого продукта доста-

точно микроволнового воздействия в течение 15 мин. Для реакции аминифосфорилирования ZnO и MgO являются оптимальными «сухими» подложками при микроволновом облучении в течение 25 мин.

Ключевые слова: 4-(фенил-,бензгидрил-)пиперазин, вератровый альдегид, диметилфосфит, аминифосфонат, MW-promotion.

В тонком органическом синтезе среди многообразия классов органических веществ, обладающих биологической активностью, важен подбор реагентов, которые могут придать получаемой молекулы полезные свойства. Нужно отметить, что среди многочисленных соединений, синтезируемых во всем мире как потенциальные БАВ, ведущее место занимают структуры, имеющие в составе гетероатомы, такие как азот, фосфор и др. Это объясняется, прежде всего, тем, что эти элементы входят в состав многих природных биологически активных соединений [1-4].

В качестве исходных объектов исследования использованы фенилсодержащие производные пиперазина:



Интерес к гетероциклическим аминам обусловлен тем, что из 1500 наиболее известных лекарственных средств значительная часть составляют препараты пиридинового, пиперидинового и пиперазинового ряда [5-7].

Широкий диапазон свойств α -аминофосфонатов техники стимулирует синтез новых полифункциональных аминифосфонатов с практически полезными свойствами. Несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые в области синтеза и изучения свойств α -аминоалкилфосфонатов, данный класс соединений находится под пристальным вниманием исследователей разнообразием путей химических превращений и перспективой использования их в различных областях науки и техники.

Экспериментальная часть

Ход реакции и индивидуальность контролировали методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК спектр записан на спектрометре «Nicolet 5700 FT-IR» в таблетке с KBr или между пластинами в тонком слое. Спектры ЯМР ^{13}C в CDCl_3 регистрировали на спектрометре марки JNM-ECA400 производства компании «Jeol» (Япония) с рабочей частотой 100 МГц.

Общая методика получения аминифосфонатов (6-9) в классических условиях реакции Кабачника-Филдса.

В трехгорлую коническую колбу, снабженную насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещают 0,015 моль 1-(фенил- или бензгидрил-)пиперазина в 150 мл абс. бензола, (0,018) моль альдегида и 0,015 моль диметилфосфита. Смесь перемешивают в течении 20 мин при комнатной температуре. Затем при постоянном перемешивании нагревают реакционную смесь при температуры кипения бензола в течении 12-24 ч. После отгона растворителя остаток многократно промывают горячим гексаном. Из гексановой фракции выделяют целевой аминифосфонат (таблица 1).

Общая методика получения аминифосфонатов (6-9) в «сухих» условиях реакции Кабачника-Филдса.

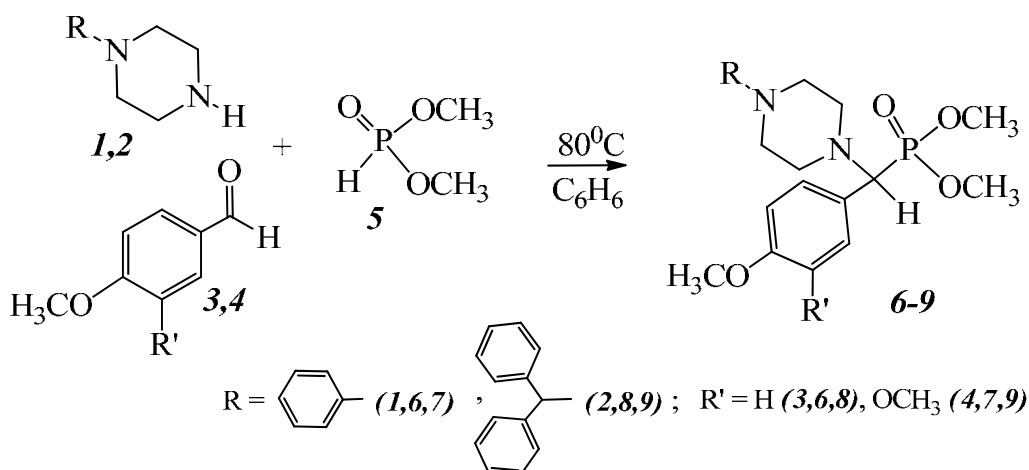
Смесь $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль 1-(фенил- или бензгидрил-)пиперазина, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль альдегида, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль диметилфосфита помещают и 2 г K_2CO_3 , MgSO_4 , MgO , ТВАВ или ZnO тщательно растирают в агатовой ступке и помещают в стеклянную пробирку. Смесь выдерживают при комнатной температуре (25°C) в течение 24 ч (таблица 3).

Общая методика получения аминфосфонатов (6-9) в зеленых условиях реакции Кабачника-Филдса.

Смесь $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль 1-(фенил- или бензгидрил-)пиперазина, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль альдегида, $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль диметилфосфита помещают и 2 г K_2CO_3 , $MgSO_4$, MgO , ТВАВ или ZnO тщательно растирают в агатовой ступке и помещают в стеклянную пробирку. Облучают смесь в бытовой микроволновой печи 15 или 25 мин при 40 W. После остывания смесь помещают на воронку Шотта и многократно промывают хлороформом. После упаривания получают целевой аминфосфонат (6-9) (таблица 3).

Результаты и их обсуждения

Для получения аминфосфонатов использована трехкомпонентная «one-pot» реакция Кабачника-Филдса [8-12]. В качестве исходного амина использован фенилпиперазин (1) и бензгидрилпиперазин (2). Альдегидной компонентой взяты анисовый (3) и вератровый (4) альдегиды. Взаимодействие пиперазинов (1,2) с альдегидами (3,4) и диметилэфирами фосфористой кислоты (5) проводится в бензоле при $80^\circ C$ с одновременной отгонкой образующейся воды в виде азеотропной смеси с бензолом приводит к образованию целевых аминфосфонатов (6-9) с выходом 56-79% (таблица 1):



Наиболее информативным методом доказательства образования целевых аминфосфонатов оказались спектры ЯМР ^{13}C (таблица 2). Углеродный состав полностью соответствует предполагаемому составу аминфосфонатов 6-9. Самые сильнополюсные сигналы двойной интенсивности при 51,2-52,1 м.д. принадлежат атомам углерода С-2 и С-6 пиперазинового цикла. Углероды С-3 и С-5 резонируют при (49,5-54,2) м.д. Сигналы атомов углерода метоксильных групп наблюдаются в области 52,2-56,1 м.д. Слабополюсная область от 116,0 до 159,5 м.д. «населена» ароматическими атомами углерода. Метинный углерод $\underline{C}H(P)$ резонирует при 67,0-68,3 м.д. Из-за «соседства» с электроотрицательным атомом азота сигнал метинового углерода бензгидрильной группы смещен в более слабополюсную область (76,3-76,4 м.д.).

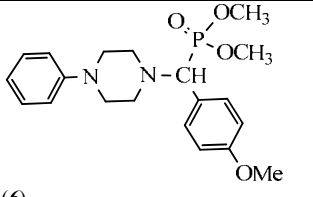
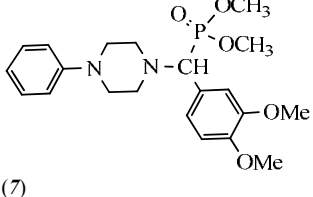
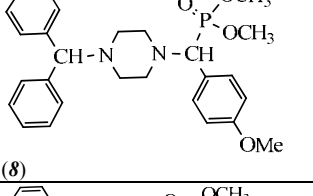
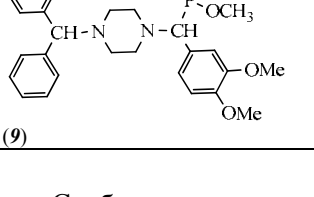
Таблица 1 – Выход и физико-химические характеристики аминфосфонатов (6-9)

Соединение	Выход, %	Время реакции, ч	Т.пл., °C	*R _f	Найдено, % Вычислено		Брутто - формула
					С	Н	
6	79	22	115-118	0,32	<u>61,96</u> 61,53	<u>6,87</u> 6,97	C ₂₀ H ₂₇ O ₄ N ₂ P
7 [13]	59	12	94-96	0,34	<u>59,83</u> 59,99	<u>6,91</u> 6,95	C ₂₁ H ₂₉ O ₅ N ₂ P
8	67	18	124-125	0,31	<u>67,66</u> 67,48	<u>6,97</u> 6,92	C ₂₇ H ₃₃ O ₄ N ₂ P
9	56	24	oil	0,33	<u>66,01</u> 65,87	<u>6,79</u> 6,91	C ₂₈ H ₃₅ N ₂ O ₅ P

Таблица 2 – Значения химических сдвигов атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C аминоксфонатов (7-9) (δ , м.д.)

Соединение	Химические сдвиги (CDCl_3), δ , м.д.								
	C-2, C-6	C-3, C-5	CH(P) (CH)	$(\text{C})\text{OCH}_3$	$(\text{P})\text{OCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$	4-Ph(N)	$\text{Ph}_2(\text{CH N})$
6	51,2	49,5	68,3	55,8	52,2-55,0	130,0-159,5	-	116,0-149,1	-
7	51,6	52,9	67,0 (76,3)	55,6	52,9-53,0	-	124,5-151,3	-	128,3-154,5
8	51,8	52,9	68,2	55,7	52,4-55,3	128,7-159,3	-	116,1-148,9	-
9	52,1	54,2	67,9 (76,4)	56,1	53,0-53,9	-	124,1-157,3	-	127,9142,3-

Таблица 3 – Выходы аминоксфонатов (6-9) в классических и зеленых условиях реакции Кабачника-Филдса

Аминоксфонат	Классические условия в бензоле		Выход, %									
			K_2CO_3		MgSO_4		MgO		ИЖ (ТВАВ)		MW, 25 мин	
	Выход, %	ч	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	25°C, 24 ч	MW, 15 мин	MgO	ZnO
(6) 	79	22	0	50	0	40	0	70	0	65	95	97
(7) 	73	12	0	0	0	0	0	90	0	95	86	85
(8) 	67	18	0	0	0	0	0	0	0	35	68	61
(9) 	56	24	0	0	0	0	0	0	0	85	73	72

«Слабыми» местами в методике синтеза аминоксфонатов на основе 1-фенилпиперазина и 1-бензгидрилпиперидина являются продолжительность реакции до 24 ч и использование бензола. Поэтому для интенсификации синтеза применена технология «MW-promotion», как в «сухих»

условиях (поташ, сульфат магния, окись магния и окись цинка), так и в среде ионной жидкости – тетрабутиламмоний бромида (таблица 3). Выбор «сухих» подложек для реакции продиктован, прежде всего, их доступностью и широким применением в микроволновых реакциях. Кроме того, дополнительным стимулом служила поглощающая способность поташа и сульфата магния выделяющейся в реакции воды. Стоит отметить, что окись магния и окись цинка часто применяются для катализа реакции Кабачника-Филдса [14-17]. Параллельно микроволновым реакциям проводился контрольный эксперимент – смеси выдерживались при комнатной температуре в течение 24 ч.

Микроволновое излучение, как и ожидалось, значительно сокращает время реакции [18-20]. Во всех четырех случаях 15 мин микроволновое излучение эффективно воздействует в ионной жидкости. Заметно влияние окиси магния на реакцию с использованием 1-фенилпиперазина. Показана каталитическая активность окисей магния и цинка на образование аминоксидов при увеличении микроволнового воздействия на реакционную смесь до 25 мин.

Более низкие выходы продуктов бензгидрильных производных, как в классических, так и микроволновых условиях можно объяснить стерическим затруднением, создаваемой бензгидрильной группой.

Таким образом, классические условия трехкомпонентной одnoreакторной реакции Кабачника-Филдса 1-фенил- и 1-бензгидрил- пиперазина с анисовым и веретровым альдегидами с диметилфосфитом приводит к новым аминоксидам с выходом 56-79 % кипячением реакционной до 24 ч смеси в бензоле с одновременной отгонкой образующейся воды в виде ее азеотропа с бензолом. Оказалось, что при применении технологии «MW-promotion» удается сократить время реакции до 15-25 мин, повысить до 17 % выход и отказаться от применения бензола. В ионной жидкости (ТВАВ) реакция протекает в течение 15 мин. Для проведения микроволновой реакции в «сухих» условиях оптимальными подложками служат окиси цинка и магния при 25 минутном облучении реакционной смеси.

Работа выполнена в рамках гранта 0650 ГФ4 КН Министерства образования и науки республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Engel R., Lee J., Cohen I. Synthesis of carbon-phosphorus bonds // Florida, CRC Press LLC, 2000 – P. 187
- [2] Fields E.K. The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – P. 1528-1531
- [3] Kabachnik M.M., Zobnina E.V., Pavlov V.Y., Konstantinov I.O., Ponomarev G.V., Beletskaya I.P. First synthesis of alpha-aminophosphonates from natural porphyrin derivatives by the Kabachnik-Fields reaction // Russ. Chem. Bull. – 2005. – V. 54. – P. 262-265.
- [4] Черкасов Р.А., Галкин В.И. Реакция Кабачника-Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии – 1998. – 67. (10) – С. 940-968.
- [5] Williams R.M. In Synthesis of Optically Active α -Amino Acids. // Organic Chemistry Series. Pergamon Press. Oxford. – 1989. – V.7. – P. 1167.
- [6] Bai, Song Song, Baoan Bhadury, Pinaki S. Yang, Song Hu, Deyu Xue, Wei [BMIM]Cl Catalyzed One-Pot Synthesis of α -Aminophosphonate Derivatives Containing a 4-Phenoxyquinazoline Moiety under Microwave Irradiation // *Chin. J. Chem.* – 2011. – V. 29 – P. 109-117.
- [7] Prashanthia Y., Bhaskera N., Kavita A., Srinivasb R. and Subba B. V. Reddy Sulfated zirconia: A novel and reusable catalyst for the one-pot synthesis of α -aminophosphonates // *Der Pharma Chemica* – 2013. – V. 5 (3) – P. 288-293.
- [8] Naydenova, E. D., Todorov P. T., Troev K. D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance. // *Amino Acids* – 2010. – 38 – P. 23-30.
- [9] Dzięgielewski M., Pięta J., Kamińska E. and Łukasz A. Organocatalytic Synthesis of Optically Active Organophosphorus Compounds // *Eur. J. Org. Chem.* – 2015. – P. 677-702.
- [10] Gancarz R. Kabachnik – Fields Reaction. Synthesis of Biologically Active Compounds // *Scientific Papers of the Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology of the Wroslav University of Technology.* Wroslav. 1997. – P.77.
- [11] Jun T., Limin W., Wenbo W., Liang Zh., Shengying W., Dan M. A facile synthesis of α -aminophosphonates catalyzed

by ytterbium perfluorooctanoate under solvent-free conditions // *Journal of Fluorine Chemistry* –2011. –V. 132 – P. 102-106.

[12] Yeon H., Dae H., Mithilesh K. M., Doo O. J. Efficient one-pot synthesis of α -aminophosphonates from aldehydes and ketones catalyzed by ytterbium(III) triflate // *Tetrahedron Letters* –2012–V. 53 – P. 3897-3899.

[13] Бегимова Г. У., Ахметсадық О. Е., Пралиев К. Д., Ю В. К. Диметил [(3,4-диметоксифенил)(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]фосфонат: синтез и строение // *Хим. журн. Казахстана*. – 2016. – №1. – С. 179-184.

[14] Aiken J. D., R. G. Finke A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis // *J. Mol. Catal.* - 1999. - 145 (1-2). – P. 1-44.

[15] Burda C., Chen X., Narayanan R., and El-Sayed M. A., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes // *Chem. Rev.*– 2005. – 105 (4), – P. 1025-1102.

[16] Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Синтез, морфология и свойства ZnO/MgO катализаторов с контролируемым размером наночастиц оксида цинка // *Успехи физических наук*. – 1965. – № 2 : 365 – С. 1283-1294.

[17] Shamrao T. Disale, Sandip R. Kale, Sandeep S. Kahandal, Thandankorai G. Srinivasan, Radha V. Jayaram Choline chloride 2ZnCl_2 ionic liquid: an efficient and reusable catalyst for the solvent free Kabachnik–Fields reaction // *Tetrahedron Letters* – 2012 – V. 53 – P. 2277-2279.

[18] Richards W. T., Loomis A. L. The chemical effects of high-frequency sound waves. A preliminary survey // *Journal of the American Chemical Society*. – V. 49. – 1927. – 3086-3100.

[19] Gaurao D. Tibhe, Miguel A. Reyes-González, C. Cativiela, and M. Ordóñez. Microwave-assisted High Diastereoselective Synthesis of α -Aminophosphonates under Solvent and Catalyst Free-conditions // *J. Mex. Chem. Soc.* – 2012.– 56(2)–P. 183-187.

[20] Kingston H.M., Haswell S. J. *Microwave Enhanced Chemistry*. – Weinheim: Wile-VCH, 1999. – P. 840.

REFERENCES

[1] Engel R., Lee J., Cohen I. Synthesis of carbon–phosphorus bonds. *CRC Press LLC*, Florida, **2000**, 187. (in Eng.).

[2] Fields E.K. The synthesis of esters of substituted amino phosphonic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 1528-1531. (in Eng.).

[3] Kabachnik M.M., Zobnina E.V., Pavlov V.Y., Konstantinov I.O., Ponomarev G.V., Beletskaya I.P. First synthesis of α -aminophosphonates from natural porphyrin derivatives by the Kabachnik–Fields reaction. *Russ. Chem. Bull.*, **2005**, 54, 262-265. (in Eng.).

[4] Cherkasov RA, Galkin V.I. Reaction Kabachnik - Fields: synthetic potential and mechanism problems. *Russian Chemical Rev.*, **1998**, 67 (10), 940 – 968. (in Russ.).

[5] Williams R.M. In Synthesis of Optically Active α -Amino Acids. *Organic Chemistry Series. Pergamon Press*. Oxford, **1989**, 7, 1167. (in Eng.).

[6] Bai, Song Song, Baoan Bhadury, Pinaki S. Yang, Song Hu, Deyu Xue, Wei [BMIM]Cl Catalyzed One-Pot Synthesis of α -Aminophosphonate Derivatives Containing a 4-Phenoxyquinazoline Moiety under Microwave Irradiation, *Chin. J. Chem.*, **2011**, 29, 109-117. (in Eng.).

[7] Prashanthia Y., Bhaskera N., Kavita A., Srinivasb R. and Subba B. V. Reddy Sulfated zirconia: A novel and reusable catalyst for the one-pot synthesis of α -aminophosphonates, *Der Pharma Chemica*, **2013**, 5 (3):288-293. (in Eng.).

[8] Naydenova, E. D., Todorov P. T., Troev K. D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance. *Amino Acids*, **2010**, 38, 23-30. (in Eng.).

[9] Dzięgielewski M., Pięta J., Kamińska E. and Łukasz A. Organocatalytic Synthesis of Optically Active Organophosphorus Compounds. *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 677–702. (in Eng.).

[10] Gancarz R. Kabachnik – Fields Reaction. Synthesis of Biologically Active Compounds. *Scientific Papers of the Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology of the Wroslaw University of Technology*. Wroslav, **1997**, 77. (in Eng.).

[11] Jun T., Limin W., Wenbo W., Liang Zh., Shengying W., Dan M. A facile synthesis of α -aminophosphonates catalyzed by ytterbium perfluorooctanoate under solvent-free conditions. *J. Fluorine Chemistry*, **2011**, 132, 102-106. (in Eng.).

[12] Yeon H., Dae H., Mithilesh K. M., Doo O. J. Efficient one-pot synthesis of α -aminophosphonates from aldehydes and ketones catalyzed by ytterbium(III) triflate. *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53, 3897-3899. (in Eng.).

[13] Begimova G. U., Ahmetsadyk O. E., Praliev K. D. Yu V. K. dimethyl [(3,4-dimethoxyphenyl) (4-phenyl-piperazine-1-yl) methyl] phosphonate: Synthesis and Structure, *Chem. J. Kazakhstan*, **2016**, №1, 179-184. (in Russ.).

[14] Aiken J. D., R. G. Finke A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis *J. Mol. Catal.*, **1999**, 145 (1-2), 1-44. (in Eng.).

[15] Burda C., Chen X., Narayanan R., and El-Sayed M. A., Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.*, **2005**, 105 (4), 1025–1102. (in Eng.).

[16] Koryum G., Brown B., Herzog G. Synthesis, morphology and properties of ZnO / MgO catalysts with controlled size of the zinc oxide nanoparticles. *J. of Physical sciences*, **1965**, 2: 365, 1283-1294. (in Russ.).

- [17] Shamrao T. Disale, Sandip R. Kale, Sandeep S. Kahandal, Thandankorai G. Srinivasan, Radha V. Jayaram Choline chloride $2ZnCl_2$ ionic liquid: an efficient and reusable catalyst for the solvent free Kabachnik–Fields reaction. *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53, 2277–2279. (in Eng.).
- [18] Richards, W. T. Loomis, A. L. The chemical effects of high-frequency sound waves. A preliminary survey. *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49, 3086-3100. (in Eng.).
- [19] Gaurao D. Tibhe, Miguel A. Reyes-González, C. Cativiela, and M. Ordóñez. Microwave-assisted High Diastereoselective Synthesis of α -Aminophosphonates under Solvent and Catalyst Free-conditions. *J. Mex. Chem. Soc.*, **2012**, 56(2), 183-187. (in Eng.).
- [20] Kingston H.M., Haswell S. J. Microwave Enhanced Chemistry. – *Weinheim: Wile-VCH*, **1999**, 840. (in Eng.).

Г.У. Бегімова^{1,2}, Қ.Ж. Пірәлиев³, Е.Абжан¹, Д. Байғожаева¹, В.К. Ю^{1,3}

¹Қазақ - Британ Техникалық университеті

² «Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ

³ «А.Б. Бектуров атындағы химия институты» АҚ

ФЕНИЛПИПЕРАЗИНДЕРДІ АМИНДИФОСФОРЛАУДЫҢ ОҢТАЙЛЫ ЖАҒДАЙЫН АНЫҚТАУ

Аннотация. Кабачник – Филдс реакциясының классикалық жағдайында 1 (фенил- немесе бензгидрил-) пиперазин, анис альдегиді немесе вератров альдегиді және диметил фосфит қоспасы 24 сағат барысында бензолда шығымы 56-79% болатын аминофосфонатқа әкеледі. ИҚ спектрінде C = C ароматты сақина 1505-1519 cm^{-1} C-N 1300-1340 cm^{-1} , P = O 1144-1183 cm^{-1} және P-C 750-765 cm^{-1} сіңіру жолақтарының болуы синтезделген амин фосфаттар құрылымын растайды ЯМР ^{13}C спектрлері құрылымның нақты дәлелі болады. Пиперазин циклінің C-2 мен C-6 көміртек атомдары екі еселік қарқындылық сигналдар түрінде 51,2-52,1 м.ү.; C-3 пен C-5 атомдары 49,5-54,2 м.ү.; метоксилді топтар көміртектері – 52,2-56,1 м.ү.; фенилді сақина көміртектері – 116,0-тен 159,5 м.ү. дейін; метинді көміртек $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{P})$ – 67,0-68,3 м.ү. байқалды. Бензгидрилді топтың ұқсас сигналы әлсіз аймаққа қарай ығысқан (76,3-76,4 м.ү.).

«MW-promotion» технологиясының қолдану реакция уақытын 15-25 минутқа дейін қысқартуға, аминофосфонат шығымын 17 % дейін арттыруға және бензол сияқты жеңіл тұтанғыш әрі уытты еріткіштен бас тартуға мүмкіндік беретіндігі көрсетілді. Иондық сұйықтықта мақсатты өнімнің түзілуіне 15 минут аралығында микротолқындық әсер жеткілікті екендігі анықталды. аминофосфорлеу реакциясында 25 минутқа созылатын микротолқындық сәулелендіру кезінде ZnO пен MgO қолайлы «құрғақ» төсеме болады.

Тірек сөздер: 4-(фенил-,бензгидрил-)пиперазин, вератр альдегиді, аминдифосфонат, диметил фосфит, MW-promotion.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 52 – 58

UDC 530.145; 542.971.3

B.H. Khusain, I.A. Shlygina, A.R. Brodsky, M.Z. Zhurinov

ISC «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolsky», Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: b.khusain@ifce.kz, i.shlygina@ioce.kz, albrod@list.ru

**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF REAGENTS AND PRODUCTS
IN THE PROCESS OF SILOXANE AIRGEL FORMATION.
I. HYDROLYSIS OF TETRAETHOXYSILANE**

Summary Quantum chemical calculations of reagents and products participating in different stages of tetraethoxysilane (TEOS) hydrolysis were performed using the Hartree-Fork method (HF) and the Density Functional Theory (DFT/B3LYP) with basis 6-31g(d',p'). The geometry and full energy of the molecules was optimized and enthalpy of the stages was calculated. In the framework of the methods endothermic nature of all stages of TEOS hydrolysis was revealed. Similar calculations were made for tetramethoxysilane. It was found that all stages of methoxyhydroxysilane hydrolysis are exothermic. The enthalpy is about 1 kcal/mole. Calculations with the DFT/B3LYP method also gave exothermic effect for the stages of hydrolysis. So, the calorific effect of alkoxy silane hydrolysis depends on alkyl substituent.

Keywords: Quantum chemical calculations, molecular modeling, silicate airgel.

УДК 530.145; 542.971.3

Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы; Республика Казахстан

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ
СИЛОКСАНОВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ.
I. ГИДРОЛИЗ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА**

Аннотация. Методами Хартри-Фока (HF) и функционала матрицы плотности (DFT с функционалом B3LYP) с использованием базиса 6-31g(d',p') проведены квантово-химические расчеты реагентов и продуктов, участвующих в разных стадиях реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС). В расчетах получены оптимизированная геометрия и полные энергии этих молекул, проведена оценка энтальпий реакций для разных стадий. В рамках использованных приближений установлен эндотермический характер реакции на всех стадиях гидролиза ТЭОС. В целях установления влияния размеров алкильного заместителя проведены аналогичные серии расчетов для тетраметоксисилана. Установлено, что все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие смещено в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза. Таким образом, тепловой эффект в реакции гидролиза алкоксисиланов зависит от алкильного заместителя.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, молекулярное моделирование, силикатный аэрогель.

Введение. Кремнеземы – самое распространенное вещество на Земле. В основе их строения лежит «кислородный тетраэдр», 4 атома кислорода, соединенных с атомом кремния. Кремний в

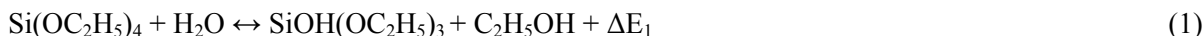
этих соединениях четырехвалентен. При этом существует огромное количество различных веществ: кварц, силикатные стекла, клеи и т.д., отличающихся «упаковкой» тетраэдров [1, 2]. В последнее время большое распространение получили искусственно изготавливаемые дисперсные аморфные силикаты с наноразмерными частицами – аэросилы, силикагели и аэрогели [3].

Они имеют различную структуру в объеме и на поверхности частиц, различный способ соединения тетраэдров и замыкания оборванных связей поверхности гидроксильными группами. Различия определяются технологией изготовления дисперсных силикатов. Это явление получило название «технологического полиморфизма». Установлено, что основу структуры силикатных аэрогелей составляют цепи или ленты, построенные из остатков ортокремниевой кислоты [4 - 6]. Строение цепей напоминает углеродные полимеры с той разницей, что в углеродных цепях атомы углерода соединены между собой, а в силоксановых – атомы кремния соединены через атомы кислорода, при этом каждый из них присоединяет еще по две гидроксильные группы («кислородный тетраэдр» присутствует и здесь). Цепи могут быть сшиты в результате конденсации с выделением воды, в этих случаях образуются ленточные структуры (ленты). Их экспериментальное обнаружение связано с тем, что в лентах, в отличие от цепей, нет диольных гидроксильных групп [7].

В то же время силикатные аэрогели значительно отличаются по своим свойствам, в первую очередь по объему пор и площади поверхности. В формировании структуры аэрогеля, по-видимому, может оказаться существенным каждый этап его генезиса – образование ортокремниевой кислоты в последовательных стадиях реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), структура коллоидного раствора (золя) с полимерными силикатами (с цепочками поликремневых кислот различной длины); срастание частиц золя и образование каркаса геля нанодисперсного кремнезема. На первом этапе построения модели структуры геля важно иметь представление о структуре и энергетических характеристиках участников реакций гидролиза. Гидролиз молекулы ТЭОС протекает в 4 стадии в соответствии с замещением 4-х этокси групп на гидроксильные. Расчеты реагентов и продуктов в этих реакциях позволяют определить характер изменения энтальпии на разных стадиях, оценить смещение равновесия в этих обратимых процессах, учесть влияние молекул растворителя. Такие расчеты необходимо должны предшествовать построению моделей ультрамикронного и микронного масштаба. Цель данной работы – проведение квантово-химических расчетов для молекул реагентов и продуктов на разных стадиях реакции гидролиза.

Методы исследования. Квантово-химические расчеты проводились с помощью лицензионного программного пакета Gaussian-09 [8] методом Хартри – Фока (HF) и методом функционала матрицы плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [9-10] с базисным набором 6-31G(D',P'). Для всех молекул была проведена полная оптимизация геометрии. Близкие по уровню расчеты приведены в [11-12].

Результаты исследования. Последовательные стадии гидролиза тетраэтоксисилана описываются уравнениями реакций:



Разность полных энергий ΔE исходных веществ и продуктов характеризует равновесие в обратимой химической реакции. Смещению равновесия в сторону образования продуктов соответствует знак «-» в значении ΔE . Для реакции (1) ΔE определяется выражением (5):

$$\Delta E = E_{\text{TOT}}\text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + E_{\text{TOT}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - E_{\text{TOT}}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4) - E_{\text{TOT}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Для реакций 2 - 4 выражения для ΔE аналогичны. Значения полных энергий реагентов и продуктов реакции, полученные неэмпирическим методом Хартри-Фока представлены в таблице 1. Ниже приведены величины ΔE_n , рассчитанные из соответствующих значений полных энергий:

$$\Delta E_1 = 0,001456 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0396 \text{ eV} \rightarrow 0,91 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_2 = 0,0007093 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0193 \text{ eV} \rightarrow 0,44 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

$$\Delta E_3 = 0,0012947 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0352 \text{ eV} \rightarrow 0,81 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_4 = 0,0013396 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0364 \text{ eV} \rightarrow 0,84 \text{ kcal/mol}$$

В таблице 1 приводятся также заряды на атомах кремния и кислорода, суммарные заряды на атомах этильной группы Q_n в долях заряда электрона (e), значения энергий верхней занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО) орбиталей (в атомных единицах и электрон-вольтах), и значения дипольных моментов Dip (в единицах $e \cdot \text{Å}$). Некоторые геометрические параметры гидроксизамещенных тетраэтоксисилана приведены на рисунке 1.

Таблица 1 – Квантово-химический расчет HF/6-31G(D',P') продуктов гидролиза тетраэтоксисиланов.

Свойство	Молекулы				
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	SiOH(OC ₂ H ₅) ₃	Si(OH) ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	Si(OH) ₃ OC ₂ H ₅	Si(OH) ₄
E _{ТОТ} , а.у.	-903,160883	-825,098350	-747,036563	-668,974191	-590,911774
Q(Si), e	1,537	1,500	1,454	1,419	1,390
Q(O1), e	-0,688	-0,658	-0,655	-0,650	-0,649
Q(O2), e	-0,688	-0,684	-0,653	-0,647	-0,649
Q(O3), e	-0,688	-0,687	-0,683	-0,654	-0,649
Q(O4), e	-0,688	-0,690	-0,686	-0,686	-0,649
Q(H1), e	-	0,295	0,296	0,299	0,302
Q(H2), e	-	-	0,297	0,300	0,302
Q(H3), e	-	-	-	0,299	0,302
Q(H4), e	-	-	-	-	0,302
Q ₁ (C ₂ H ₅), e	0,304	-	-	-	-
Q ₂ (C ₂ H ₅), e	0,304	0,321	-	-	-
Q ₃ (C ₂ H ₅), e	0,304	0,308	0,314	-	-
Q ₄ (C ₂ H ₅), e	0,304	0,309	0,316	0,319	-
E(НОМО), а.у. eV	-0,43341 -11,79	-0,43582 -11,86	-0,44134 -12,01	-0,44670 -12,15	-0,49571 -13,49
E(ЛУМО), а.у. eV	0,21206 5,77	0,20203 5,50	0,19267 5,24	0,18475 5,03	0,17681 4,81
Dip, e·Å	0,0000	0,4431	0,4218	0,5263	0,0029

Примечание: E_{ТОТ} (H₂O) = -76,0244596 а.у.; E_{ТОТ} (C₂H₅OH) = -154,0855371 а.у.

Как следует из таблицы 1, заряд на атоме кремния положителен, и при замене этокси-радикала на гидроксильную группу изменяется в пределах от +1,537 (тетраэтокси-) до +1,390 (тетрагидроксисилан). Заряды на атомах кислорода в эфирных группах этоксигидроксисиланов имеют значения от -0,69 до -0,68 (e), в гидроксигруппах - -0,66-0,65 (e). Суммарный заряд этильной группы в этоксигидроксисиланах меняется незначительно от +0,30 до +0,32, заряд на атомах водорода в гидроксильной группе - от +0,29 до +0,30 (e).

В гидроксизамещенных тетраэтоксисиланах энергия ВЗМО, которую по теореме Купмэнса можно сопоставить потенциалу ионизации (ПИ), взятому с обратным знаком, изменяется в зависимости от степени гидролиза от -11,8 до -13,5 эВ (т.е. по данным расчета ПИ тетрагидроксисилана на 1,7 эВ больше, чем ПИ тетраэтоксисилана). Сродство к электрону (энергия НСМО с обратным знаком) в гидроксизамещенных тетраэтоксисиланах в том же ряду увеличивается (от -5,8 до -4,8 эВ). Дипольный момент для тетраэтокси- и тетрагидроксисилана практически равен нулю, для гидроксизамещенных содержащих 1, 2, и 3 группы ОН изменяется

как 0,44; 0,42 и 0,53 $e^{\circ}\text{Å}$. Следовательно, молекула тетраэтоксисилана несколько более полярна, имеет немного меньший ПИ и чуть большее сродство к электрону, чем молекула тетрагидроксисилана.

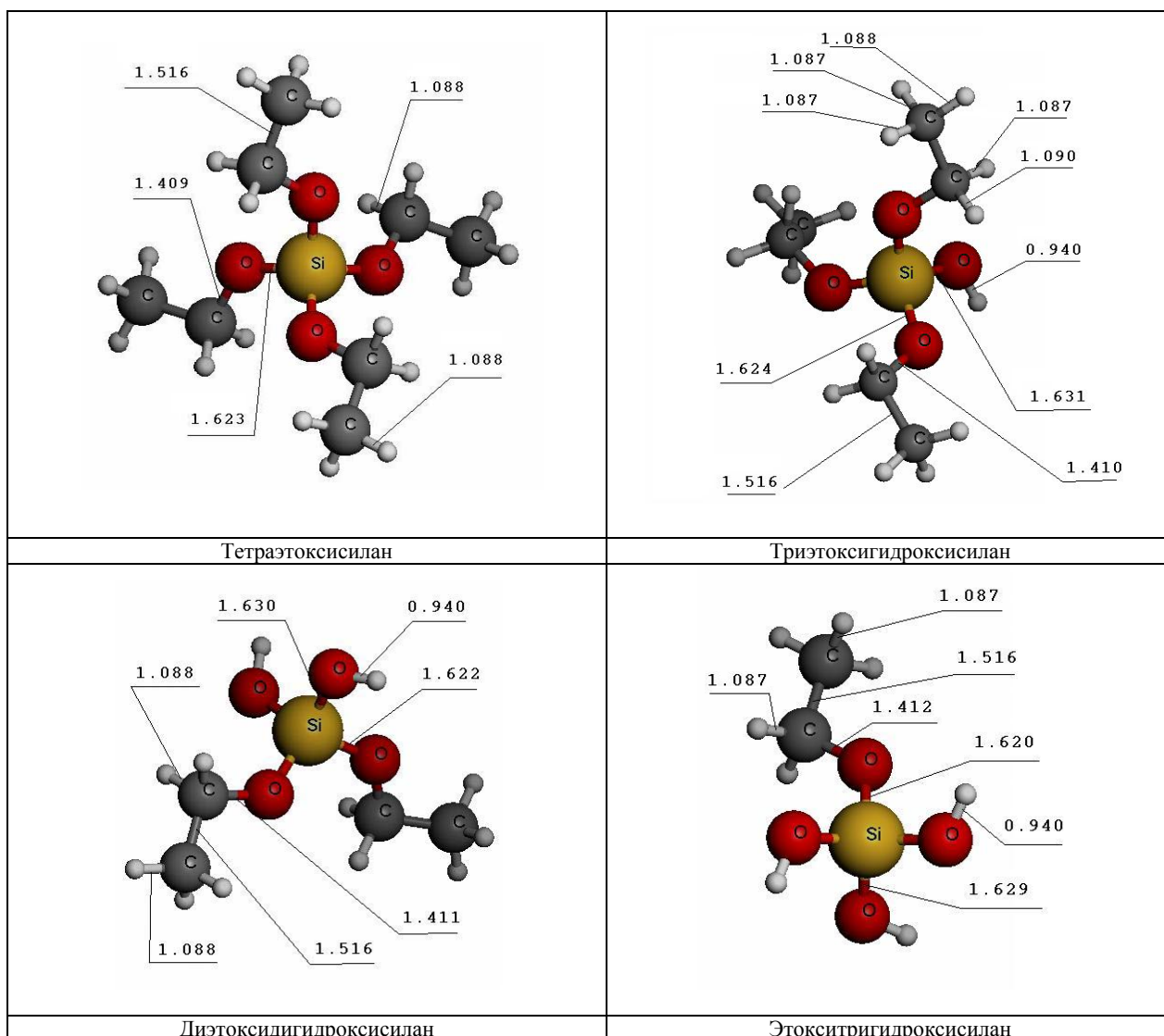


Рисунок 1 - Некоторые геометрические параметры в оптимизированных структурах гидроксизамещенных тетраэтоксисилана, расчет HF/6-31G(d',p')

Из выражений (6) следует, что каждая стадия реакции гидролиза эндотермична. При этом значения ΔE изменяются не систематически при увеличении степени гидролиза.

Таблица 2 - Расчет исходных веществ и продуктов реакции гидролиза тетраэтоксисилана методом DFT с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP, с базисом 6-31G(D',P').

Свойство	Молекулы				
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{Si}(\text{OH})_3\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{Si}(\text{OH})_4$
$E_{\text{ТОТ}}$, а.у.	-907,4787077	-828,8568717	-750,2347411	-671,6127787	-592,9906333
$Q(\text{Si})$, e	1,059660	1,027715	1,001318	0,980390	0,963358
Dip, $e^{\circ}\text{Å}$	0,0000	0,4897	0,6945	0,4582	0,0023

Примечание: $E_{\text{ТОТ}}(\text{H}_2\text{O}) = -76,4204729$ а.у.; $E_{\text{ТОТ}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -155,0419928$ а.у.

В целях контроля влияния метода расчета на энергии молекул реагентов и продуктов в различных стадиях гидролиза ТЭОС проведены расчеты молекул методом DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP (табл. 2).

Расчет значений ΔE_n ($n = 1 - 4$) проведен в соответствии с (5). Использованные значения E_{TOT} приведены в таблице 11.

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= 0,0003161 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0086 \text{ eV} \rightarrow 0,20 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_2 &= 0,0006107 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0166 \text{ eV} \rightarrow 0,38 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_3 &= 0,0004425 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0120 \text{ eV} \rightarrow 0,28 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_4 &= 0,0006255 \text{ a.u.} \rightarrow 0,0170 \text{ eV} \rightarrow 0,39 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \quad (7)$$

Для учета роли алкильного заместителя были проведены расчеты молекул тетраметоксисилана.

Разность полных энергий ΔE исходных веществ и продуктов определяется выражением (8), аналогичным (5): Она характеризует равновесие в химической реакции. Смещению равновесия в сторону образования продуктов соответствует знак «-» в значении ΔE .

$$\Delta E = E_{TOT}(\text{SiOH}(\text{OCH}_3)_3) + E_{TOT}(\text{CH}_3\text{OH}) - E_{TOT}(\text{Si}(\text{OCH}_3)_4) - E_{TOT}(\text{H}_2\text{O}) \quad (8)$$

Ниже представлены значения энтальпий реакций для разных стадий гидролиза метоксисиланов, аналогичные (6) для этоксисиланов.

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= -0.0017541 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0477 \text{ eV} \rightarrow -1.10 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_2 &= -0.0016981 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0462 \text{ eV} \rightarrow -1.06 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_3 &= -0.0015392 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0419 \text{ eV} \rightarrow -0.96 \text{ kcal/mol} \\ \Delta E_4 &= -0.0014970 \text{ a.u.} \rightarrow -0.0407 \text{ eV} \rightarrow -0.94 \text{ kcal/mol} \end{aligned} \quad (9)$$

Из выражений (9) следует, что все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза.

При этом этокси- и метоксисиланы обладают близкими параметрами электронной структуры. Степень окисления атома кремния в метокси- и этоксисиланах практически одинакова. Заряды на атомах кислорода в эфирных группах метоксисиланов составляют -0.67 долей заряда электрона (e), в гидроксигруппах -0.65 (e), т.е. имеют несколько меньший отрицательный заряд, чем соответствующие атомы в тетраэтилсиланах. Суммарный заряд метильной группы в метоксисиланах от +0.29 до +0.30, заряд на атомах водорода в гидроксильных группах гидроксизамещенных тетраметилсиланов имеет величину порядка +0.30 e. Потенциалы ионизации, сродство к электрону, дипольные моменты гидроксипроизводных метокси- и этоксисиланов отличаются незначительно, этоксисиланы более полярны.

Обсуждение результатов. При расчете методом B3LYP/6-31G(d',p') изменения зарядов на атоме кремния и величины дипольных моментов качественно согласуются с соответствующими значениями в расчетах по методу HF. Значения ΔE так же положительны, при увеличении степени гидролиза, и так же изменяются не систематически, величины ΔE_n составляют менее 0,4 ккал/моль, т.е. вдвое меньше соответствующих величин в (6). Немонотонный характер изменения ΔE может быть связан с изменением диэдральных углов C-C-O-Si, C-O-Si-O при внутреннем вращении вокруг связей C-O и O-Si в молекулах с разной степенью замещения органического радикала гидроксильной группой.

В отличие от результатов, полученных для этоксисиланов, все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза.

Полученные результаты, в соответствии с которыми рассчитанные тепловые эффекты реакций гидролиза этоксисиланов имеют эндотермический характер, являются неожиданными и требуют дополнительных исследований. Наблюдаемое в эксперименте смещение равновесия в сторону образования продуктов реакции может быть связано с влиянием растворителя, а также с тем, что в процессе конденсации продукты удаляются из реакционной среды. Для расчетов использовались

методы высокого уровня, при этом была получена оптимальная геометрия молекул, которая позволит в дальнейшем повысить точность расчетов.

Выводы. Проведены расчеты молекул реагентов и продуктов различных стадий реакции гидролиза ТЭОС с полной оптимизацией геометрии для всех структур неэмпирическим методом Хартри-Фока (HF) и методом функционала плотности DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP, при использовании набора базисных функций 6-31g(D',P'). Установлено, что тепловые эффекты реакций имеют эндотермический характер. Тепловой эффект имеет значения в интервале 0.5 - 1.0 ккал/моль и не имеет строгой зависимости от числа замещенных алкоксигрупп.

При этом все стадии реакции гидролиза метоксигидроксисиланов экзотермичны, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов, выигрыш в энергиях составляет величину порядка 1 ккал/моль. Расчеты методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом B3LYP дали еще больший экзотермический эффект на всех стадиях реакции гидролиза. Следовательно, в рамках проведенных расчетов, тепловой эффект в реакции гидролиза алкоксисиланов зависит от алкильного заместителя.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках гранта 1931/ГФ4 по договору № 315 от 12.05.2016

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Айлер Р. Химия кремнезема: Пер.с англ. - М.: Мир, 1982. Ч.1. - 416 с., Ч.2. - 712 с.
- [2] Либау Ф. – Структурная химия силикатов М.: Мир, 1988. 356 с.
- [3] Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. - 208 с
- [4] Шека Е.Ф., Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д.. "Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов на колеблющихся атомах и компьютерное моделирование. Физика элементарных частиц и атомного ядра. 1996. том 27. вып.2. с.493-560
- [5] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. Computational modeling of amorphous silica. 1. Modeling the starting structures. A general conception. // Journal of Structural Chemistry. 1994, vol. 35, № 2, С. 215–223
- [6] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. Aerogel. // Journal of Structural Chemistry. 1994.vol. 35, № 3, pp 305–308.
- [7] Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. – Журнал структурной химии, 1994, т.35, №2, с.74-77
- [8] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [9] Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* – 1989. – 90. – P.1007-1023.
- [10] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // *J. Chem. Phys.* – 1997. – 107. – P.8554-8560.
- [11] Fernandez L. et al., Tetraethylorthosilicate as molecular precursor to the formation of amorphous silica networks. A DFT-SCRF study of the base catalyzed hydrolysis. // *Journal of Molecular Modeling*, 2012, vol. 18, № 7. - pp 3301–3310
- [12] I. Cheng X., Zhao Y., Theoretical study on the oligomerization mechanisms of bihydroxysilicone. // 2016 *Journal of Molecular Modeling*, vol. 22, № 9. – 211 – 220

REFERENCES

- [1] Ailer R. Chemistry of Silica. - M.: Mir, 1982. V.1. - 416 p., V.2. - 712 p. (In Russ.)
- [2] Libau F. Structural Chemistry of Silica. 1988. M.: Mir, 356 p. (In Russ.)
- [3] Shabanova N.A., Sarkisov P.D. Sol-Gel Technologies. Bases of Sol-Gel technology. 2004. M.: IKTs "Akademkniga", - 208 p. (In Russ.)
- [4] Sheka E.F., Markichev I.V., Natkanets I., Khavryuchenko V.D.. Physics of elementary particles and atomic nuclei. 1996. vol 27. N.2. P.493-560. (In Russ.)
- [5] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 2, P. 215–223. (In Russ.)
- [6] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 3, P. 305–308. (In Russ.)
- [7] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., *Journal of Structural Chemistry*, 1994, vol. 35, №2, P. 74-77. (In Russ.)

- [8] Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**. (In Eng)
- [9] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**. 90. P.1007-1023 (In Eng)
- [10] Becke D. J. *J. Chem. Phys.* **1997**. 107. P.8554-8560 (In Eng)
- [11] Fernandez L. et al., *Journal of Molecular Modeling*, **2012**, vol. 18, № 7. - pp 3301–3310. (In Eng)
- [12] Cheng X., Zhao Y., *Journal of Molecular Modeling*, 2016, vol. 22, № 9. – 211 – 220. (In Eng)

Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия институті» АҚ

СИЛОКСАН АЭРОГЕЛЬДЕРІНІҢ ПАЙДА БОЛУ КЕЗІНДЕГІ РЕАГЕНТТЕРДІҢ ЖӘНЕ ӨНІМДЕРДІҢ КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУІ.

I. ТЕТРАЭТОКСИЛАН ГИДРОЛИЗІ.

Андатпа. Тетраэтоксилан (ТЭОС) гидролиз реакциясының әр түрлі кезеңіне қатысатын реагенттердің және өнімдердің квантты-химиялық есептеулері Хартри-Фок (HF) және 6-31g(d',p') базисі қолданысы бар тығыздық матрица функционалды (DFT B3LYP функционалымен) әдістерімен жүрізілді. Есептеулерде молекулалардың оптималды геометриясы және толық энергиялары алынды, әр түрлі кезеңдегі реакциялардың энтальпиясы бағаланды. Қолданыста болған жуықтаудың төңірегінде ТЭОС гидролизінің барлық кезеңдеріне реакцияның эндотермиялық сипаттамасы орнатылған. Алкилді орынбасушы өлшемдерінің әсерін орнату мақсатында тетраметоксилан үшін есептеулердің аналогиялық топтамалары жүргізілді. Метоксигидроксидандар гидролиз реакциясының барлық кезеңдері экзотермиялық екендігі орнатылды, ал тепе-теңдік өнімдердің түзілуі жағына жылжыған, энергиялық басымдылық 1 ккал/моль ретті шамасын құрайды. Алмасқан-корреляцияланған функционалы бар тығыздық функционал әдісімен жасалған есептеулер гидролиз реакциясының барлық кезеңдеріне тағы да үлкен экзотермиялық эффекті берді. Осылайша, алкокисиландар гидролизінің реакциясындағы жылулық эффектісі алкилді орынбасушыларға байланысты.

Кілт сөздер: Квантты-химиялық есептеулер, молекулалық модельдеу, силикатты аэрогель.

Сведения об авторах:

Хусаин Болатбек – Кандидат технических наук, заместитель генерального директора АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского» по инновационной деятельности, 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 225 51 86 (раб.), +77011117643, E-mail: b.khusain@ifce.kz;

Шлыгина Ирина Артемовна – канд.хим.наук, ВНС лаборатории физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77773035579, E-mail: iashlygina@mail.ru

Бродский Александр Рафаэлович – канд. хим.наук, ассоциированный профессор, зав. лаб. физических методов исследования АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 2917919 (раб.), +77777066713, E-mail: a.brodskiy@ifce.kz; albrod@list.ru

Журинов Мурат Журинович – Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», 050010 г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142, Телефон: 8727 291 64 73, E-mail: m.zhurinov@ifce.kz

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 59 – 64

UDC 530.145; 542.971.3

B.H. Khusain, I.A. Shlygina, A.R. Brodsky, M.Z. ZhurinovISC «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V.Sokolsky», Almaty; Kazakhstan
e-mail: b.khusain@ifce.kz, i.shlygina@ioce.kz, albrod@list.ru**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF REAGENTS AND PRODUCTS
IN THE PROCESS OF SILOXANE AIRGEL FORMATION.
II. PROTONATING OF REAGENTS AND PRODUCTS IN
TETRAETHOXSILANE HYDROLYSIS**

Summary Specific interactions of proton with all reagents and products of tetraethoxyorthosilicate hydrolysis were calculated using Gaussian-09 software. The calculations were performed using non-empirical Hartree-Fock method (HF) with 6-31g(d',p') basis and optimization of the geometry of all molecules and complexes. Full energies of the molecules and complexes were used for calculation of enthalpies of all stages of hydrolysis. It was found that all stages of hydrolysis are endothermic even more than in the case of non-protonated molecules. With use of semi-empirical PM6 software it was shown that proton takes part in diethoxydihydroxysilan conversation. Silicon atom is connected with a water molecule when the proton is attached to the oxygen of ether bond. This explains the catalytic properties of the proton in hydrolysis of TEOS.

Keywords: Quantum chemical calculations, molecular modeling, silicate airgel.

УДК 530.145; 542.971.3

Б.Х. Хусаин, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского», Алматы; Казахстан

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ
И ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ
АЭРОГЕЛЕЙ. II. ПРОТОНИРОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ И ПРОДУКТОВ
В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА**

Аннотация. Учет специфических межмолекулярных взаимодействий с протоном для реагентов и продуктов реакции гидролиза тетраэтоксиртосиликата (ТЭОС) осуществлен путем проведения квантово-химических расчетов. Для расчетов использовался программный комплекс Gaussian-09, расчеты проводились на уровне неэмпирического метода Хартри-Фока (HF) с базисом 6-31g(d',p') с полной оптимизацией геометрии всех молекул и комплексов. Полученные значения полных энергий использованы для оценки энтальпий реакции гидролиза на разных стадиях. В использованном приближении определен эндотермический характер реакции на всех стадиях, причем эндотермичность реакций возрастает по сравнению с той, которая получена для реакций гидролиза непротонированных молекул. В полуэмпирическом приближении PM6 показано, что протон участвует в гидролизе ТЭОС. Атом кремния соединяется с молекулой воды, если протон присоединяется к атому кислорода эфирной связи. Это определяет каталитические свойства протонов в гидролизе ТЭОС.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, молекулярное моделирование, силикатный аэрогель.

Введение. Для реакций в растворе межмолекулярные взаимодействия реагентов и продуктов с различными растворителями могут не только сдвигать равновесие, но и изменять механизм реак-

ции [1–3]. Комплексы, образованные молекулами реагента и растворителя, могут являться интермедиатами на пути превращения реагента в продукт. При сушке аэрогелей характеристики растворителя также имеют значение. Например, удельная площадь поверхности аэрогелей на основе оксидов кремния, полученных сверхкритической сушкой в простых эфирах, примерно в два раза больше площади поверхности аэрогелей, полученных сушкой в этаноле. Их пористость также выше. Может различаться также и фазовый состав аэрогелей, полученных в разных растворителях [4–10].

Цель данной серии расчетов состоит в оценке влияния протонирования, молекул реагентов и продуктов, на энтальпии реакций гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и оценка влияния протонирования на механизм протекания реакций.

Методы исследования. Квантово-химические расчеты проводились с помощью лицензионного программного пакета Gaussian-09 [11] методом Хартри – Фока (HF) и методом функционала матрицы плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [12-13] с базисным набором 6-31G(D',P'). Для всех молекул была проведена полная оптимизация геометрии.

Влияние растворителя в квантово-химических расчетах учитывают двумя способами [14]:

- как непосредственное взаимодействие молекул растворителя и растворенного вещества (так называемое специфическое взаимодействие); его необходимо учитывать, например, при возможности образования водородных связей или протонирования в растворе (приближение супермолекулы);

- как взаимодействие молекулы растворенного вещества, находящейся в полости некой среды (растворителя) с определенными свойствами, с электрическими полями этой среды (приближение «самосогласованного реакционного поля» - self consistent reaction field (SCRFF)), включающего модели PCM - Polarizable Continuum Model (для построения полости модель перекрывающихся сфер), и IPCM – (isodensity PCM). Это так называемые континуальные модели.

Кремневые кислоты образуют гидрофильные коллоидные растворы, для которых в первую очередь необходимо учитывать взаимодействие с молекулами воды и протонами в явном виде, в приближении супермолекулы.

Результаты исследования. Реакция гидролиза ТЭОС осуществляется в в изопропиловом спирте в присутствии воды и органической кислоты, которая обеспечивает избыток протонов (рН ~ 2 - 3). Квантово-химические расчеты проведены для протонированных молекул с разной степенью замещения этокси- групп на гидроксильные. Рассчитывались комплексы, в которых протон (рисунок 1) взаимодействует с атомом кислорода эфирной или гидроксильной группы алкоксигидроксисилана.

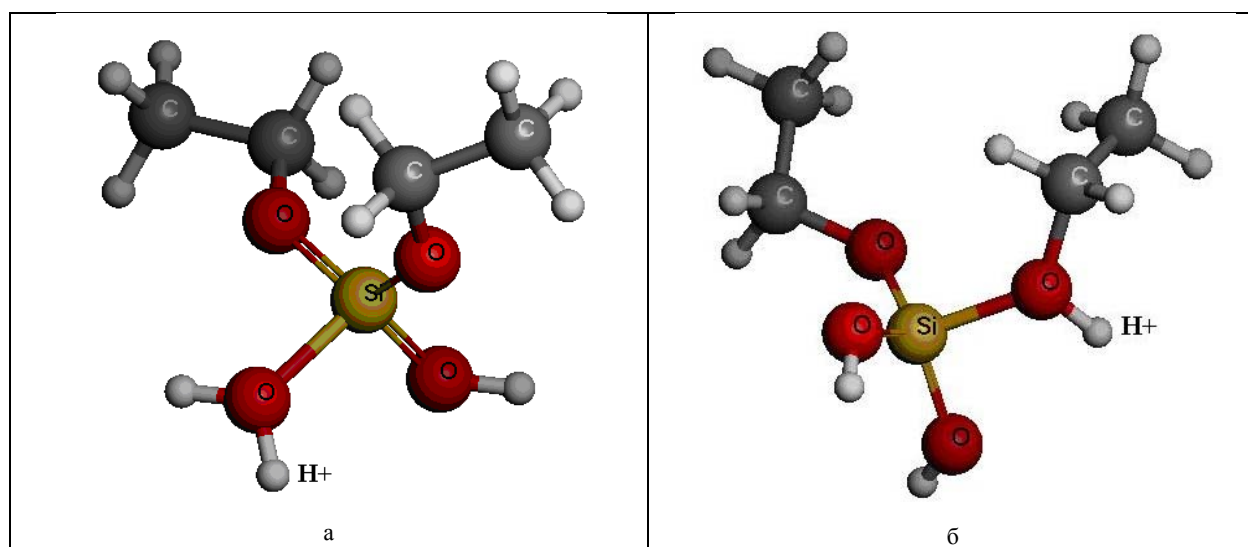
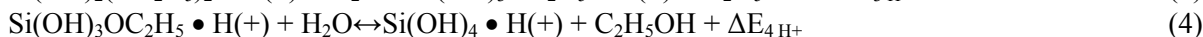
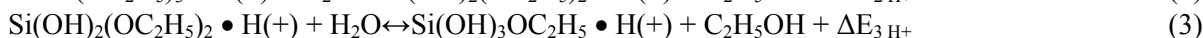
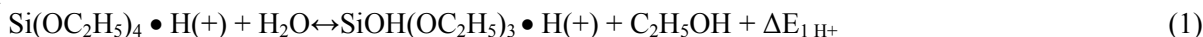


Рисунок 1 – Протонированные формы диэтоксигидроксисилана: а – протонирование атома кислорода гидроксигруппы; б – протонирование атома кислорода этоксигруппы

Уравнения последовательных стадий реакции гидролиза протонированных молекул тетраэтоксисилана:



где энтальпия реакции (1) определена как

$$\Delta E_{1 \text{H}^+} = E_{\text{TOT}} \text{SiOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \bullet \text{H}(+) + E_{\text{TOT}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - E_{\text{TOT}}(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \bullet \text{H}(+)) - E_{\text{TOT}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

Расчет значений остальных значений $\Delta E_{n \text{H}^+}$ проведен аналогично выражению (5), а результаты даны в (6 - 7). Значения полных энергий молекул и их протонированных форм, использованные в (6-7) для расчета энтальпий реакций, приведены в таблице 1.

Протонирование по группе -O-C₂H₅:

$$\Delta E_{1 \text{H}^+} = 0,0050746 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1381 \text{ eV} \rightarrow 3,18 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_{2 \text{H}^+} = 0,0055679 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1515 \text{ eV} \rightarrow 3,50 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

$$\Delta E_{3 \text{H}^+} = 0,0057846 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1574 \text{ eV} \rightarrow 3,63 \text{ kcal/mol}$$

Протонирование по группе -O-H:

$$\Delta E_{2 \text{H}^+} = 0,0054869 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1493 \text{ eV} \rightarrow 3,44 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta E_{3 \text{H}^+} = 0,0067069 \text{ a.u.} \rightarrow 0,1825 \text{ eV} \rightarrow 4,21 \text{ kcal/mol} \quad (7)$$

$$\Delta E_{4 \text{H}^+} = 0,0077568 \text{ a.u.} \rightarrow 0,2111 \text{ eV} \rightarrow 4,87 \text{ kcal/mol}$$

Таблица 1 – Полные энергии молекул реагентов и продуктов и их протонированных форм на разных стадиях реакции гидролиза ТЭОС

Свойство	Молекулы				
	Si(OC ₂ H ₅) ₄	SiOH(OC ₂ H ₅) ₃	Si(OH) ₂ (OC ₂ H ₅) ₂	Si(OH) ₃ OC ₂ H ₅	Si(OH) ₄
E _{TOT} , a.u.	-903,160883	-825,098350	-747,036563	-668,974191	-590,911774
Mol*H ⁺ -O-C ₂ H ₅	-903,509122	-825,4429697	-747,3763243	-669,3094622	-
ΔE _{H⁺1} , a.u.	-0,348239	-0,3446197	-0,3397613	-0,3352712	-
eV	-9,4756	-9,3771	-9,2449	-9,1227	-
Kcal/mol	-218,59	-216,32	-213,27	-210,4	-
Mol*H ⁺ -O-H	-	-825,4302493	-747,3636849	-669,2959031	-591,227069
ΔE _{H⁺2} , a.u.	-	-0,3318993	-0,3271219	-0,3217121	-0,315295
eV	-	-9,0310	-8,9010	-8,7538	-8,5792
Kcal/mol	-	-208,34	-205,34	-201,94	-197,91
E _{TOT} (H ₂ O) = -76,0244596 a.u.; E _{TOT} (C ₂ H ₅ OH) = -154,0855371 a.u.					
ΔE _{H⁺1} - энергия протонирования по кислороду группы -O-C ₂ H ₅					
ΔE _{H⁺2} - энергия протонирования по кислороду группы -O-H					

Из приведенных данных (6–7) следует, что протонирование по группам -O-H и -O-C₂H₅ приводит к существенному увеличению эндотермического эффекта на всех стадиях реакции гидролиза. Энергии протонирования уменьшаются при уменьшении числа этоксильных заместителей в молекуле тетраэтоксисилана.

Таким образом, по данным расчета в выбранном приближении протонирование не приводит к сдвигу равновесия в сторону образования гидролизованых продуктов. При этом органические кислоты используются в процессе как катализаторы. В [15] высказано предположение, что при протонировании метоксисилана молекула воды образует координационную связь с атомом кремния, и такая структура представляет собой интермедиат на соответствующих стадиях гидролиза. Для исследования вероятности такого механизма реакции проведены расчеты методом РМ6 супермолекулы, включающей исходную молекулу тетраэтоксисилана, протонированную по атому кислорода этоксигруппы, и образующую координационную связь с молекулой воды.

На рисунке 2 приведены результаты расчета комплекса ТЭОС с молекулой воды. Ia, IIa, IIIa - исходная геометрия промежуточных комплексов тетраэтилсилана в реакции гидролиза, Ib, IIb, IIIb – результат полной оптимизации геометрии этих комплексов.

В комплексе Ia атом кислорода молекулы воды находится на расстоянии 1,80Å от атома кремния ТЭОС. При полной оптимизации геометрии исходной структуры получен комплекс Ib, в котором соответствующее расстояние между молекулами ТЭОС и воды составляет 3,69Å.

Полная оптимизация геометрии протонированной по эфирной группе молекулы ТЭОС в комплексе с молекулой воды (IIa; заряд комплекса +1, мультиплетность 1) приводит к результату (IIb), в соответствии с которым сохраняется координационная связь между атомом кислорода воды и атомом кремния в ТЭОС, длина которой составила 1,98 Å.

Исходная геометрия комплекса IIIa получена из оптимизированной геометрии комплекса IIb путем отрыва протона от молекулы воды, при этом суммарный заряд комплекса становится равным 0, мультиплетность 1. В результате оптимизации геометрии этого комплекса рвется связь Si-O протонированной эфирной группы, и молекула этилового спирта удаляется от гидроксильной молекулы ТЭОС.

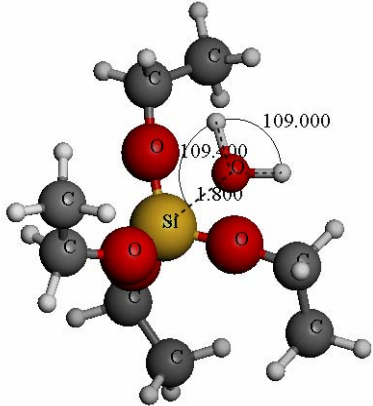
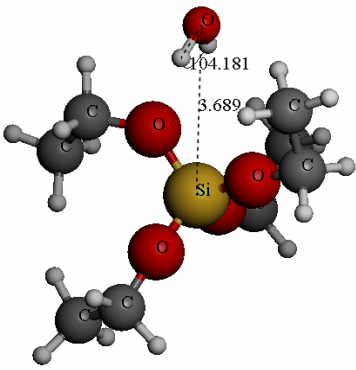
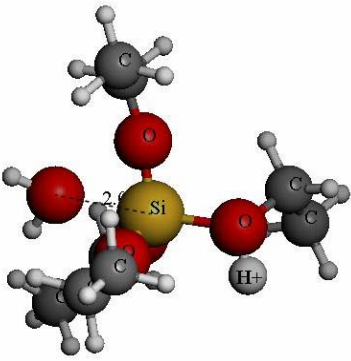
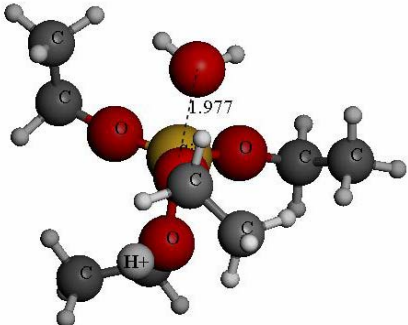
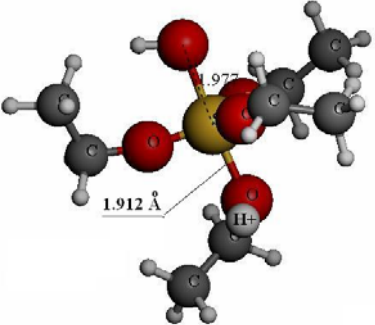
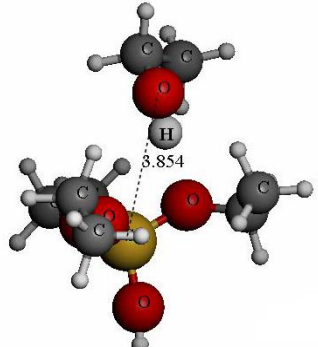
Комплекс	Исходная геометрия	Оптимизированная геометрия
ТЭОС+H ₂ O char=0 mult=1	 Ia	 Ib
ТЭОС(H ⁺) ⁺ + H ₂ O char=+1 mult=1	 IIa	 IIb
ТЭОС(H ⁺) ⁺ + OH(-) char=0 mult=1	 IIIa	 IIIb

Рисунок 2 - Исходная и оптимизированная геометрия ряда промежуточных комплексов в реакции гидролиза ТЭОС; расчет п/э методом PM6

Обсуждение результатов. Неэмпирическим методом ХФ и методом функционала матрицы плотности в базисе 6-31G(D',P') показано, что в принятом приближении энтальпии реакций гидролиза ТЭОС для протонированных молекул реагента имеют эндотермический характер, то есть протонирование само по себе не приводит к сдвигу равновесия в сторону образования продуктов ни на одной из стадий реакции. Однако, протонирование изменяет геометрию молекулы реагента таким образом, что становится выгодной координационная связь атома кремния с молекулой воды. Такой комплекс может являться промежуточной стадией в присоединении к атому кремния гидроксильной группы. Удаление одного из протонов воды действительно приводит к присоединению гидроксильной группы к атому кремния. При этом происходит безбарьерное отщепление молекулы этилового спирта вместе с первоначально присоединенным протоном.

Следовательно, предположение о необходимости протонирования эфирной группы ТЭОС для образования комплекса с водой и дальнейшего присоединения гидроксильной группы к атому кремния, высказанное в [7], подтверждается в рамках проведенных квантово-химических расчетов.

Выводы. Неэмпирическим методом ХФ и методом функционала матрицы плотности в базисе 6-31G(D',P') показано, что в принятом приближении энтальпии реакций гидролиза ТЭОС для протонированных молекул реагента имеют эндотермический характер, то есть в соответствии с принятым приближением протонирование не приводит к сдвигу равновесия в сторону образования продуктов. При этом серия расчетов в рамках полуэмпирического метода РМ6 показала, что протонирование ТЭОС по атому кислорода эфирной группы способствует образованию координационной связи между атомом кремния и молекулой воды. Такой комплекс является интермедиатом в реакции присоединения гидроксильной группы и отщепления этилового спирта от атома кремния. Этим объясняются каталитические свойства протонов в реакции гидролиза ТЭОС.

Источник финансирования исследований. Работа выполнена при поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках гранта 1931/ГФ4 по договору № 315 от 12.05.2016

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Энтеллис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. - М.: Химия. 1973. - 416 с.
- [2] Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. - Л.: Химия. 1990. - 240 с.
- [3] Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. - М.: Изд-во МГУ. 2005. - 272 с.
- [4] Лермонтов С. А., Малкова А. Н., Сипягина Н. А., Баранчиков А. Е., Петухов Д. И., Иванов В. К.. Управление гидрофобностью/гидрофильностью аэрогелей на основе SiO₂. Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилоксана. Влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства. // Журнал неорганической химии, 2015, том 60. - С.1283-1286.
- [5] Лермонтов С. А., Сипягина Н. А., Малкова А. Н., Баранчиков А. Е., Еров Х. Э., Петухов Д. И., Иванов В. К.. // Журнал неорганической химии, 2015, том 60, №4. - С.549-553
- [6] Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. - М.: Типография Паладин. ООО "Принта". 2008. - 172 с.
- [7] Fernandez L. et al., Tetraethylorthosilicate as molecular precursor to the formation of amorphous silica networks. A DFT-SCRF study of the base catalyzed hydrolysis. // Journal of Molecular Modeling, 2012, vol. 18, № 7. - pp 3301–3310
- [8] 1. Cheng X., Zhao Y., Theoretical study on the oligomerization mechanisms of bihydroxysilicone. // 2016 Journal of Molecular Modeling, vol. 22, № 9. – 211 - 220
- [9] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. Computational modeling of amorphous silica. 1. Modeling the starting structures. A general conception. // Journal of Structural Chemistry. 1994, vol. 35, № 2, С. 215–223
- [10] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F., Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. Aerogel. // Journal of Structural Chemistry. 1994.vol. 35, № 3, pp 305–308.
- [11] Gaussian 09, Revision C.01. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [12] Dunning T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* – 1989. – 90. – P.1007-1023.

- [13] Becke D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // *J. Chem. Phys.* – 1997. – 107. – P.8554-8560.
- [14] Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. - 104 с.
- [15] Aelion R., Loebel A., Eirich F.. Hydrolysis of Ethyl Silicate // *J.Am.Chem.Soc.* – 1950. – V.72. – P. 5705-5712.

REFERENCES

- [1] Entelis S.G., Tiger H.P. Reaction Kinetics in the Liquid Phase. M.: Himija, 1973. 416 p. (In Russ.)
- [2] Fialkov U.Ja. The Solvent as a Control Chemical Tool. L.: Himija, 1990. 240 p. (In Russ.)
- [3] Aslanov L.A., Zakharov M.A., Abramychcheva N.L. Ionic Liquids in a Series of Solvents. M.: Izd.-vo MGU. 2005. 272 p. (In Russ.)
- [4] Lermontov S. A., Malkova A.N., Sipjagina N.A., Baranchikov A.E., Petuhov D.I., Ivanov V.K. Jurnal Norganicheskoi Himii, 2015, 60, 1283-1286 (In Russ.)
- [5] Lermontov S. A., Sipjagina N.A., Malkova A.N., Baranchikov A.E., Erova Kh.E., Petuhov D.I., Ivanov V.K. Jurnal Neorganicheskoi Himii, 2015, 60, 549-553 (In Russ.)
- [6] Chukin G.D. Surface Chemistry and Dispersed Silica Structure. M.: Tipografija Paladin. OOO "Printa". 2008. 172 p. (In Russ.)
- [7] Fernandez L. et al. *Journal of Molecular Modeling*, 2012. vol. 18. № 7. P. 3301–3310 (In Eng)
- [8] Cheng X., Zhao Y. *Journal of Molecular Modeling*, 2016; vol. 22. № 9. P.211-220 (In Eng)
- [9] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 2, С. 215–223 (In Russ.)
- [10] Khavryuchenko V.D., Sheka E.F. *Journal of Structural Chemistry*. 1994, vol. 35, № 3, pp 305–308 (In Russ.)
- [11] Gaussian 09, Revision C.01. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R.Normand, J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010. (In Eng)
- [12] Dunning T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* 1989. 90. P.1007-1023 (In Eng)
- [13] Becke D. *J. Chem. Phys.* 1997. 107. P.8554-8560 (In Eng)
- [14] Burshtein K.Ja., Shorygin P.P. Quantum Chemical Calculations in Organic Chemistry and Molecular Spectroscopy. M.: Nauka, 1989, 104 p. (In Russ.)
- [15] Aelion R., Loebel A., Eirich F.. *J.Am.Chem.Soc.* 1950. V.72. P. 5705-5712. (In Eng)

Б.Х. Хусанн, И.А. Шлыгина, А.Р. Бродский, М.Ж. Журинов

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия институты» АҚ

СИЛОКСАН АЭРОГЕЛЬДЕРІНІҢ ПАЙДА БОЛУ КЕЗІНДЕГІ РЕАГЕНТТЕРДІҢ ЖӘНЕ ӨНІМДЕРДІҢ КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУІ. II. ТЭТРАЭТОКСИЛАН ГИДРОЛИЗ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ РЕАГЕНТТЕРІН ЖӘНЕ ӨНІМДЕРІН ПРОТОНДАНУЫ

Андатпа: Тетраэтоксидортоксиликат (ТЭОС) гидролиз реакциясының реагенттері мен өнімдері үшін арнайы протоны бар молекулааралық әрекеттесудің есебі квантты-химиялық есептемелер жүргізу жолымен іске асырылды. Есептемелер үшін Gaussian-09 программалық кешені қолданылды, сондай-ақ есептемелер барлық молекула мен кешендер геометриясының толық үйлесіміне ие және 6-31g(d',p') базисі бар Хартри-Фока (HF) неэмпириялық әдіс деңгейінде жүргізілді. Толық энергияның алынған мәндері әртүрлі кезеңдерде гидролиз реакциясының энтальпиясын бағалау үшін қолданылған болатын. Қолданылған жуықтаудың барлық кезеңдерінде реакцияның эндотермиялық сипаттамасы анықталынды, әрі эндотермиялық реакция басқа реакциямен салыстырғанда өседі, ол протонды емес молекулалардың гидролиз реакциясы үшін алынған. РМ6 полуэмпирикалық жақындауының көрсетілімі, бұл протонның реакцияның механизмінде рөлі кремний атомының қабілетінің өзгерту есебінен қосымша су молекуласының координациялық байланысының түзілуімен байланысты. Егер протонданған реагенттердің аналогиялық қасиеттері және өнімдердің гидролиздің басқа кезеңдерінде білінуі, гидролиз реакциясының каталитикалық қасиеттерінің протондау ерекшелігімен түсіндіріледі.

Кілт сөздер: Квантты-химиялық есептеулер, молекулалық модельдеу, силикатты аэрогель.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 65 – 74

Y.N. Adilbekov, M.B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

e-mail: mereke.84@mail.ru**THE RAPID SCREENING METHOD OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN WATER SAMPLES BY SPME-GC-MS**

Abstract. The main sources of water pollution in the territory of the Republic of Kazakhstan are industrial, mining and processing enterprises, livestock farms, agricultural fields, various water settlers, storage of solid and liquid waste, oil products, storage of some materials, vehicles and others. Without the adoption of certain measures to improve of situation, the Republic of Kazakhstan may face major environmental problems.

Currently, there are many techniques for the analysis of organic pollutants in water bodies. However, until now the express and at the same time "green" method for the analysis of organic pollutants in water objects is not created.

The aim of this work is to develop methods of screening of volatile organic pollutants in water samples based on solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. This paper presents the results of the optimization parameters of solid-phase microextraction of volatile organic pollutants such as BTEX and organochlorines. In the analysis of volatile organic pollutants, optimization of sample preparation parameters such as extraction temperature, extraction time and desorption time, pre-incubation time, provides the most sensitive determination of pollutants.

SPME methods in combination with GC-MS can be used for the rapid screening of volatile organic compounds in the analysis of real water samples.

Key words: Volatile organic compounds, Solid-phase microextraction, Gas chromatography, Mass spectrometry.

УДК 543.31

Е.Н. Адильбеков, М.Б. Алимжанова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ЭКСПРЕССНАЯ МЕТОДИКА СКРИНИНГА ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ТФМЭ-ГХ-МС

Аннотация. Основными источниками загрязнения водных объектов на территории Республики Казахстан являются промышленные горнодобывающие и перерабатывающие предприятия, животноводческие фермы, земельные поля, различного рода отстойники, хранилища твердых и жидких отходов, нефтепродуктов, склады некоторых материалов, автотранспорт и др. Без принятия определенных мер по улучшению обстановки Республика Казахстан может столкнуться с крупными экологическими проблемами.

В настоящее время имеются множество методик по анализу органических загрязнителей в водных объектах. Однако экспрессного и одновременно "зеленого" метода для анализа органических загрязнителей в водных объектах не создано.

Целью данной работы является разработка методики скрининга летучих органических загрязнителей в образцах воды на основе твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. В данной работе представлены результаты по оптимизации параметров твердофазной микроэкстракции летучих органических загрязнителей, таких как БТЭК и хлорорганические соединения. При анализе летучих органических загрязнителей, оптимизация таких параметров пробоподготовки как температура

экстракции, время экстракции, время преинкубации и время десорбции обеспечивает наиболее чувствительное определение загрязнителей.

Методы ТФМЭ в сочетании с ГХ-МС могут быть использованы при экспрессном скрининге летучих органических соединений при анализе реальных водных образцов.

Ключевые слова: летучие органические соединения, твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, масс-спектрометрия.

1 Введение

Одной из наиболее актуальных экологических проблем в Республике Казахстан является состояние водных ресурсов, наличие и состояние которых являются жизненно важным фактором, влияющим на экономическое развитие страны. Вопреки этим обстоятельствам, общее состояние и качество водных ресурсов в Республике Казахстан значительно ухудшается, и их интенсивное загрязнение может оказать разрушительное воздействие на окружающую среду.

В настоящее время во многих экологических лабораториях определение летучих органических загрязнителей в образцах воды проводят методом газовой хроматографии с различными вариантами детектирования после предварительной Ж-Ж либо твердофазной экстракции исследуемых аналитов из водной в органическую фазу и концентрирования выпариванием [1-5].

Чувствительность определения всего спектра летучих органических загрязнителей довольно затруднительно из-за различий физико-химических свойств аналитов, а именно полярности и температуры кипения.

Один из основных недостатков используемых методов – их низкая экологичность, так как требуется применение токсичных органических растворителей.

Анализ летучих органических загрязнителей в образцах воды позволяет выявить загрязнители (пестициды, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические растворители и другие высокотоксичные соединения), которые негативно влияют на здоровья человека.

В Республике Казахстан действуют стандартные методики для определения органических загрязнителей в водных образцах: ПАУ (РД 52.24.440-2006); Фенолов (МУК 4.1.647-96, МУК 4.1.752-99, МУК 4.1.1263-03, РД 52.24.480-2006, МУК 4.1.737-99, РД 52.24.488-95); БТЭК (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) (МУК 4.1.650-96, МУК 4.1.651-96, МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.739-99, МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.650-96, МУК 4.1.739-99, МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.650-96); Пестицидов (МУК 4.1.649-96, МУК 2142-80, ГОСТ Р 51209-98, РД 52.24.411-2009).

Большинство данных методик не отвечают принципам зеленой аналитической химии из-за высоких затрат органических растворителей при анализе. И поэтому современный экологический мониторинг требует определения широкого круга химических загрязнителей в объектах окружающей среды, что, в свою очередь, требует применения нескольких методов анализа и пробоподготовки. Одним из перспективных направлений развития экологических лабораторий во всем мире является внедрение быстрых и недорогих методик скрининга, которые позволяют быстро оценить загрязненность того или иного образца и значительно снизить временные и финансовые затраты и увеличить объем анализируемых данных. Метод US EPA 8270C позволяет определить большинство известных среднетлетучих поллютантов с помощью одного анализа, однако данная методика также требует использование органических растворителей.

В результате анализа современной литературы было выявлено, что метод ТФМЭ широко распространен при анализе водных объектов из-за простоты использования, возможности автоматизации процесса, снижения трудовых и денежных затрат на один анализ и, что самое важное, ТФМЭ не требует использования органических растворителей [6-13]. В настоящее время опубликовано множество методик по анализу отдельных классов летучих органических загрязнителей в природных, сточных и питьевых водах. Условия экстракции варьируются от методики к методике, но универсального метода для анализа летучих органических загрязнителей еще не создано.

Цель работы заключалась в разработке методики скрининга летучих органических загрязнителей в образцах воды на основе твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией.

Хлорорганические растворители, такие как тетрахлорэтилен, дихлорметан, хлороформ, четыреххлористый углерод и т.д. являются токсичными веществами, оказывающими токсическое

действие на центральную нервную систему, печень и почки, а также обладающими накожным, кожно-резорбтивным и ингаляционным воздействием. При кратковременном воздействии могут вызвать раздражение глаз, кожи и дыхательных путей. В некоторых странах ЕС применение хлорорганических растворителей запрещено даже в лабораториях.

Стандартная методика определения хлорорганических растворителей в воде (МУК 4.1.649-96) основана на извлечении определяемых веществ из матрицы газовой экстракцией, концентрирование на твердом полимерном адсорбенте, последующей термической десорбции (Purge-and-Trap, продувка и улавливание), криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке и идентификации по масс-спектрам. Методики позволяют определять в воде до 10, а в почве – до 4 хлорорганических растворителей за 3,5 часа.

Недостатками методик, предназначенных для анализа хлорорганических растворителей, является дороговизна полимерных сорбентов. Однако отсутствие использования растворителей делает их экологически безопасными.

Существуют несколько стандартизированных методик определения толуола, бензола и ксилола в воде, являющиеся наиболее эффективными и не требующие применения органических растворителей:

- методика определения толуола в воде (МУК 4.1.650-96), основанная на термодесорбции и отборе паровой фазы с ее последующим вводом в газовый хроматограф;
- методики определения бензола в водных образцах (экспресс-методы ГХ/МС МУК 4.1.1205-03, МУК 4.1.650-96), которые основываются на динамической газовой экстракции, концентрировании на твердом полимерном сорбенте, а также термодесорбции и отборе газовой фазы.

Данные методы позволяют определять 10-12 веществ одновременно в диапазоне 0,005 – 20 мг/л и успешно применяются в РФ и РК. Однако время анализа занимает довольно большое количество времени и составляет от 1,5 до 2 часов.

Методика определения бензола, толуола и ксилола (МУК 4.1.739-99), основанная на экстракции гексаном и упаривании экстракта, требует применения 70 мл н-гексана и позволяет определять до 6 веществ в диапазоне от 0,005 до 20 мг/дм³ при временных затратах на 1 анализ около 1 часа.

На сегодняшний день существует множество зеленых методик определения БТЭК в объектах окружающей среды. Зеленые методики определения БТЭК основаны на газовой хроматографии с предварительной твердофазной микроэкстракцией. Для определения БТЭК методом ТФМЭ/ГХ/МС и ПФА/ТФМЭ/ГХ/МС используются различные экстракционные покрытия – 100 мкм ПДМС, 56 мкм ПДМС, 75 мкм Карбоксен/ПДМС.

Методы определения БТЭК не требуют длительных затрат времени и не являются трудоемкими. Время экстракции БТЭК на поверхность сорбционного волокна занимает от 2 до 30 минут в зависимости от исследуемой матрицы [14-16].

Для извлечения БТЭК из исследуемых матриц не требуется использование растворителей, а температура извлечения варьируется от 25°C до 40°C. Для анализа водных растворов на содержание БТЭК в методике [17] добавляют соль лишь для того, чтобы увеличить ионную силу раствора, которая способствует переходу аналитов в газовую фазу.

В ходе проведенного анализа имеющихся методик определения БТЭК в объектах окружающей среды было установлено, что методы ТФМЭ/ГХ/МС и ПФА/ТФМЭ/ГХ/МС являются наиболее оптимальными. Преимуществами данных методов является экспрессность и простота прободготовки.

2. Экспериментальная часть

2.1 Оптимизация параметров твердофазной микроэкстракции на модельных образцах воды

Для разработки методики скрининга органических загрязнителей в водных образцах с использованием метода твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием (ТФМЭ/ГХ/МС), в качестве объектов исследования были выбраны модельные образцы воды, загрязненные следующими летучими органическими соединениями (ЛОС): дихлорметан, тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод, хлороформ, хлорбензол, дихлорэтан, ацетон, бензол, этилбензол, м-ксилол, п-ксилол, о-ксилол и толуол. Для

приготовления модельных образцов ЛОС была использована проточная вода, пропущенная через фильтр с обратно-осмотической очисткой Crystal H₂O RO-75.

2.2 Приготовление стандартных растворов летучих органических соединений в воде

Для приготовления растворов смеси хлорсодержащих органических веществ (раствор 1) и остальных (раствор 2) БТЭК в этаноле с концентрацией каждого вещества равной 100 мг/л необходимо внести по 5 мг каждого вещества в мерную колбу объемом 50 мл. Используя плотность, был рассчитан объем каждого вещества, соответствующий 5 мг (таблица 1).

Необходимые объемы каждого растворителя вносят в колбу вместимостью 50 мл, раствор доводят до метки этанолом и перемешивают. Срок хранения – 1 месяц при 4°C.

Для получения модельного раствора смеси ЛОС в воде с концентрацией 100 мкг/л, в вials объемом 20 мл вносят 5 мл воды и по 5 мкл растворов 1 и 2, перемешивают.

Таблица 1 – Приготовление растворов ЛОС для модельного водного образца

№ п/п	ЛОС	Плотность, г/мл	m, мг	V, мкл
<i>Раствор 1 (хлорорганические соединения - ХОС)</i>				
1	дихлорметан	1.336	5.0	3.7
2	тетрахлорэтилен	2.983	5.0	1.7
3	углерод четыреххлористый	1.632	5.0	3.1
4	хлороформ	1.498	5.0	3.3
5	хлорбензол	1.110	5.0	4.5
6	дихлорэтан	1.258	5.0	4.0
<i>Раствор 2 (БТЭК)</i>				
7	ацетон	0.791	5.0	6.3
8	бензол	0.879	5.0	5.7
9	этилбензол	0.867	5.0	5.8
10	м-ксилол	0.861	5.0	5.8
11	п-ксилол	0.861	5.0	5.8
12	о-ксилол	0.880	5.0	5.7
13	толуол	0.867	5.0	5.8

2.3 Параметры пробоподготовки для твердофазной микроэкстракции

Объем образца воды – 5 мл, экстракция при периодическом перемешивании. Оптимальные параметры твердофазной микроэкстракции ЛОС из воды: состав экстракционного покрытия, температура и время экстракции, время десорбции, добавка соли, объем газовой фазы, pH определяли экспериментально.

2.4 Параметры хроматографирования

Экстракционное покрытие вводили в устройство для ввода газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором 6890/5973N (Agilent, США) в режиме без деления потока. Хроматографировали с использованием капиллярной колонки DB-35MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель (гелий марки «А») подавали в режиме постоянной скорости, составляющей 1,0 мл/мин. Десорбцию аналитов проводили при температуре 240°C. Температуру термостата колонки программировали от 40°C (выдержка 10 мин) до 240°C (выдержка 5 мин) со скоростью нагрева 10°C/мин. Время анализа составило 35 мин. Температура интерфейса МСД составляла 240°C, квадруполя 150°C, источника ионов 230°C. Детектировали в режиме сканирования ионов в диапазоне массовых чисел m/z 34-350 а.е.м.

2.5 Определение режима экстракции

Как правило, твердофазную микроэкстракцию аналитов из водных образцов проводят в двух основных режимах – из газовой фазы и из жидкой фазы. Режим экстракции оказывает существенную роль на селективность, чувствительность метода и его технические особенности.

Анализ литературных данных [18-22] показал, что твердофазная микроэкстракция ЛОС из водных образцов наиболее эффективна из газовой фазы, так как:

1) высокие коэффициенты Генри неполярных ЛОС обеспечивают их эффективный переход из водной в газовую фазу, где они имеют более высокие коэффициенты диффузии и эффективно экстрагируются микроэкстракционным покрытием;

2) при экстракции из газовой фазы определяющим параметром является температура, регулирование которой позволит изменять селективность экстракции различных органических соединений из воды;

3) из газовой фазы наиболее селективно экстрагируются летучие соединения, которые, как правило, обладают большим миграционным потенциалом и токсичностью и, как следствие, большей экологической опасностью;

4) из газовой фазы экстрагируются лишь летучие соединения, что позволяет избежать загрязнения устройства для ввода пробы и колонки газового хроматографа;

5) время жизни экстракционного покрытия значительно выше при экстракции из газовой фазы (более 200 анализов с использованием 1 покрытия).

2.6 Выбор оптимального экстракционного покрытия

Состав и толщина экстракционного покрытия оказывают существенное влияние на селективность твердофазной микроэкстракции органических соединений из образцов и чувствительность метода. Для определения содержания ЛОС в образцах воды опробованы следующие экстракционные покрытия: 100 мкм полидиметилсилоксан (ПДМС), 50/30 мкм дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан (ДВБ/КАР/ПДМС).

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: температура экстракции 30°C, время преинкубации – 2 мин, время экстракции – 300 сек, время десорбции – 120 сек.

Результаты анализа представлены на рисунке 1.

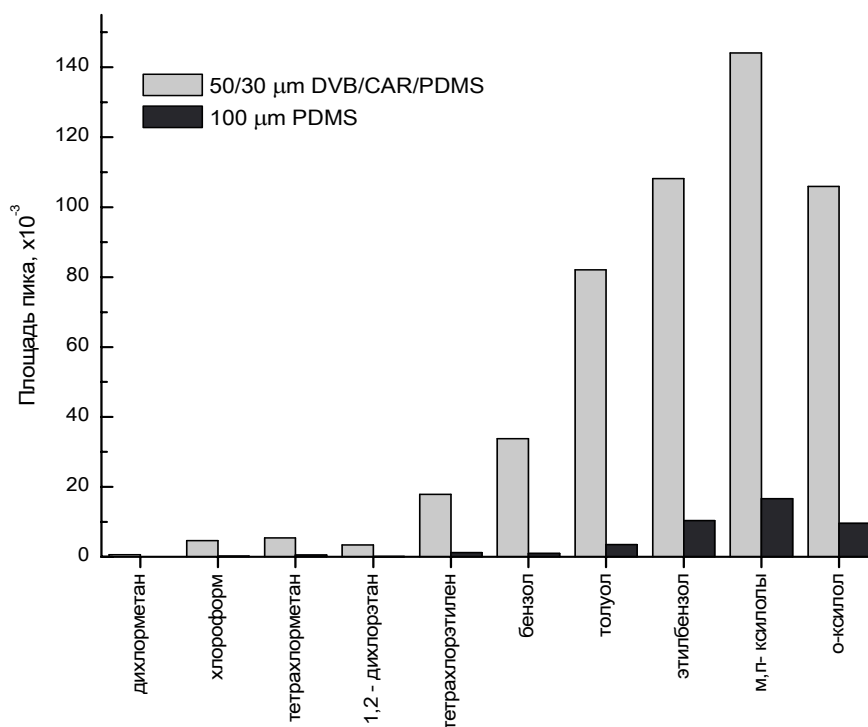


Рисунок 1 – Зависимость площади пиков ЛОС от состава экстракционного покрытия

В результате анализа было установлено, что наибольший отклик ЛОС обеспечивает экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС. Это может быть обусловлено его многокомпонентным составом, который позволяет экстрагировать более широкий круг аналитов. Дальнейшие анализы проводились с использованием данного покрытия.

2.7 Определение оптимальной температуры экстракции

Температура оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимальной температуры экстракции растворы ЛОС в воде с концентрацией 100 мкг/л экстрагировали при температурах 30, 40, 60 и 80°C и анализировали методом ГХ-МС. Экстракция из воды при более высоких температурах технически трудновыполнима ввиду существенного повышения давления внутри экстракционного сосуда (виалы) и его возможного разрушения. Выбор минимальной температуры экстракции обусловлен минимальной устанавливаемой температурой агитатора.

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, время преинкубации – 2 мин, время экстракции – 300 сек, время десорбции – 120 сек.

Результаты анализа представлены на рисунке 2.

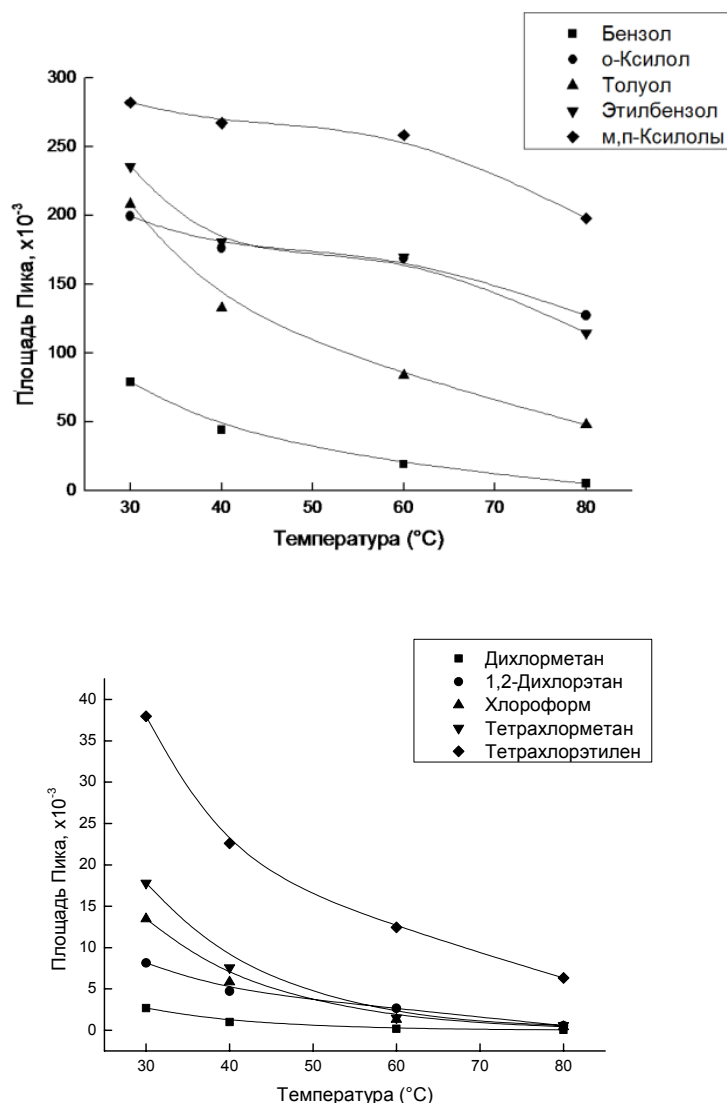


Рисунок 2 – Зависимость площади пиков ЛОС (БТЭК и ХОС) от температуры экстракции

Результаты анализа показали, что увеличение температуры экстракции в выбранном диапазоне приводит к снижению отклика ЛОС, что можно объяснить тем, что увеличение давления паров ЛОС над водной фазой компенсируется понижением константы распределения веществ между полимерной фазой волокна и газовой фазой. В результате исследования было установлено, что оптимальной температурой экстракции, обеспечивающей наибольший отклик ЛОС, является 30°C.

2.8 Определение оптимального времени экстракции

Время экстракции оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимального времени экстракции ЛОС из воды были опробованы 30, 60, 120, 300, 900 и 1800 с.

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: экстракционное покрытие – волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, температура экстракции – 30°C, время преинкубации – 2 мин, время десорбции – 120 сек.

Результаты анализа представлены на рисунке 3.

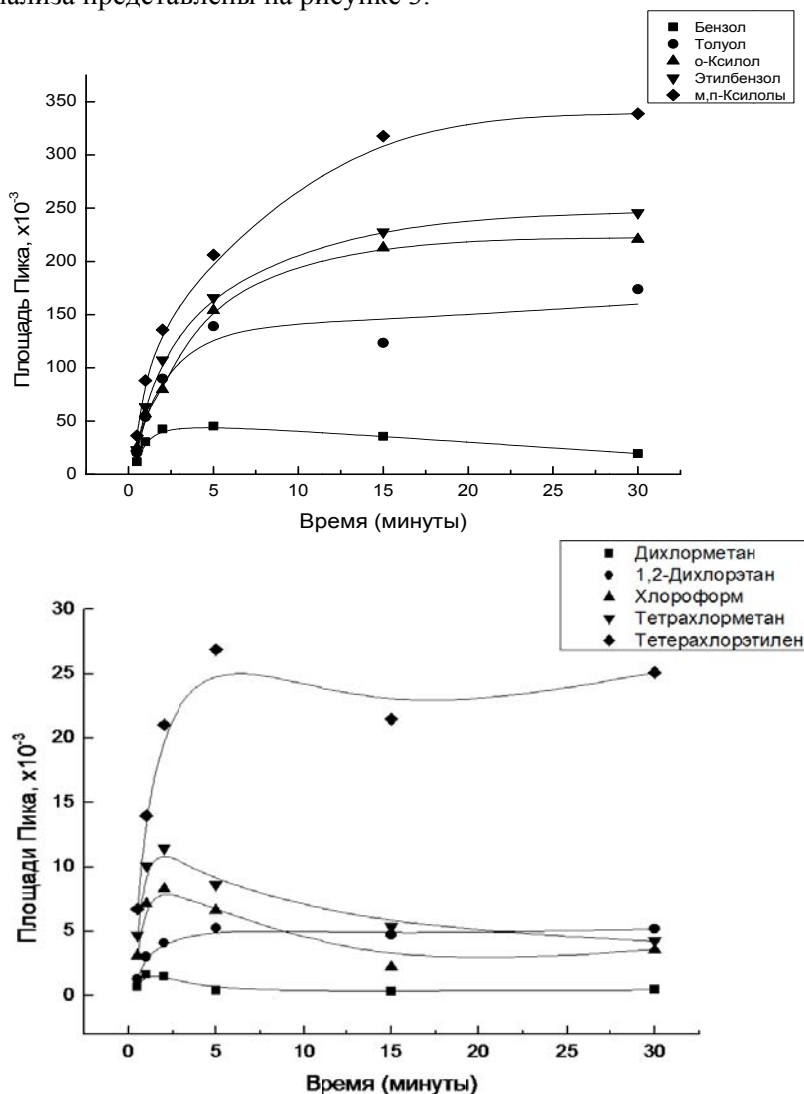


Рисунок 3 – Зависимость площади пиков ЛОС (БТЭЖ и ХОС) от времени экстракции

Как показали результаты проведенных экспериментов, увеличение времени экстракции по-разному влияет на экстракцию ЛОС. Волокно насыщается БТЭЖ при времени экстракции от 5 до 15 мин. Волокно адсорбционного типа требует проведения экстракции до достижения его насыщения наиболее легкими аналитами (динамический режим). Отклик более легких ЛОС снижается при увеличении времени экстракции, что можно объяснить процессами вытеснения аналитов в волокне в связи с его небольшой экстракционной емкостью. Время экстракции 2 мин позволяет провести экстракцию в динамическом режиме.

Ввиду того, что дальнейшее повышение времени экстракции не позволяет увеличить отклик наиболее легких соединений, время экстракции 120 с было выбрано в качестве оптимального для твердофазной микроэкстракции ЛОС из образцов воды.

2.9 Изучение влияния добавки соли

Добавка соли оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции полярных органических соединений из газовой фазы над водой и часто используется для увеличения эффективности экстракции аналитов.

Для определения влияния добавки соли на отклик ЛОС в растворы объемом 5 мл вносили 0; 0,15; 0,35; 0,75; 1,25; 1,75 г хлорида натрия. Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки: экстракционное покрытие – волокно 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС, температура экстракции – 30°C, время экстракции – 300 с, время преинкубации – 2 мин, время десорбции – 120 сек.

Результаты экспериментов представлены на рисунке 4.

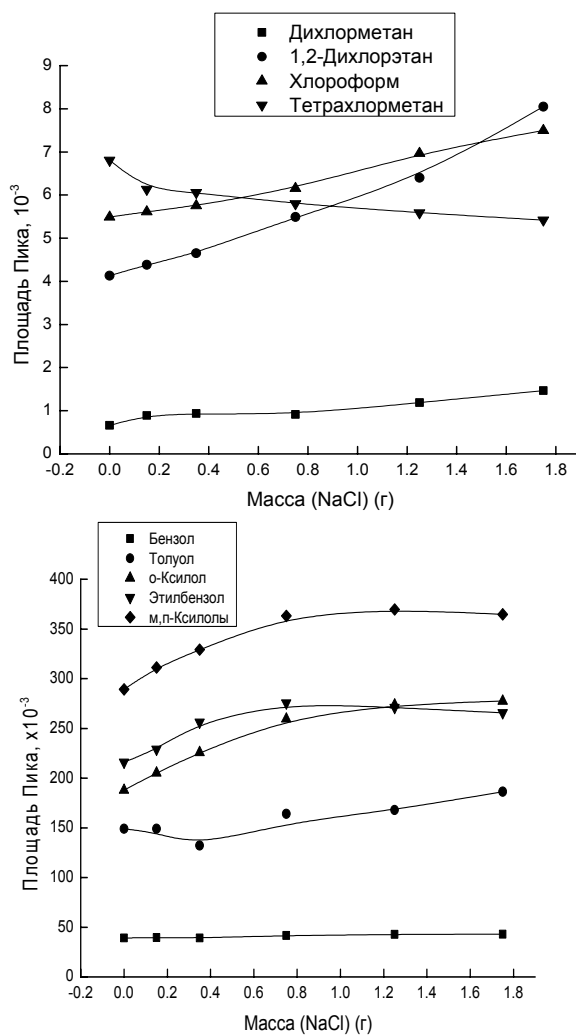


Рисунок 4 – Зависимость площади пиков ЛОС от массы добавленной соли

Как видно из рисунка 4, эффективность экстракции ксилолов возрастает при увеличении концентрации соли в образцах. Сильный электролит увеличивает ионную силу раствора и не влияет на экстракцию неполярных соединений (бензол, алкилгалогениды). Эффективность экстракции толуола, этилбензола и тетрахлорэтилена варьируется при изменении содержания соли в образцах.

Таким образом, целесообразно проводить твердофазную микроэкстракцию ЛОС из газовой фазы без добавления соли, а в случае анализа образца воды, содержащего значительные количества растворенных солей, для достижения большей точности необходимо корректировать методику анализа с применением метода добавок либо метода внутреннего стандарта.

2.10 Определение оптимального времени преинкубации

Время преинкубации оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимального времени преинкубации ЛОС из воды были опробованы 60, 120 и 300 с. Время преинкубации необходимо для того, чтобы образец достиг необходимой температуры экстракции, а также для установления равновесия между газовой и жидкой фазами.

Как показали результаты проведенных экспериментов, увеличение времени преинкубации мало влияет на экстракцию большинства ЛОС. Время преинкубации 2 мин позволяет достичь необходимой чувствительности, а также в малой степени влияет на общее время анализа.

2.11 Определение оптимального количества водного образца для твердофазной экстракции ЛОС из газовой фазы

Эксперименты по определению оптимального свободного пространства в образце проводили в 20 мл виалках с различным количеством водного образца: 3, 5, 7 и 10 мл.

Результаты анализа показали, что увеличение объема образца оказывает влияние на отклик хлорсодержащих органических растворителей, постепенно снижая степень их извлечения. При этом отмечается то, что извлечение моно-, ди- и трихлорсодержащих соединений ухудшается с увеличением объема пробы. Однако с увеличением числа атомов хлора в соединении его извлечение постепенно улучшается. Так, отклик тетрахлорметана и тетрахлорэтилена возрастает с увеличением объема пробы, по сравнению с дихлорметаном, отклик которого падает почти в 2 раза при увеличении объема образца в 5 раз. Это можно объяснить различием полярностей данных соединений. В случае ароматических соединений, отклик вещества увеличивается с увеличением объема пробы, что также не противоречит предположению о влиянии полярности вещества на его извлечение с увеличением объема пробы. Таким образом, для анализа органических загрязнителей методом ГХ/МС/ТФМЭ в водных образцах достаточно отбирать 10 мл.

Заключение

В результате проведенных исследований по разработке метода скрининга летучих органических загрязнителей в воде были установлены следующие оптимальные параметры пробоподготовки и анализа, обеспечивающие наиболее чувствительное определение загрязнителей: температура экстракции – 30°C, время экстракции – 120 с, время преинкубации – 120 с, время десорбции – 120 с, без добавки соли, в нейтральной среде. Экстракционное покрытие на основе 50/30 мкм ДВБ/КАР/ПДМС было выбрано в качестве оптимального, поскольку обеспечивает наибольшую чувствительность при определении летучих органических загрязнителей в воде. Методы ТФМЭ в сочетании с ГХ-МС могут быть использованы при экспрессном скрининге летучих органических соединений при анализе реальных водных образцов.

REFERENCES

- 1 Ballesteros-Gomes A., Rubio S. (2011) Recent Advances in Environmental Analysis, *Anal Chem*, 83:4579-4613. DOI: 10.1021/ac200921j
- 2 Keith L.H., Gron L.U., Young J.L. (2007) Green Analytical Methodologies, *Chemical Reviews*, 107:2695-2708. DOI: 10.1021/cr068359e
- 3 Armenta S., Garrigues S., de la Guardia M. (2008) Green Analytical Chemistry, *Trac-Trend Anal Chem*, 27:497-511. DOI: 10.1016/j.trac.2008.05.003
- 4 Garrigues S., de la Guardia M. (2012) Handbook of Green Analytical Chemistry. John Wiley and Sons, United Kingdom. ISBN: 978-0-470-97201-4
- 5 Arthur C.L., Pawliszyn J. (1990) Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused-silica optical fibers, *Anal Chem*, 62:2145-2148. DOI: 10.1021/ac00218a019
- 6 Pawliszyn J. (1997) Solid phase microextraction: Theory and practice. – Wiley VCH, Inc., New York. ISBN: 978-0471190349.
- 7 Poerschmann J., Gorecki T., Kopinke G. (2000) Sorption of very hydrophobic organic compounds onto PDMS and dissolve humic organic matter. Adsorption or partitioning of VHOC on PDMS coated SPME fibers- never-ending story, *Envir Sci Tech Lib*, 34:3824-3830. DOI: 10.1021/es000038b
- 8 Rodrigues R., Lacerda C. A., Lancas F. M. (2002) Coating of solid-phase microextraction fibers with chemically bonded silica particles: selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking water samples, *J Chromatogr Sci*, 40:489-494. DOI: 10.1093/chromsci/40.9.489
- 9 Cortazar E., Zuloaga O., Sanz J., Raposo J. C., Etxebarria N., Fernandez L. A. (2002) MultiSimplex optimization of the solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons,

polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples, J Chromatogr A, 978:165-175. DOI: [10.1016/S0021-9673\(02\)01409-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01409-7)

10 Baltussen E., Cramers C.A., Sandra P.J. (2002) Sorptive sample preparation long dash: A review, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 373:3-22. DOI: [10.1007/s00216-002-1266-2](https://doi.org/10.1007/s00216-002-1266-2)

11 Cam D., Gagni S., Meldolesi L., Galletti G. (2000) Determination of PAHs in sediment using SPME in sediment, J Chromatogr Sci, 38:55-60. DOI: [10.1007/s11426-006-2026-5](https://doi.org/10.1007/s11426-006-2026-5)

12 Wu J., Pawliszyn J. (2001) Preparation and application of polypyrrole films in SPME, J Chromatogr A, 909:37-52. DOI: [10.1016/S0021-9673\(00\)01025-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01025-6)

13 Zhang A., Pawliszyn J. (1993) Analysis of organic compounds in environmental samples using headspace solid phase microextraction, Hrc-J High Res Chrom, 16:689-692. DOI: [10.1002/jhrc.1240161203](https://doi.org/10.1002/jhrc.1240161203)

14 Arthur C., Potter D., Lim M., Motlagh S., Killam L., Pawliszyn J. (1992) Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using SPME, Envir Sci Tech Lib, 26:979-983. DOI: [10.1021/es00029a017](https://doi.org/10.1021/es00029a017)

15 James K., Stack M. (1996) The determination of volatile organic compounds in soils using SPME with gas chromatography-mass spectrometry, Hrc-J High Res Chrom, 19:515-519. DOI: [10.1002/jhrc.1240190908](https://doi.org/10.1002/jhrc.1240190908)

16 Arthur C., Chai M., Pawliszyn J. (1993) Solventless Injection technique for microcolumn separations, J Microcolumn Sep, 5:51-56. DOI: [10.1002/mcs.1220050108](https://doi.org/10.1002/mcs.1220050108)

17 Djozan D., Assadi Y. (1997) A new porous-layer activated- charcoal-coated fused silica fibre: application for determination of BTEX compounds in water samples using headspace spme and capillary gas chromatography, Chromatographia., 45:183-189. DOI: [10.1007/BF02505558](https://doi.org/10.1007/BF02505558)

18 Chen X.D., Zhou H. (2000) Application of SPME chromatography with mass spectrometry to the analysis of gasoline content in water, Huaxue Fence, 36:465-466.

19 Lavine B., Ritter J., Moores A., Wilson M., Faruque A., Mayfield H. (2000) Source identification of underground fuel spills by SPME/ High Resolution GC/ genetic algorithms, Anal Chem, 72:423-433. DOI: [10.1021/ac9904967](https://doi.org/10.1021/ac9904967)

20 Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E. (2009) Development of methods to collect and analyze gasoline range (C5–C12) hydrocarbons from seabed sediments as indicators of subsurface hydrocarbon generation and entrapment, Applied Geochemistry, 24:1951-1970. DOI: [10.1016/j.apgeochem.2009.07.009](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.07.009)

21 Arthur C., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. (1992) Environmental analysis of organic compounds in water using solid phase microextraction, Hrc-J High Res Chrom, 15:741-744. DOI: [10.1002/jhrc.1240151108](https://doi.org/10.1002/jhrc.1240151108)

22 Koziel J.A., Jia M., Khaled A., Noah J., Pawliszyn J. (1999) Field air analysis with SPME device, Anal Chim Acta, 400:153-162. DOI: [10.1016/S0003-2670\(99\)00614-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00614-5)

Адилбеков Е.Н., Алимжанова М.Б.

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

ҚФМЭ-ГХ-МС ӘДІСІН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ СУ ҮЛГІЛЕРІНДЕГІ ҰШҚЫШ ОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫЛАРДЫҢ СКРИНИНГІНІҢ ЭКСПРЕССТІ ӘДІСТЕМЕСІ

Аннотация. Қазақстан Республикасы аумағында су объектілерінің негізгі ластану көздері болып тау-кен өндіру және қайта өңдеу кәсіпорындары, мал шаруашылықтары, ауыл шаруашылық егістігі, әртүрлі тұндырғыштар, қатты және сұйық қалдықтарды, мұнай өнімдерін сақтау орындары, автокөлік, кейбір материалдар қоймасы және т.б. Қазақстан Республикасының жағдайын жақсарту бойынша нақты шаралар қабылдама, негізгі экологиялық мәселелерге тап болуы мүмкін.

Қазіргі кезде су объектілеріндегі органикалық ластағыштарды талдау үшін көптеген әдістер бар. Алайда, су объектілеріндегі органикалық ластағыштарды талдауда тез, әрі «жасыл» әдісі құрылған жоқ.

Осы жұмыстың мақсаты су үлгілеріндегі ұшқыш органикалық ластағыштардың скринингін қатты фазалы микроэкстракция мен газды хромато-масс-спектрометрияның үйлесуі негізіндегі әдістемені даярлау болып табылады. Бұл жұмыста БТЭК және хлорорганикалық қосылыстар сияқты ұшқыш органикалық ластағыштардың қатты фазалы микроэкстракция параметрлерін оңтайландырудың нәтижелері көрсетілген. Ұшқыш органикалық ластағыштарды талдау барысында экстракция температурасы, экстракция уақыты, инкубация алдындағы уақыты мен десорбция уақыты сияқты үлгіні алдын ала дайындау параметрлерін оңтайландыруы ластағыштарды аса сезімтал анықталуын қамтамасыз етеді.

ҚФМЭ-нің ГХ-МС-мен үйлесуі шынайы су үлгілерінде ұшқыш органикалық қосылыстарды экспресс іріктеу кезінде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: ұшқыш органикалық қосылыстар, қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, масс-спектрометрия.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 75 – 80

UDC 541.1.38

A.B. Bayeshov¹, A.S. Kadirbayeva¹, A.K. Bayeshova²¹ «Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky», Almaty, Kazakhstan;² Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstanbayeshov@mail.ru, altinay_aidyn2789@mail.ru, azhar_b@bk.ru**REGULARITIES OF ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION
OF BIPOLAR AND MONOPOLAR IRON ELECTRODE
IN SULFURIC ACID SOLUTION**

Abstract. The electrochemical dissolution of the bipolar and monopolar iron electrodes at polarization by industrial alternating current in sulfuric acid solution was studied and it was developed a process for producing copperas, used as a coagulant in sewage treatment of industrial enterprises as well as in the preparation of drinking water. The influence of the main electrochemical parameters: current density, electrolyte concentration on the formation of iron ions (II), was researched. When current density changes on monopolar and bipolar iron electrode in the range of 50 -300 A/m², current output value of each dissolving iron monopolar and bipolar electrodes is reduced from 98% to 50%. A significant influence of sulfuric acid concentration on the current efficiency of iron (II) ion formation was determined. The effect of acid concentration in the range of 1-6 mol-eq/l of the current efficiency of iron (II) ions formation was regarded. At increasing of the sulfuric acid concentration current efficiency value of the iron dissolution passes through a maximum. Performance of the process of iron electrode dissolution increases compared to anodic dissolution in about three times. The solution after the electrolysis was evaporated, resulting light-green precipitate is washed and dried. By the method of physical and chemical analysis the obtained precipitate is identified as FeSO₄·7H₂O.

Keywords: electrolysis, polarization, iron coagulant, bipolar, sulfuric acid.

ӘОЖ 541.1.38

А.Б. Баяшов¹, А.С. Кадирбаева¹, А.К. Баяшова²¹ Д.В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан;² Әл-Фараби атындағы Қазақ-Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан**БИПОЛЯРЛЫ ЖӘНЕ МОНОПОЛЯРЛЫ ТЕМІР
ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫНДАҒЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЕРУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ**

Аннотация. Биполярлы және монополярлы темір электродтарының айнымалы тоқпен поляризациялау кезіндегі күкірт қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еруі зерттелді және өнеркәсіптердің ағызынды суларын тазартуда және ауыз су дайындауда коагулянт ретінде қолданылатын темір купоросын алудың әдісі жасалды. Темір (II) иондарының түзілуіне неізгі электрохимиялық параметрлердің: тоқ тығыздығының, электролит концентрациясының әсері зерттелді. Электродтардағы тоқ тығыздығын 50-300 А/м² аралығында арттыру барысында әрбір монополярлы және биполярлы темір электродтарының еруінің тоқ бойынша шығымының мәндері 98%-дан 50%-ға дейін төмендейтіндігі байқалады. Темір (II) иондарының түзілуінің тоқ бойынша шығымына күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациясының әсері 1-6 моль-экв/л аралығында қарастырылды. Күкірт қышқылының концентрациясының артуымен тоқ бойынша шығымның мәні

максимум арқылы өтеді. Бұл кезде темір электродтарының еруінің өнімділігі анодтық ерумен салыстырғанда 3 есеге жуық шамада артады. Электролизден кейінгі ерітінді буландырылады, түбіне тұнған тұнба жуылады, кептіріледі. Нәтижесінде түзілген ашық-жасыл түсті тұнба физика-химиялық анализ әдістерімен $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ретінде идентификацияланды.

Түйін сөздер: электролиз, поляризация, темір, коагулянт, биполярлы, күкірт қышқылы.

Қазіргі таңда еліміздің маңызды экологиялық мәселелерінің бірі – табиғи және өндірістік күңгірт суларды әр түрлі қоспалардан тазартудың сапалы әдісін жасау [1].

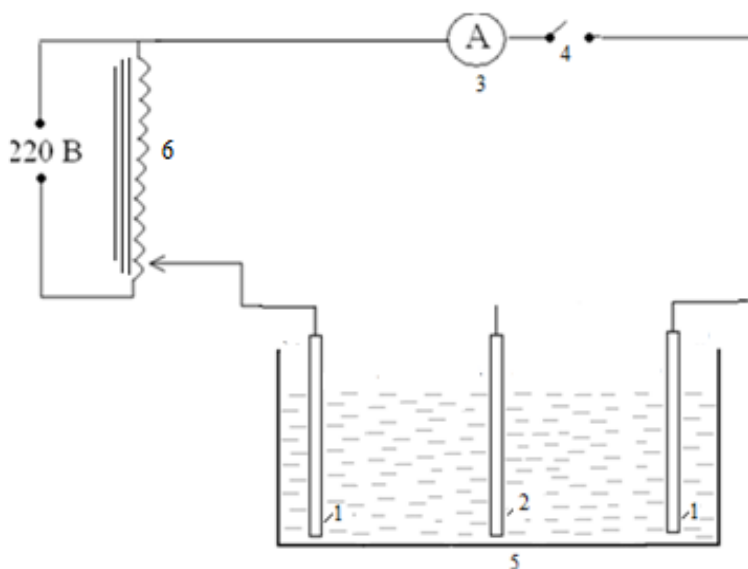
Табиғи және ағызынды лай суларды тазарту технологиясын қарқындатудың оңтайлы әдістерінің бірі – жоғары молекулалы флокулянттарды және бейорганикалық коагулянттарды қолдану болып табылады. Физика-химиялық әдістерді флокулянттар мен коагулянттарды бірге қолдану – коллоидтардан, майлардан, бояғыш заттардан, жоғары дисперсті қоспалардан өндірістік ағызынды және табиғи суларды тазартудың эффективті әдісі [2-4].

Флокулянттар мен коагулянттардың көмегінсіз судың лайлылығын жойып, мөлдірлігін қалпына келтіру іс жүзінде мүмкін емес. Энергетика өндірісінде суды дайындауда және өнеркәсіптік ағын суларын тазартуда темір купоросы коагулянт ретінде қолданыс тауып келеді. Алюминий сульфатына қарағанда темір сульфатының коагулянт ретінде қолданыс ауқымы кеңірек. Темір тұздарын коагулянт ретінде пайдаланылуының артықшылықтары: судың төменгі температурасында да коагуляциялық қабілеті жоғары; рН орта процеске әсер етпейді; қоспалардың декантациясы жеделдетіледі; тұну уақыты азаяды. Темір купоросын коагулянт ретінде қолданудың тағы бір ерекшелігі – су құрамындағы қауыздар (қокымдар) біркелкі шөгіп, судың мөлдірлігі толығымен қалпына келтіріледі [5-7].

Осыған орай, жұмыстың мақсаты – биполярлы және монополярлы темір электродтарын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі күкірт қышқылы ерітіндісінде электрохимиялық еруін зерттеу және электролиз нәтижесінде коагулянт ретінде қолданылатын темір купоросын синтездеу.

Темір электродының айнымалы токпен поляризациясы кезіндегі сулы ерітінділерде еруінің механизмдері бойынша бірқатар зерттеулер жүргізілген [8-19].

Жүргізілген зерттеулер мемлекеттік №0115PK01182 «Стационарлы емес тоқтарды қолданып комбинерленген темір және алюминий құрамды аралас коагулянттарды синтездеудің электрохимиялық технологиясын жасау» жобасының күнтізбелік жоспарына сай жасалынды.



1-монополярлы поляризацияланған темір электродтары, 2 – биполярлы поляризацияланған темір электродтары, 3 – амперметр, 4- кілт, 5 – электролизер, 6-зертханалық трансформатор ЛАТР

1- сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған темір электродтарын тізбекке биполярлы және монополярлы қосу арқылы электрохимиялық ерітуге арналған қондырғының принципалды схемасы

Алғашқы зерттеулерімізде айнымалы токпен поляризациялау арқылы екі монополярлы бір биполярлы темір электродтарын қолданып күкірт қышқылы ерітіндісінде электролиз жүргізілді (1-сурет). Үш темір электродтары (аудандары $12,9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$) электролизерге бір-біріне параллель түрде орналастырылды. Айымалы ток көзінен келіп тұрған ток, тек шеткі электродтарға жалғанады. Әрбір тәжірибе уақыты - 0,5 сағ., күкірт қышқылы концентрациясы – 2 н, электролит температурасы - 20°C.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде тізбекке жалғанған темір электродтарын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда темір (II) иондарының түзілуіне - айнымалы ток тығыздығының және қышқыл концентрациясының әсерлері зерттелінді.

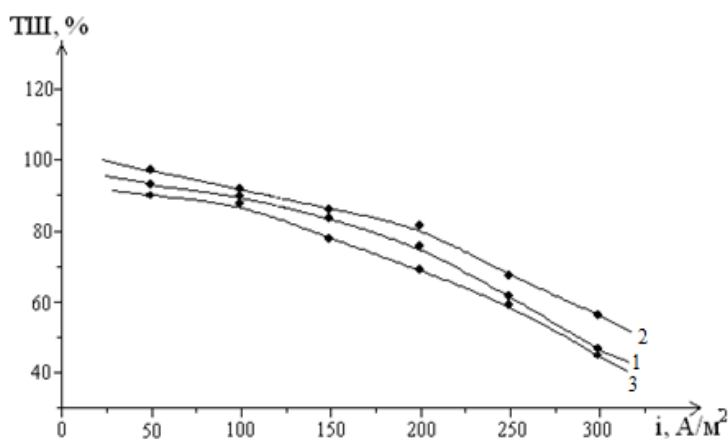
Әрбір фазадағы айнымалы токтың анодтық жартылай периодтарында әрбір темір электроды 1-реакция негізінде өз иондарын түзе ери алады [20]:



Ал әрбір электродта айнымалы токтың катодтық жартылай периодында темір электродтарының бетінде 2-реакция бойынша сутегі иондары тотықсызданады:



Тізбекке жалғанған темір электродтарын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі темір (II) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері зерттелінді (2-сурет). Суретте тізбекке монополярлы жалғанған екі электродтың еруінің әрқайсысының ток бойынша шығымдары (2-сурет 1, 2-қисықтар), сонымен қатар, электролизердің ортасына орналастырылған биполярлы үшінші электродтың еруінің ток бойынша шығымының мәні (2-сурет, 3-қисық) де көрсетілген. Электродтардағы ток тығыздығын 50-300 $\text{А}/\text{м}^2$ аралығында арттыру барысында монополярлы екі темір электродының еруінің ток бойынша шығымының мәндері 98%-дан 50%-ға дейін едәуір төмендейтіндігі байқалады. Күкірт қышқылы ерітіндісінде жоғары ток тығыздықтарында темір электродтарының беті FeSO_4 қабатымен қапталып, тұзды пассивация орын алып темірдің электрохимиялық еруі тежеледі. Айнымалы токтың катодтық жартылай периодында сутегі иондарының электрохимиялық тотықсыздануы жүзеге асады.



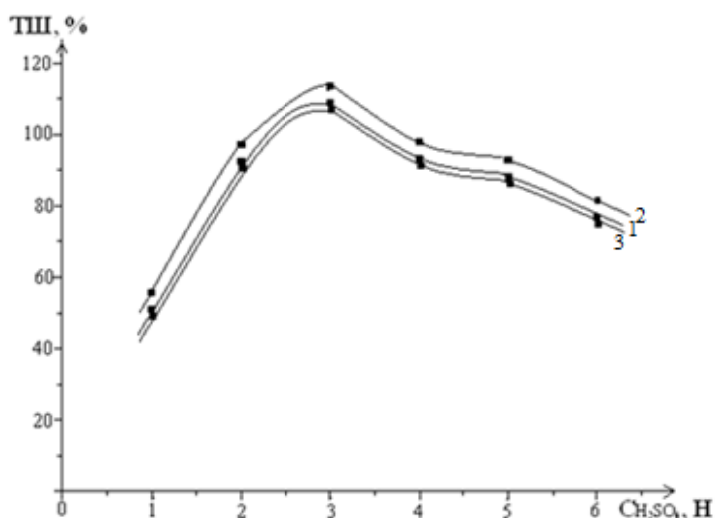
$[\text{H}_2\text{SO}_4]=2 \text{ н}, \tau = 0,5 \text{ сағ.}, t=20^\circ\text{C}$

2-сурет – Тізбекке биполярлы және монополярлы жалғанған темір электродтарын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі темір (II) иондарының түзіле еруінің ток бойынша шығымына электродтардағы ток тығыздығының әсері

Темір (II) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациясының әсері зерттелінді. Күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациясының әсері 1-6 н аралығында қарастырылды (3-сурет). Күкірт қышқылының концентрациясының артуымен ток бойынша шығымның мәні максимум арқылы өтеді. Әрбір электродта күкірт қышқылы ерітіндісінің 3 н концентрациясында темір (II) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы ең жоғары мәнге (115,0%) ие болады (3-сурет, 2-қисық). Электролит концентрациясының одан ары қарай жоғарылауы ток бойынша шығымның мәнін 75%-ға дейін біршама төмендетеді. Концен-

трациясы жоғары күкірт қышқылы ерітіндісінде темірдің электрохимиялық еруімен қатар, химиялық еруі де орын алатындықтан, Fe (II) иондарының тоқ бойынша түзілу шығымы жүз пайыздан едәуір жоғары. Ерітінді концентрациясының өсуіне сәйкес күкірт қышқылының қаныққан ерітіндісінде темір иондарының түзілуінің тоқ бойынша шығымы төмендегені байқалады.

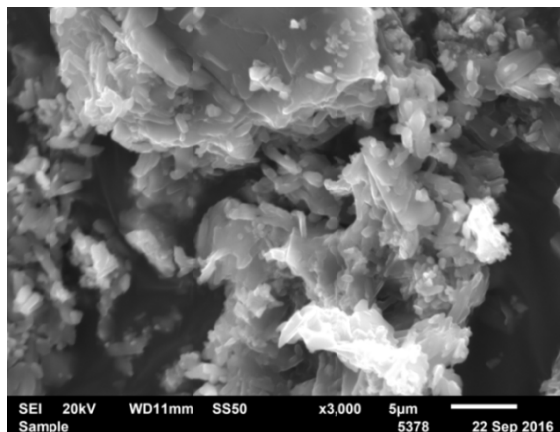
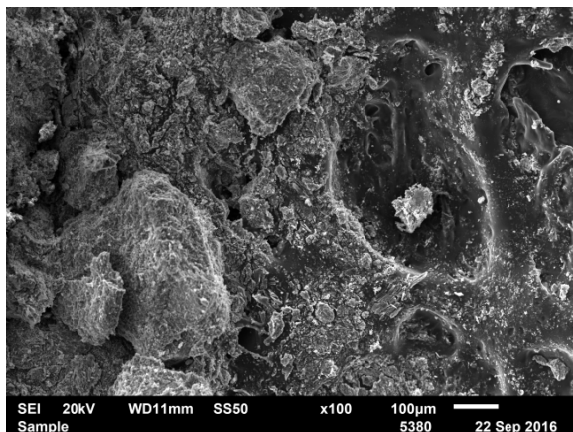
Айта кететін жағдай, әрбір электролизге дейін және электролизден кейін әрбір электродтың салмағы өлшеніп отырылды. Зерттеу нәтижелері тізбекке биполярлы жалғанған электродтың еру салмағы монополярлы жалғанған электродтардыкіне қарағанда төмен екендігі байқалды. Яғни, бұл биполярлы темір электродының еруінің тоқ бойынша шығымының мәні монополярлы темір электродының еруінің тоқ бойынша шығымының мәнінен төмен екендігін көрсетеді (3-сурет, 3-қисық).



$$i = 50 \text{ А/м}^2, \tau = 0,5 \text{ с.а.г.}, t = 20 \text{ с.С}$$

3-сурет - Тізбекке биполярлы және монополярлы жалғанған темір электродтарын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі темір (II) иондарын түзе еруінің тоқ бойынша шығымына күкірт қышқылы ерітіндісінің концентрациясының әсері

Электролизден кейінгі электролит буландырылып, түбіне тұнған тұнбаны жуып, кептіру нәтижесінде түзілген ашық-жасыл түсті кристалды ұнтақ физика-химиялық анализ әдістерімен зерттелінді. Алынған FeSO₄·7H₂O ұнтағының бөлшектерінің өлшемін анықтау мақсатында сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен микросуреттер (4-сурет) түсірілді. FeSO₄·7H₂O тұзының 100 есе үлкейтілген көрінісінен (а) бөлшектердің орташа мөлшерінің 100 μm екендігін көруге болады. Ал, FeSO₄·7H₂O қосылысының 3 мың есеге ұлғайтылған суретінен (б) бөлшектердің 5 μm-ге жуық өте ұсақ бөлшектері де байқалды.



4 сурет – Электрохимиялық тәсілмен алынған FeSO₄·7H₂O тұзының микрофотографиялары

Қорытындылай келе, жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері, биполярлы және монополярлы темір электродтарын күкірт қышқылы ерітіндісінде өндірістік айналымы тоқпен поляризациялау арқылы өндірістен шығатын және ауыз суы ретінде қолданылатын ластанған өзен суларын тазартуда қолданылатын темір купоросын синтездеудің жаңа тиімді әдісі жасалынды. Айналымы тоқпен поляризацияланған биполярлы темір электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде темір (II) иондарының түзілуінің тоқ бойынша шығымына электрохимиялық параметрлердің (электродтағы тоқ тығыздығы, электролит концентрациясы) әсерлері зерттелінді. Бұл кезде темір электродтарының еруінің өнімділігі анодтық ерумен салыстырғанда 3 есеге жуық шамада артады. Электролиздің тиімді жағдаларында ($i = 50 \text{ A/m}^2$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ N}$, $t=20\text{C}$) темір (II) иондарының түзілуінің әрбір электродтағы тоқ бойынша шығымының максималды мәні 115% тең болатындығы анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А. Экология және таза су проблемалары. Алматы: Дәнекер, 2003. - 224 б.
- [2] Вейсер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. – С. 4-5.
- [3] Гандурина Л.В. Органические флокулянты в технологии очистки природных и промышленных сточных вод, и обработки осадка // Инженерное обеспечение объектов строительства: Обзорная информация / ВНИИТПИ.-М., 2000.- Вып. 2. – 59.
- [4] Гандурина Л.В. Современные способы повышения качества питьевой воды // Инженерное обеспечение объектов строительства: Обзорная информация / ВНИИТПИ.-М., 2000.- Вып. 4. – 59.
- [5] Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Ленинград: Химия, 1987. С. 5-9.
- [6] Салов В.Н., Сусяева М.Ю. Экономические и технологические аспекты синтеза полимерных флокулянтов и инновационные технологии полимеризации // Вода: экология и технология: Тезисы / IY Международный конгресс. - М., 2000.- С.416.
- [7] Бутова С.А., Гнатюк П.П., Кротов А.П., Малий В.А., Маслов А.П. Флокулянты. Свойства. Получение. Применение: Справочное пособие М.: Стройиздат, 1997. - 160 с.
- [8] Қоңырбаев А.Е., Баешов А.Б., Ибрагимова Г.Н. Темір және алюминий электродтары бар электролизерлерін тізбектей жалғап айналымы тоқпен поляризациялау арқылы коагулянтты синтездеу // Известия НАН РК. – 2016. - № 4. – С. 28-35.
- [9] Баешов А.Б., Баешова А.К., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., и др. Способ получения сульфата железа, Инновационный патент РК № 26380 от 13.01.2012. Бюлл. № 11, 2012.
- [10] Баешов Ә.Б., Әбіжанова Д.Ә., Қоңырбаев А.Е., Баешова А.К., М.Ж.Жұрынов. Айналымы тоқпен поляризацияланған темір электродының сульфатты ерітінділерде еру заңдылықтары // ҚР ҰҒА Хабарлары, 2012, №4. 8-12 б.
- [11] Баешов А., Егінбаева А., Баешова А.К. Об образовании соединений железа при поляризации промышленным переменным током железосодержащих отходов в хлоридных растворах // Новости науки Казахстана, 2004, вып.4 (82), с.33.
- [12] Баешов А., Баешова А.К., Мырзабеков Б.Е. Темір кенінің еруіне өндірістік жиіліктегі айналымы тоқтың әсері // Тезисы докладов II-го Международного конгресса студентов и молодых ученых «Мир науки», Алматы, 2008, с. 18.
- [13] Баешов А., Сарбаева Г.Т., Сарбаева Қ.Т., Көмекова Г.О. Темір коагулянттарын электрохимиялық жолмен синтездеу // Вестник КазНТУ, № 4 (80), 2010, с.292
- [14] Баешов А., Жылысбаева А., Нурдиллаева Р. Электрохимиялық әдіспен темір фосфатын алу // НАН РК, серия химии и технологии, 2011, № 5, с.26.
- [15] Баешов А., Әбіжанова Д., Қоңырбаев А., Нурдиллаева Р., Жубаныс М. Айналымы тоқпен поляризацияланған темір электродының сульфатты ерітінділердегі еру заңы // ҰҒА Хабаршысы (Химия және технология сериясы), 2011, № 6, С.14-19.
- [16] Баешов А., Сарбаева М., Сарбаева Г. Үш фазалы айналымы тоқпен поляризацияланған темір электродының азот қышқылы ерітіндісіндегі қасиеті // Известия НАН РК, № 1, 2012, С.59.
- [17] Баешов А., Сарбаева М.Т. Сарбаева Г.Т. Өндірістік үш фазалы айналымы тоқпен поляризацияланған темір электродының тұз қышқылы ерітіндісінде еруі // Промышленность Казахстана, № 6 (81), 2013, с.84.
- [18] Баешов А., Қоңырбаев А., Ибрагимова Г.Н., Мыршынова А.С. Темір және алюминийдің аралас тұздарын электродтарды айналымы тоқпен поляризациялау арқылы алу // Известия НАН РК, 2015, № 5, с.23.
- [19] Баешов А., Сарбаева М.Г. Сарбаева Г.Т. Журинов М.Ж. Темір электродтарын өндірістік үш фазалы айналымы тоқпен поляризациялау арқылы темір сульфатын алу // Известия НАН РК, 2013, № 6, с.24
- [20] Баешов А., Баешова А.К. Егінбаева А. Әбіжанова Д. Қоңырбаев А. Жубаныс М. Айналымы тоқпен поляризацияланған темір электродының сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеті // Материалы II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КазГУ им. академика Е.А. Букетова, Караганда 2012, Т.1, С.51.

REFERENCES

- [1] Bayeshov A. Ecologiya zhane taза su negizderi. Almaty: Daneker, 2003. – 224 p (in Kazakh).
- [2] Veiser U.I., Mins D.M. Visokomolekulyarnie flokulyanti v processah ochistki prirodnih i stochnih vod. M.: Stroiizdat, 1984. – P. 4-5. (in Russ.)

- [3] Gandurina L.V. Organicheskie flokulyanti v tehnologii ochistki prirodnykh i promyshlennnykh stochnykh vod i obrabotki osadki. – M., 2000. – Vip. 2. – 59. (in Russ.)
- [4] Gandurina L.V. Sovremennye sposoby povsheniya kachestva pit'evoy vodi. M., 2000. Vip. 4. – 59 p. (in Russ.)
- [5] Zapolskii A.K., Baran A.A. Koagulyanti i flokulyanti v processah ochistki vodi. Leningrad: Himiya, 1987. P. 5-9. (in Russ.)
- [6] Salov V.N., Susyaeva M.U. Voda: ekologiya i tehnologia: Tezisi. 2000. P. 416. (in Eng.)
- [7] Butova S.A., Gnatuk P.P., Krotov A.P., Malii V.A., Maslov A.P. Flokulyanti. Svoistva. Poluchenie. Primenenie. M.: Stroizdat, 1997. – 160 p. (in Russ.)
- [8] Konurbayev A.E., Bayeshov A.B., Ibragimova G.N. *Izvestiya NAS RK*, 2016. №4. 28-35 p. (in Kazakh).
- [9] Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Abizhanova D.A., Konurbaev A.E. Patent RK №26830. 13.01.2012. Bull. № 11.2012.
- [10] Bayeshov A.B., Abizhanova D.A., Konurbayev A.E., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. *Izvestiya NAS RK*, 2016. - №4. – 28-35 p. (in Kazakh).
- [11] Bayeshov A., Eginbaeva A., Bayeshova A.K. *Novosti nauka Kazahstana*, 2004, vip. 4(82), p. 33. (in Russ.)
- [12] Bayeshov A., Bayeshova A.K., Mirzabekov B.E. *Tezisi dokladov*. 2008. P. 18. (in Kazakh).
- [13] Bayeshov A., Sarbayeva G.T., Sarbaeva K.T., Komekova G.O. *Vestnik KazNTU*, №4(80), 2010, p. 292. (in Kazakh).
- [14] Bayeshov A., Zhilibayeva A., Nurdillayeva R. *Izvestiya NAS RK*, 2011. - №5. 26 p. (in Kazakh).
- [15] Bayeshov A., Abizhanova D., Konurbayev A., Nurdillayeva R., Zhubanis M. *Izvestiya NAS RK*, 2011. №6. 14-19 p. (in Kazakh).
- [16] Bayeshov A., Sarbayeva M., Sarbayeva G. *Izvestiya NAS RK*, 2012 - №1. 59-64 p. (in Kazakh).
- [17] Bayeshov A., Sarbayeva M., Sarbayeva G. *Promishlennost Kazahstana*, 2013. - №6. 84-90 p. (in Kazakh).
- [18] Bayeshov A., Konurbaev A., Ibragimova G.N., Mirishova A.S. *Izvestiya NAS RK*, 2015. №5. 23-27 p. (in Kazakh).
- [19] Bayeshov A., Sarbayeva M., Sarbayeva G., Zhurinov M.Zh. *Izvestiya NAS RK*, 2013 - №6. 24-30 p. (in Kazakh).
- [20] Bayeshov A., Bayeshova A.K., Eginbayeva A., Abizhanova D., Konurbayev A., Zhubanis M. *Konferentsiya tezisi, Karanda*, 2012. T.1. –P. 51-54. (in Kazakh).

А.Б. Бешов, А.С. Кадирбаева, А.К. Бешова

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ БИПОЛЯРНОГО И МОНОПОЛЯРНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследовано электрохимическое растворение биполярного и монополярных железных электродов при поляризации промышленным переменным током в растворе серной кислоты и разработан способ получения железного купороса, применяющегося в качестве коагулянта при очистке сточных вод предприятий промышленности, а также в подготовке питьевой воды. Изучено влияние основных электрохимических параметров: плотности тока, концентрации электролита на процесс образования ионов железа (II). При изменении плотности тока на монополярных и биполярном железном электроде в интервале 50 -300 А/м² величина выхода по току растворения каждого монополярного и биполярного железных электродов понижается от 98% до 50%. Установлено значительное влияние концентрации серной кислоты на выход по току образования ионов железа (II). Рассмотрено влияние концентрации кислоты при интервале 1-6 моль-экв/л на выход по току образования ионов железа (II). При увеличении концентрации серной кислоты значение выхода по току растворения железа проходит через максимум. Производительность процесса растворения железного электрода при этом увеличивается по сравнению с анодным растворением примерно в 3 раза. Раствор после проведения электролиза выпаривают, образующийся светло-зеленый осадок промывают и высушивают. Методами физико-химического анализа полученный осадок идентифицирован как FeSO₄·7H₂O.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 81 – 86

UDC 547.917

A.A. Kudaibergen, K.B. Bazhykova

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty.

e-mail: (aidana.kudaibergentegi@mail.ru)**DETERMINATION OF THE AMINO ACID AND FATTY ACID
COMPOSITION OF THE AERIAL PARTS OF «CICHORIUM L.»**

Abstract. Amino and fatty acid composition was determined of aerial part of *Cichorium L.* by using gas-liquid chromatography.

According to the results of this study, in *Cichorium L.* there were determined 20 amino acids and 8 fatty acids in *Cichorium L.* composition, also favorable conditions for determining the quantitative contents of biologically active substances from plants materials. During the study in a maximum amount there were detected among amino acids glutamate, alanine and aspartat, in small amounts hydroxyproline and ornithine. Among the fatty acids there were found in large amounts of linolenic and olein, and fewer linoli, myristin and palmitolein. On the basis of the amino acids we get proteins which are included in the *Cichorium L.* plants in large quantities, and we have seen that the plant *Cichorium L.* contains medicinal property. The most essential property of the glutamate amino acid is that it affects the normal functioning of the brain. Because glutamate is a neurotransmitter which transmits nerve impulse from one nerve cell to another, it is a chemical substance.

Key words: extract, *Cichorium L.*, amino acids, fatty acids, gas-liquid chromatography, BAS, glutamate, aspartate, alanine, linoleic, olein.

УДК 547.917

А.А Кудайберген, К.Б Бажыкова

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО И ЖИРНОКИСЛОТНОГО
СОСТАВА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЙ «CICHORIUM L.»**

Аннотация. С применением газо-жидкостной хроматографии определена аминокислотный и жирнокислотный состав надземной части растений *Cichorium L.*

По результатам исследований в составе растений *Cichorium L.* были определены 20 аминокислот и 8 жирных кислот, а также оптимальные условия определения количества биологических активных веществ в растениях. В ходе исследования в максимальном количестве были обнаружены из аминокислот глутамат, аспаратат и аланин, а небольших количествах - орнитин и оксипролин. Из жирных кислот найдены в больших количествах линол и олеин, а меньшем количестве - линолен, миристин и пальмитолеин. На основе аминокислот мы получаем белки, в состав которого входит растений *Cichorium L.* в больших количествах, и мы убедились, что в растениях *Cichorium L.* содержится лекарственное свойство. Самым необходимым свойством аминокислот глутамат является то, что он влияет на нормальное функционирование мозга. Поскольку глутамат является нейромедиатором, который передает нервный импульс с одной нервной клетки на другую представляет собой химическое вещество.

Ключевые слова: экстракт, *Cichorium L.*, аминокислоты, жирные кислоты, газо-жидкостная хроматография, БАВ, глутамат, аспаратат, аланин, линол, олеин.

Введение. Цикорий обыкновенный (*Cichorium L.*) известен с давних времен как растение, широко используемое в народной медицине [1].

Растение *Cichorium L.* очень богато биологически активными веществами. В Средней Азии для предохранения детей от солнечного удара их купали в отваре травы цикория, а золу травы, смешанную со сметаной, употребляли для втираний при экземах; для удаления струпуев при нейродермитах пользовались крепким отваром травы [2].

Для улучшения качества населения, обогащения пищевых продуктов биологически ценными веществами, обладающими общеукрепляющим и лечебным действием, актуальной и целесообразной является разработка технологий цикорийсодержащих продуктов питания. Такие продукты вызывают интерес также с точки зрения снижения негативного влияния последствий химизации сельского хозяйства на здоровье населения, поскольку способны обезвреживать вредные и токсические вещества, выводить их из организма человека, повышать сопротивляемость организма внешним факторам, т.е. обладают протекторным действием. Польза цикория в первую очередь обусловлена содержанием в нем большого количества витаминов и минералов. В частности, цикорий богат витаминами группы В, витаминами А, Е, РР и С. Кроме того, растение содержит много калия, магния, железа и кальция. Также цикорий содержит полисахарид инулин, пектиновые вещества, аминокислоты и полезные для организма смолы и органические кислоты [3-4].

Аминокислоты представляют собой структурные химические единицы или «строительные кирпичики», образующие белки. Аминокислоты на 16% состоят из азота, это является основным химическим отличием от двух других важнейших элементов питания - углеводов и жиров. Важность аминокислот для организма определяется той огромной ролью, которую играют белки во всех процессах жизнедеятельности. Любой живой организм от самых крупных животных до крошечного микроба состоит из белков. Разнообразные формы белков принимают участие во всех процессах, происходящих в живых организмах. В теле человека из белков формируются мышцы, связки, сухожилия, все органы и железы, волосы, ногти; белки входят в состав жидкостей и костей. Ферменты и гормоны, катализирующие и регулирующие все процессы в организме, также являются белками [5].

Помимо того, что аминокислоты образуют белки, входящие в состав тканей и органов человеческого организма, некоторые из них выполняют роль нейромедиаторов (нейротрансмиттеров) или являются их предшественниками. Нейромедиаторы - это химические вещества, передающие нервный импульс с одной нервной клетки на другую. Таким образом, некоторые аминокислоты необходимы для нормальной работы головного мозга. Аминокислоты способствуют тому, что витамины и минералы адекватно выполняют свои функции. Некоторые аминокислоты непосредственно снабжают энергией мышечную ткань [6].

Существует около 28 аминокислот. В организме человека многие из них синтезируются в печени. Однако некоторые из них не могут быть синтезированы в организме, поэтому человек обязательно должен получать их с пищей. К таким незаменимым аминокислотам относятся: гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, фенилаланин, треонин, триптофан и валин. Аминокислоты, которые синтезируются в печени, включают аланин, аргинин, аспарагин, аспартовую кислоту, цитруллин, цистеин, гамма - аминокислотную кислоту, глутамовую кислоту, глутамин, глицин, орнитин, пролин, серин, таурин, тирозин [6-7].

Процесс синтеза белков идет в организме постоянно. В случае, когда хоть одна незаменимая аминокислота отсутствует, образование белков приостанавливается. Это может привести к самым различным серьезным проблемам - от нарушения пищеварения до депрессии и замедления роста.

Жирные кислоты существуют в различных формах на различных стадиях циркуляции в крови. Они поглощаются в кишечнике, образуя хиломикроны, но в то же время они существуют в виде липопротеинов очень низкой плотности или липопротеинов низкой плотности после превращений в печени. При выделении из адипоцитов жирные кислоты поступают в свободном виде в кровь [6-7].

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования взяли надземную часть *Cichorium L.* произрастающего в окрестностях (пригороде) города Алматы. Количественное определение аминокислотного состава и жирные кислоты надземной части *Cichorium L.* проводились методом газо-жидкостной хроматографии. Для газохроматографического анализа, который проводили на газовом хроматографе «CARLO-ERBA-420» (Италия).

Условия хроматографирования:

- температура пламенно-ионизационного детектора 300⁰С;
- температура испарителя 250⁰С;
- начальная температура колонки (печи) 110⁰С;
- конечная температура колонки 250⁰С;
- скорость программирования температуры колонки: от 110⁰с до 185⁰С – 60⁰С в мин; от 185⁰ до 250⁰ - 32 в минут. При достижении температуры колонки 250⁰ она должна сохраняться до полного выхода аминокислот.

Для разделения аминокислот использовалась колонка из нержавеющей стали, размером 400 на 3 мм, заполненная полярной смесью из 0,31% карбовакса 20 м, 0,28% силара 5 ср и 0,06% хромосорбе WA-W- 120-140 меш. Жирные кислоты были определены методом газо-жидкостной хроматографии и время анализа – 1 час.

Результаты и их обсуждение. *Определение аминокислотов.* Для этого 1 г вещества гидролизовали в 5мл 6 н. HCL при температуре 105⁰С в ампулах, запаянных под аргоном в течение 24 часов. Полученный гидролизат трижды выпаривали досуха в роторном испарителе при t⁰ +40⁰С и полученный осадок растворяли в 5 мл 5% сульфосалициловой кислоты. После центрифугирования надосадочную жидкость пропускали через колонку с Даукс 50, н-8, 200-400 меш со скоростью 1 капля в секунду. Вначале смола промывалась 1-2 мл деионизированной водой и 2 мл 0,5 н. уксусной кислотой, затем снова деионизированной водой до нейтральной рН. Для элюирования аминокислот через колонку пропускали 3 мл 6н раствора NH₄OH со скоростью 2 капли в секунду. Элюат собирался в круглодонную колбу вместе с деионизированной водой, которую использовали для отмывания колонки до нейтральной рН. Содержимое колбы досуха выпаривали на роторном испарителе под давлением 1 атмосфера и температуре 50-60⁰С.

После добавления в колбу 1 капли свежеприготовленного SnCl₂, 1 капли 2,2-диметоксипропана и 1-2 мл насыщенного HCl пропанола, ее нагревают до 110⁰С, выдерживая эту температуру в течение 20 мин, а затем содержимое колбы вновь выпаривают на роторном испарителе. Следующим этапом было внесение в колбу 1 мл свежеприготовленного ацелирующего реактива (1 объем уксусного ангидрида, 2 объема триэтиламина, 5 объемов ацетона), нагревание при температуре 80⁰С в течение 1,5-2 мин и выпаривание образца до суха, добавление в нее 2 мл этилацетата и 1 мл насыщенного раствора NaCl [8].

Результаты определения приведены в таблице 1 и в рисунке 1.

Таблица 1 – Количественное содержание аминокислотного состава надземной части *Cichorium L.*

Аминокислоты	Количество, мг
Аланин	726
Глицин	275
Лейцин	348
Изолейцин	370
Валин	230
Глютамат	2475
Треонин	152
Пролин	470
Метионин	87
Серин	252
Аспаратат	1220
Цистин	40
Оксипролин	2
Фенилаланин	260
Тирозин	292
Гистидин	214
Орнитин	2
Аргинин	338
Лизин	230
Триптофан	70

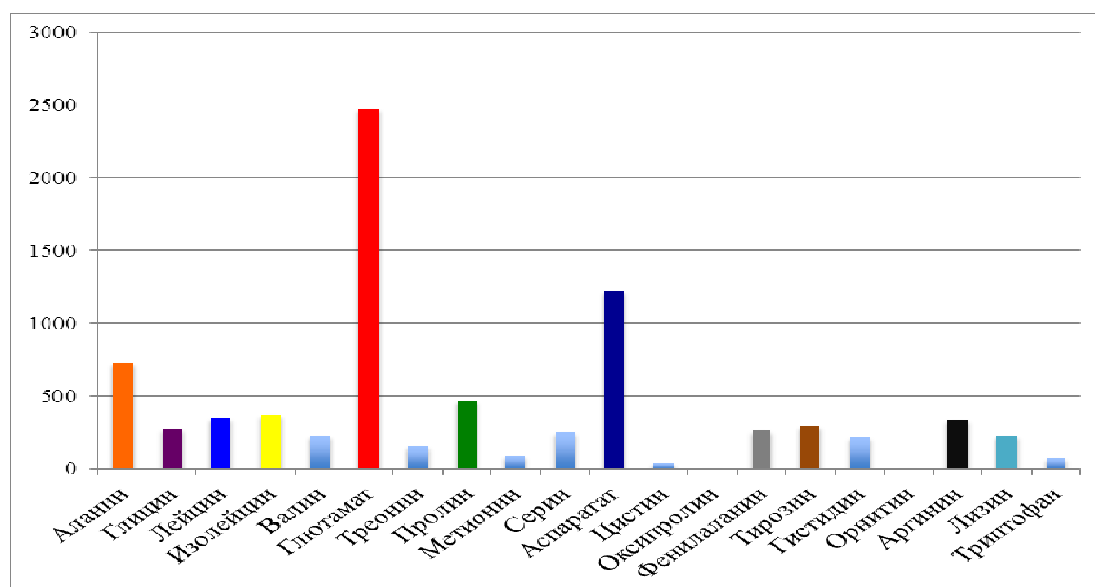


Рисунок 1 – Содержание аминокислотного состава надземной части *Cichorium L.*

Таким образом, в результате количественного определения аминокислотного состава надземной части *Cichorium L.* методом газо-жидкостной хроматографии нами было обнаружено содержание 20 аминокислот. Из них в большем количестве содержатся глютамат, аспаратат и аланин, а в минимальном количестве - орнитин и окситролин.

Определение жирных кислот. 1 объем образца экстрагируют 20-кратным объемом смеси хлороформа и метанола (2:1) в течение 5 минут. Затем содержимое фильтруют через бумажный фильтр до получения чистого экстракта, который выпаривают в круглодонной колбе на роторном испарителе при температуре бани 30-40°С досуха. После этого добавляют в колбу 10 мл метанола и 2-3 капли хлористого ацетила и метилируют при температуре 60-70°С в специальной системе в течение 30 минут. Затем метанол выпаривают на роторном испарителе, а образец экстрагируют из колбочки 5 мл гексана и впрыскивают в газовый хроматограф.

Условия хроматографирования: Температура инжектора – 188°С, Темп. детектора - 230°С, Темп. печи - 188°С, время анализа – 1 час.

Содержимое колонки: полиэтиленгликольдипинат (20%) на целите – 545.

Прибор – «Карло-Эрбо-4200» (США, Италия) [9-10].

Результаты определения приведены в таблице 2 и на рисунке 2.

Таблица 1 – Количественное содержание жирнокислотного состава надземной части *Cichorium L.*

Жирнокислоты	Индекс кислотности	Количество, %
Миристин	C _{14:0}	0,8
Пендакен	C _{15:0}	1,1
Пальмитин	C _{16:0}	8,3
Пальмитолеин	C _{16:1}	0,9
Стеарин	C _{18:0}	2,4
Олеин	C _{18:1}	28,6
Линол	C _{18:2}	57,3
Линолен	C _{18:3}	0,6

По результатам газо-жидкостной хроматографии определены количественное содержание 8 жирнокислот. Из них в большем количестве содержатся линол и олеин кислоты, а меньшем количестве содержатся линолен, миристин и пальмитолеин.

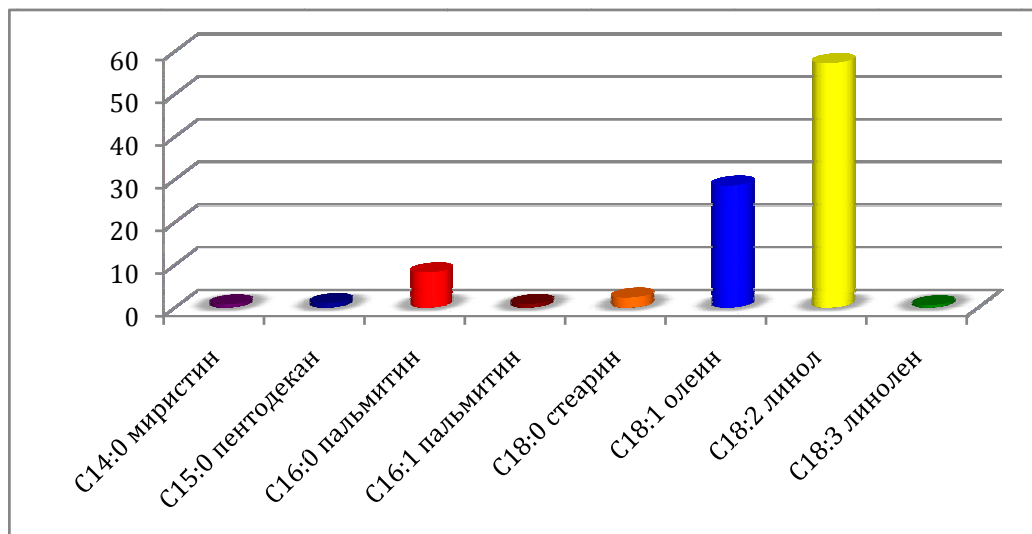


Рисунок 2 – Содержание жирнокислотного состава надземной части *Cichorium L.*

Выводы. В результате исследованных работы были обнаружены 20 аминокислот и 8 жирнокислоты. Таким образом, результаты исследования показывают, что надземная часть растений *Cichorium L.*, как и другие растения, богаты незаменимыми аминокислотами и жирными кислотами, которые входят в состав многих лекарственных препаратов, что свидетельствует о его применении в качестве лекарственных растений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пономарева А.Г., Поверин Д.И. Сбор лекарственных трав для лечения сахарного диабета Лидия // пат. России №2000802 – Заявл. 08.10.1992; опубл. 15.10.1993, Бюл. № 37 – 38.
- [2] Даников Н. Целебный цикорий. – М. // Эксмо, 2012. – 3 с.
- [3] Budich M., Brunner G.J., Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions // Journal of Supercritical Fluids. – 2003. – Vol.25. – №1. – P.45-55.
- [4] Лунин В.В. Физико-химические свойства нанокристаллических гетерогенных катализаторов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т.3. – №2. – С.82-91.
- [5] Введение фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. – Алматы, 2008. – С. 12.
- [6] Туртаева Г.О., Каржаубекова Ж.Ж., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А., Достанова Р.Х. Полифенолы некоторых видов растений семейства Маревых доновая кислота // Матер. межд. науч. конф. «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений». – 2003. – С. 149
- [7] Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш., Чаудри И.М., Абилов Ж.А. Жирные кислоты и фармакологическая активность Климкоптеры // Фарм. бюлл. – 2003. – №11. – С. 37-38
- [8] Adams R. Determination of aminoacids profiles biological samples be gas chromatography. // J. Chromatographie. – 1974. – Vol.95. – №2. – P.188-212.
- [9] Кейтс М. Техника липидологии, 1975, М, - С. 536.
- [10] Горяева М.И., Евдикова Н.А. Справочник по газожидкостной хроматографии, 1977, Алма-Ата, - С. 550.

REFERENCES

- [1] Ponomarev A.G., Poverin D.I. Collection of medicinal herbs for the treatment of diabetes Lydia: US Pat. Russia № 2000802 - stated. 08.10.1992; publ. 15.10.1993, Bull. Number 37 - 38.
- [2] Danikov N. Healing chicory. - M. : Eksmo, 2012. - 3c
- [3] Budich M., Brunner G.J., Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions // Journal of Supercritical Fluids. – 2003. – Vol.25. – №1. – P.45-55.
- [4] Lunin V.V. Physico-chemical properties of nanocrystalline heterogeneous catalysts // Supercritical Fluids: Theory and Practice. - 2008. - Т.3. - №2. - P.82-91.
- [5] Introduction phytochemical studies and identification of biological activity of substances of plant. – Алматы, 2008. – P. 12.
- [6] Turtaeva G.O., Karzhaubekova Zh.Zh., Eskalieva B.K., Burasheva G.Sh., Abilov Zh.A., Dostanova R.Kh. Polyphenols are some species of plants of the family Chenopodiaceae Dons acid // Mater. Int. scientific. Conf. "Chemistry, technology and medical aspects of the natural connections of." - 2003. - P. 149 .

[7] Eskalieva B.K., Burasheva G.Sh., Chaudhry I.M., Abilov Zh.A. Fatty acids and pharmacological activity Climacoptera // Farm. Bull. - 2003. - №11. - P. 37-38

[8] Adams R. Determination of aminoacids profiles biological samples be gas chromatography. // J. Chromatographie. – 1974. – Vol.95. – №2. – P.188-212.

[9] Cates M. Technology lipidology, 1975, M - P. 536.

[10] Goryaeva M.I., Evdikova N.A. Directory of GLC, 1977, Alma-Ata, - P. 550.

ӘОЖ 547.917

А.А. Құдайберген, К.Б. Бажықова

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

**«CICHORIUM L.» ӨСІМДІГІНІҢ ЖЕР ҮСТІ БӨЛІГІНЕН
АМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫ МЕН МАЙ ҚЫШҚЫЛДАРЫН АНЫҚТАУ**

Аннотация. *Cichorium L.* өсімдігінің жер үсті және жер асты бөліктерінен газ-сұйықты хроматография әдісін қолдану арқылы аминқышқылдары мен май қышқылдарының мөлшері анықталды.

Зерттеу жұмысының нәтижелері бойынша *Cichorium L.* өсімдігінің жер үсті бөлігінің құрамы көптеген емдік қасиеттерге ие негізгі 20 аминқышқылы мен C₁₅-C₁₈ тұратын 8 май қышқылдарының мөлшері анықталып, сонымен қатар өсімдіктердегі биологиялық белсенді заттардың мөлшерін анықтаудың тиімді жолдары қарастырылды. Зерттеу барысында амин қышқылының ең көп мөлшерде глютамат, аспаратат және аланин, ал аз мөлшерде орнитин және оксипролин анықталды. Май қышқылын анықтау негізінде линол және олеин көп мөлшерде, линолен, миристин және пальмитолеин аз мөлшерде айқындалды. Амин қышқылдары негізінде ақуыздар өндірілуімен *Cichorium L.* өсімдігінде көп мөлшерде амин қышқылдары кездескендіктен өсімдіктің емдік қасиетінің жоғары екендігіне көз жеткіземіз. Маңыздысы амин қышқылдарының ішінде глютаматтың көп болуы, бас миының қалыпты жұмыс жасауына ықпал келтіреді. Себебі глютамат нейромедиатор болып келеді, ол жүйкелік импульсын бір жасушасынан екіншісіне беріп жіберетін химиялық заттар болып табылады.

Түйін сөздер: экстракт, *Cichorium L.*, амин қышқылы, май қышқылы, газды-сұйықты хроматография, ББЗ, глютамат, аспаратат, аланин, линол, олеин.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 87 – 92

UDC 547.972

**A.B. Kudekova, A.K. Umbetova, N.A. Sultanova,
G.Sh. Buresheva, N.G. Gemejyeva, J.Abilov**

Al-Farabi Kazakh National University,
Kazakhstan, Almaty

LIPOPHILIC COMPONENTS OF THE AERIAL PARTS AND ROOTS OF *HALOGETON GLOMERATUS*

Abstract. The fractional composition of aerial parts and roots of *Halogeton glomeratus* which is represented by water-soluble and insoluble fractions of water was studied. This article for the first time presents data about qualitative and quantitative analysis of lipophilic components of the roots and aerial parts of *Halogeton glomeratus*, determined by gas-liquid chromatography with mass spectrometry (GC-MS). There were identified fifty-four components of the aerial parts of plants and thirty-seven substances in the roots of *Halogeton glomeratus*. Component identification was implemented in analogy with known mass-spectra of the samples and the relative retention times incorporated in computer data bank. Quantitative determination of the composition of the analyzed mixture was accomplished by normalizing peak areas. According to the analysis, as part of the lipophilic fraction of above-ground mass of *Halogeton glomeratus*, the following components are in the greatest number: 2-ethylhexyl phthalate (21.47%), 9,12-octadecadienoic acid (18,00%), γ -sitosterol (18.22%) and in the least amount: methyl ester of palmitic acid (0.06%), retene (0.06%), supraen (0.07%). The following components in the roots of the plants are in the largest amount: 2-ethylhexyl phthalate (23,70%), γ -sitosterol (13.11%); in the least amount - phytol (0.32%), methyl-12-E, E 2 oktadekadien-13 (0.35%), dekosan, hexyl-7 (0.39%).

Key words: *Halogeton glomeratus*; lipophilic composition; mass-spectrometer.

УДК 547.972

**А.Б. Кудекова, А.К. Умбетова, Н.А. Султанова,
Н. Г. Гемеджиева, Г.Ш. Бурашева, Ж. Абилов**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии
и химической технологии, г. Алматы, Казахстан

ЛИПОФИЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НАДЗЕМНОЙ МАССЫ И КОРНЕЙ ГАЛОГЕТОНА СКУЧЕННОГО

Аннотация. Изучен фракционный состав надземной массы и корней *Галогетона скученного*, который представлен водорастворимыми и нерастворимыми в воде фракциями. В статье впервые приведены данные качественного и количественного анализа липофильных компонентов надземной массы и корней *Галогетона скученного*, определены методом газожидкостной хроматографией с масс-спектрометрией (GC-MS). В надземной массе растения определено сорок девять компонента, а в корнях *Галогетона скученного* - тридцать четыре вещества. Идентификация компонентов осуществлена по аналогии с известными масс-спектрами образцов, заложенных в банк данных компьютера и относительным временам удерживания. Количественное определение состава анализируемой смеси осуществлено методом нормализации по площадям пиков. По данным анализа, в составе липофильной фракции надземной массе *Галогетона скученного*, в наибольшем количестве следующие компоненты: 2-этилгексил фталат (21,47%), 9,12-октадекадиновая кислота (18,00%), γ -ситостерол (18,22%), в наименьшем количестве метиловый эфир гексадекановой кислоты

(0,06%), ретен (0,06%), супраен (0,07%). В корнях растения в наибольшем количестве следующие компоненты: 2-этилгексил фталат (23,70%), γ ситостерол (13,11%), в наименьшем количестве - фитол (0,32%), 12-метил-Е, Е-2, 13-октадекадиен (0,35%), декосан, 7-гексил (0,39%)

Ключевые слова: Галогетон скученный, липофильный состав, масс-спектрометрия.

Семейство Маревые (*Chenopodiaceae*) во всем мире насчитывает около 1500 видов. Многолетние и однолетние травы, полукустарники, иногда кустарники и небольшие деревья. Виды семейства распространены, главным образом, на засоленных почвах, в сухих степях и пустынях. Многие являются сорными растениями [1-4].

Из казахстанских видов растений семейства маревые выделены и идентифицированы флавоноиды, алкалоиды, кумарины, сапонины, терпеноиды, лигнаны [5-14].

В данной работе представлены результаты качественного и количественного состава липофильных компонентов надземной части и корней *Галогетона скученного* с использованием газожидкостной хроматографии.

Экспериментальная часть

Сырье Галогетона скученного собрано в августе месяце в Восточно – Казахстанской области. Измельченное воздушно – сухое сырье экстрагировали гексаном (1:2) при температуре 20-24 0С в течение 72 часов (метод экстракции). Полученный экстракт концентрировали в мягких условиях с использованием ротационного испарителя и температуры водяной бани 40-450С. В результате получен концентрат с массой 0,49 г.

Газовый хроматограф (Perkin – Elemer Auto system XL – Turbo - mass) с масс спектром (метод электронного удара); газа – носителя – гелия (99,999%); температурный градиент от 60⁰С до 310⁰С в течение 5 минут; капиллярная колонка РЕ – 5 с адсорбентом силикагель 30 м (диаметр 2,5 мм; 0,25 мкм); объем инжектора – 1,0 мкл; деление потока 1:60.

Идентификация веществ осуществлялась автоматически по аналогии с известными масс-спектрами образцов, заложенных в банк данных компьютера прибора (в соответствии данным NIST Wiley librarydate). Учитывались образца, которые имели степень достоверности не ниже 90% аналогии [15].

Результаты и обсуждение

В результате проведенного исследования установлено в надземной части растения 49 компонента, а в корнях - 34 веществ. Данные представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав надземной части *Галогетона скученного*, %

Соединение	Время мин	Молекулярная формула	Молекулярная масса	Содержание, надземная часть, %
Тетрадекановая кислота (1)	16.584	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.13
6,10,14-триметилвый эфир 2-пентадекановой кислоты (2)	18.211	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.10
Пентадекановая кислота (3)	18.628	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	0.19
Метилвый эфир гексадекановой кислоты (4)	19.805	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	0.06
Пальмитолеиновая кислота (5)	20.298	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	0.11
Дибутилфталат (6)	20.565	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.54
Октадекановая кислота (7)	21.143	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	7.47
Метилвый эфир 9,5-октадекановой кислоты (8)	22.995	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	0.09
Эстра-1,3,5 (10) – триен-диол-17-ол, 3-метокси-(17 β) (9)	23.091	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	286	0.12
9,12-октадекадиновая кислота (10)	24.494	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	6,29
9,12-октадекадиновая кислота (10)	24.494	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	18.00
Докозан (11)	24.879	C ₂₂ H ₄₆	310	0.15
Ретен (12)	25.221	C ₁₈ H ₁₈	234	0.06
Трикозан (13)	26.570	C ₂₃ H ₄₈	324	0.15
Метилдегидроабиеат (14)	27.362	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314	0.15
4,8,12,16-тетраметилгептадекан (15)	27.490	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324	0.11

Окончание таблицы 1				
Соединение	Время мин	Молекулярная формула	Молекулярная масса	Содержание, надземная часть, %
Тетракосан (16)	28.208	C ₂₄ H ₅₀	338	0.18
3-(4-метокси-фенил)-акриловая кислота (17)	28.689	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	162	0.65
Трикозан (13)	29.781	C ₂₃ H ₄₈	324	0.35
(2-этилгексил) фталат (18)	30.755	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	21.47
Циклооктасилоксан, гексадекаметил (19)	30.894	C ₁₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈	368	0.12
Гексакозан (20)	31.301	C ₂₆ H ₅₄	366	0.29
Гептакозан (21)	32.756	C ₂₇ H ₅₆	380	0.34
2,5-дигидрокси бензойная кислота (22)	32.960	C ₇ H ₆ O ₄	154	0.12
Октакозан (23)	34.148	C ₂₈ H ₅₈	394	0.20
Супраен (24)	34.576	C ₃₀ H ₅₀	410	0.07
1,1,1,5,7,7,7-гептаметил-3,3-бис(триметилсилокси) (25)	34.908	C ₁₃ H ₄₀ O ₅ Si ₆	276	0.19
Гептакозан (21)	35.529	C ₂₆ H ₅₄	366	0.38
Гексадекаметилцикло-октацилоксан (26)	36.727	C ₁₆ H ₄₈ O ₈	368	0.17
Трикосан (13)	36.824	C ₂₃ H ₄₈	324	0.11
Октакосанал (27)	37.370	C ₂₈ H ₅₆ O	408	0.18
Тосилатстигмастерил (28)	37.851	C ₃₆ H ₅₄ O ₃ S ₃	570	0.13
Трикозан (13)	38.130	C ₂₃ H ₄₈	324	0.36
9-гексакосен (29)	38.204	C ₂₆ H ₅₂	364	0.25
Циклооктасилоксан, гексадекаметил (30)	38.461	C ₁₆ H ₄₈ O ₈	368	0.23
Витамин Е (31)	38.643	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	0.43
1,3,4-оксадиазол-2-амин (32)	38.740	C ₈ H ₆ N ₃ O	99	0.24
Кампестерол (33)	39.853	C ₂₈ H ₄₈ O	400	0.93
Холестанол (34)	39.970	C ₂₇ H ₄₈ O	388	0.79
Циклононаилоксан, октадекаметил (35)	40.131	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	414	0.19
Стигмастерол (36)	40.367	C ₂₈ H ₄₈ O	400	6.33
17-(1,5-диметилгексил)-10,13-диметил-2 (37)	40.463	C ₂₇ H ₄₄ O ₂	414	1.36
Нонадекан (38)	40.709	C ₁₉ H ₄₀	268	0.14
1-гексакосен (39)	40.827	C ₂₆ H ₅₂	364	0.41
γ-ситостерол (40)	41.276	C ₂₉ H ₅₀ O	414	18.22
Стигмастанол (41)	41.405	C ₂₉ H ₅₂ O	416	7.97
Циклооктасилоксан, гексадекаметил (42)	41.790	C ₁₆ H ₄₈ O ₈	368	0.58
4,22-стигмастадиен-3-он (43)	42.111	C ₂₉ H ₄₆ O	410	0.34
Ланостерол (44)	42.218	C ₃₀ H ₅₀ O	426	0.28
Стигмаст-4-ен-3-он (45)	43.042	C ₂₉ H ₄₈ O	412	1.11
Стигмастан-3,5-диен (46)	43.449	C ₂₉ H ₄₈	396	0.10
Циклооктасилоксан, гексадекаметил (47)	43.877	C ₁₆ H ₄₈ O ₈	368	0.12
1-додекандиола (48)	44.669	C ₁₂ H ₂₆ S	170	0.28
Стигмаста-3,6-диола,(5 «α» (49)	45.889	C ₂₉ H ₄₈ O ₂	428	0.67

В исследуемых органах исследуемого растения характерно накопление стеринов, их число варьируется в надземной массе и в корнях от 7 до 11 веществ, а количественное содержание - в интервале от (0,10%) до (18,22%) (таблица 1 и 2).

Вещества 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 17, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 35, 37, 38, 39, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 идентифицированы в надземной массе растения, а вещества 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 - в корнях растения.

По данным анализа гексанового извлечения надземной массы и корней Галогетона скученного обнаружены жирные кислоты, из которых в наибольшем количестве в надземной массе вещество 10 – (9,12- октадекадиновая кислота – 18,00%), а в корнях наибольшим количестве также вещество 10 – (9,12- октадекадиновая кислота – 4,25%)

Специфическими компонентами липофильных извлечение надземной массы и корней Галогетона скученного является витамин Е.

Таблица 2 – Химический состав хлороформного экстракта
(метод экстракции) корней *Галогетона скученного*, %

Соединение	Время мин	Молекулярная формула	Молекулярная масса	Содержание, %
2-пентадеканон, 6,10,14-триметил (50)	18.211	C ₁₈ H ₃₆ O	268	0.48
Дибутилфталат (6)	20.533	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	0.81
н-гексадекановой кислоты (51)	20.608	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1.01
Фитол (52)	23.359	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.32
9,12-октадекадиновая кислота (10)	23.937	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	4.25
Этиловый эфир линоленовой кислоты (53)	24.183	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	0.47
7,10,13-Нexadecatrienoic acid (54)	24.301	<u>C₁₆H₂₆O₂</u>	250	0.61
Трикосан (13)	26.549	C ₂₃ H ₄₈	324	1.72
12-метил-Е,Е-2,13-октадекадиен (55)	27.437	C ₁₉ H ₃₆ O	280	0.35
Тетракосан (16)	28.165	C ₂₄ H ₅₀	338	0.51
Трикосан (13)	29.760	C ₂₃ H ₄₈	324	2.76
(2-этилгексил)фталат (18)	30.595	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	23.70
Гексакосан (20)	31.258	C ₂₆ H ₅₄	366	0.52
Гептакозан (21)	32.735	C ₂₇ H ₅₆	380	2.89
Декосан, 7-гексил (56)	34.127	C ₂₈ H ₅₈	310	0.39
Трикосан (13)	35.529	C ₂₃ H ₄₈	324	4.36
3-метилнонакосан (57)	36.471	C ₃₀ H ₆₂	422	0.54
Эйкозан (58)	36.813	C ₂₀ H ₄₂	282	0.46
1-гексакосен (59)	36.984	C ₂₆ H ₅₂	364	0.51
Триаконтанол (60)	37.348	<u>C₃₀H₆₀O</u>	436	0.80
Гептакозан (21)	37.627	C ₂₇ H ₅₆	380	1.17
Гептакозан (21)	38.140	C ₂₇ H ₅₆	380	6.32
Витамин Е (31)	38.622	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	2.26
α-токоферол (61)	38.718	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	1.05
9-гексакосен (29)	39.542	C ₂₆ H ₅₂	400	1.00
Кампестерол (33)	39.789	<u>C₂₈H₄₈O</u>	400	1.54
Триаконтанол (62)	39.917	<u>C₃₀H₆₀O</u>	436	1.18
Стигмастерол (36)	40.238	C ₂₉ H ₄₈ O	412	8.56
5,6-дигидростигмастерол, ацетат (63)	40.356	C ₃₁ H ₅₂ O ₂	456	1.97
Октакосанал (27)	40.570	C ₂₈ H ₅₈	394	0.83
13-метил-Z-14-нонакозан (64)	40.688	C ₃₀ H ₆₀	420	1.47
γ-ситостерол (40)	41.020	C ₂₉ H ₅₀ O	414	13.11
Стигмастанол (41)	41.159	C ₂₉ H ₅₂ O	416	8.86
Октадекан, 1- (этилокси) (65)	42.133	C ₂₀ H ₄₀ O	296	0.65
Миртенол оксид, бутил эстер (66)	42.732	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222	0.60
Тестостерон ципионат (67)	42.914	C ₂₇ H ₄₀ O ₃	412	1.06
Гексадециловый эфир бензойной кислоты (68)	46.639	C ₂₃ H ₃₈ O ₂	290	0.91

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.А. Комарова, Флора СССР, Москва, **1936**, т.6, 169-170 с.
- [2] Соколов Л.Д. Растительные ресурсы СССР. Л.: Наука. **1986**. 100-105с.
- [3] В.И. Павлова. Флора Казахстана, Алма-Ата: АН КазССР, **1963**, т. 6, 176-188 с.
- [4] М.И. Горяев, Эфирные масла флоры СССР, Л.: Наука, **1985**. 460 с.
- [5] Бурашева Г. Ш., автореферат, Химическое исследование некоторых галофитов Казахстана, разработка фитопрепаратов и создание лекарственных средств на их основе, Алматы, **2003**, 52 с.
- [6] Бурашева Г.Ш. Ескалиева Б.К. Углеводно – белковый комплекс шрота Климкоптера туполистой (*Climacoptera obtusifolia*), Вестник КазНУ, серия химическая, **2013**, №1, 103 - 109 с.
- [7] Б.К. Ескалиева, Бурашева Г.Ш. Флавоноиды из *Climacoptera subcrassa*, Химия природных соединений, **2012**, №6, 948 - 949 с.
- [8] Литвиненко Ю.А. Сравнительный анализ минерального состава солянокосника прикаспийского (*Halostachys caspica*) семейства Маревые (*Chenopodiaceae*), Известия Научно-технического общества «КАХАК» **2014** 44- том, №1, 23 - 25 с.
- [9] Каржаубекова Ж. Ж., автореферат, Химическое исследование казахстанских видов растений рода поташник (*Kalidium*), Алматы, **2007**, 23 с.
- [10] J. Jenis, G.B. Bazhikova, M.A. Dusebaeva, Zh.A. Abilov, H. Aisa, The constituentsofvolatileoils from *Thym usaltaicus*, International Journal of Biologyand Chemistry 7, №2, 74 (**2014**)
- [11] Б.К. Ескалиева, Г.Ш. Бурашева, Flavonoidis from *Climacoptera subcrassa*, Chemistry of Natural compounds, **2013** 48- том, №6, 1076 - 1077 стр., 2 - стр.
- [12] Бурашева Г.Ш., Абилов Ж., Фитохимическое исследование некоторых видов растений рода Климкоптера (*Climacoptera*), Известия химико-технического общества "Кахак" **2011** 33- том, №3, 61 - 64 стр., 4 - стр.
- [13] А.Ф. Мифтахова, автореферат, Фитохимическое изучение растений некоторых видов семейства маревых, Алматы, **2002**
- [14] R.A. Abdel-Hamid, Zh.A. Abilov, N.A. Sultanova, A.K.Umbetova, Investigation of the essential oil constituents of *camphorosma lessingii*, Алматы: НАН РК, **2014**, с.38-44.
- [15] Н.А. Султанова, Липофильные компоненты Камфоросмы марсельской, под.ред. Весник КазНУ, Алматы, **2010**, 113-117

REFERENCES

- [1] В.А. Komarova, *Flora SSSR*, **1936**, T6, 169-170 s. (in Russ)
- [2] Socolov L.D. Rastitelnye resursi SSSR L.: Nauka, **1986**, 100-105s. (in Russ)
- [3] V.I. Pavlova, *Flora Kazahstana*, Alma-Ata: AN KazSSR, **1963**, T.6, 176 - 188s. (in Russ)
- [4] M.I. Goryaev, Efirnie masla flori SSSR, L.: Nauka, **1985**, 460 s. (in Russ)
- [5] Burasheva G.Sh., avtoreferat, *Himicheskoe issleovanie nekotoryh golofitof Kazakstana, razrabotka fitopreparatov i sozdanie lekarstvennyh credstv na ih osnove*, Almaty, **2003**, 52s (in Russ)
- [6] Burasheva G.Sh., Eskalieva B.K., *Uglebodi - belkovyi kompleks shrota Klimacoptera tupolistoi (Climacoptera obtusifolia)*, Vestnik KazNU, Seriya himicheskaya, **2013**, №1, 103-109 s. (in Russ)
- [7] Eskalieva B.K., Burasheva G.Sh., Flavonoidy iz *Climacoptera subcrassa*, *Himisheskaya prirodnih soedineniy*, **2012**, №6, 948 - 949 s. (in Russ)
- [8] Litvinenko Yu.A. *Sravnitelnyi analiz mineralnogo sostava solyanokolosnika prikaspiskogo (Halostachys caspica) semeistva Marevye (Chenopodiaceae)*, Izvestiya Nauchno-tehnicheskogo obshestva «КАНАК», **2014**, T44, №1, 23-25 s. (in Russ)
- [9] Karjaubekova J.J., aftoreferat, *Himisheskoe issledovanie Kazakhstanskih vidov rastenii roda potashnik (Kalidium)*, Almaty, **2007**, 23 s. (in Russ)
- [10] J. Jenis, G.B. Bazhikova, M.A. Dusebaeva, Zh.A. Abilov, H. Aisa, *The constituentsofvolatileoils from Thym usaltaicus*, International Journal of Biologyand Chemistry 7, №2, 74 (**2014**) (in Russ)
- [11] B.K. Eskalieva., G.Sh. Burasheva, *Flavonoidis from Climacoptera subcrassa*, Chemistry of Natural compounds, **2013**, T 48, №6, 1076 - 1077 s. (in Russ)
- [12] G.Sh. Burasheva, J. Abilov, *Fotohimicheskoe issledovanie nekotoryh vidov rasteniy roda Klimacoptera (Climacoptera)*, Izvestiya himicheskogo obshestva «КАНАК», **2011**, T 3, 61-64 s. (in Russ)
- [13] A.F. Miftahova, aftoreferat, *Fitohimicheskoe izuchenie rasteniy nekotoryh vidov semeistva marevyh*, A.: **2002**. (in Russ)
- [14] R.A. Abdel-Hamid, Zh.A. Abilov, N.A. Sultanova, A.K.Umbetova, *Investigation of the essential oil constituents of camphorosma lessingii*, A: NAN RK, **2014**, 38-44 s. (in Russ)

[15] N.A. Sultanova, *Lipofilnye komponenty Kamforosmy marselskoy*, pod.red. Vesnik KazNU, Almaty, **2010**, 113-117. (in Russ)

**А.Б. Кудекова, А.К. Умбетова, Н.А. Султанова,
Н. Г. Гемеджиева, Г.Ш. Бурашева, Ж. Абилов**

әл-Фараби, атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Қазақстан. Алматы қ.

БҰЙРА СОРАҢҚЫНЫҢ ЖЕРҮСТІ БӨЛІГІ МЕН ТАМЫРЫНЫҢ ЛИПОФИЛЬДІ ҚҰРАМДАРЫ

Аннотация. Суда еритін және ерімейтін фракциялар ретінде берілген. *Бұйра сораңқы* жерүсті бөлігі мен тамырының фракциялық құрамы зерттелді. Мақалада біріншіден масс-спектрометриялық газды сұйықты хроматографиямен анықталған *Бұйра сораңқы* жерүсті бөлігі мен тамырының липофильді құрамдастарының сапалық және сандық анализдері көрсетілген. Өсімдіктің жерүсті бөлігінде қырық тоғыз құрамдас, ал тамырында отыз төрт заттар анықталды. Құрамдастардың идентификациясы аналогия бойынша салыстырмалы уақытта ұсталған және компьютер мұрағатында салынған белгілі масс-спектрмен жүзеге асырылды. Талданған қоспаның сандық құрамын анықтау аудан аймақтары нормализациясы әдісімен жасалды. Талдау нәтижесі бойынша *Бұйра сораңқы* жерүсті бөлігінің липофильді фракциясында ең көп мөлшерде келесі компоненттер: 2-этилгексилфталат (21,47%), 9,12-октадекадинді қышқылы (18,00%), γ -ситостирол (18,22%), ең аз мөлшерде гексадекан қышқылының метил эфирі (0,06%), ретен (0,06%), супраен (0,07%) кездеседі. Өсімдік тамырында ең көп мөлшерде келесі компоненттер: 2-этилгексил фталат (23,70%), γ -ситостерол (13,11%), ең аз мөлшерде фитол (0,32%), 12-метил-Е,Е-2,13-октадекадиен (0,35%), декосан, 7-гексил (0,39%) кездеседі.

Түйі сөздер: *Бұйра сораңқы*, липофильді құрам, масс-спектрометр.

Сведения об авторах:

Кудекова Айбота Болаткановна – Магистрант 2 курса КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, микр. Калкаман-3, ул. Репинский 172д., тел: 87078338002, e-mail: aibo_85@mail.ru;

Умбетова Алмагуль Кендебаевна – Кандидат химических наук КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы ул. Туркебаева д.42 кв.53, тел:8 777 805 1276, e-mail: alma_0875@mail.ru;

Султанова Нургуль Адайбаевна – Доктор химических наук. Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, тел: 8 777 275 12 73, e-mail: nureu@mail.ru;

Гемеджиева Надежда Геннадьевна – Доктор биологических наук. РГП «Институт ботаники и фитоинтродукции» КН МОН РК, г.Алматы, мкр. Таугуль д.4 кв.42, тел. 3947287, e-mail: ngmed58@mail.ru;

Бурашева Гаухар Шахмановна – Профессор, доктор химических наук КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, ул. Тимирязева д.71 кв.23, тел: 8 777 245 4751, e-mail: gauharbur@mail.ru;

Абилов Жарылкасын – Профессор, доктор химических наук КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы микр. Таугуль 1 д.52 кв.33, тел: 8 701 710 6389, 8 705 222 12 33, e-mail: abilov51@mail.ru

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 93 – 98

UDC 665.753.4

S.S. Kozhabekov, G.K. KussainovaJSC "Kazakh-British Technical University", Almaty
E-mail: skozhabekov.49@mail.ru**THE PHYSICOCHEMICAL AND LOW TEMPERATURE
PROPERTIES OF SUMMER DIESEL FUELS**

Abstract. The production of diesel fuel used by tens of parameters and characteristics of oil products. Particular attention is given to n-paraffins, namely - the summer diesel fuel is different from most of the winter concentration of so-called long-chain paraffin molecules which are already beginning to crystallize at positive temperatures. It is known that domestic fuel is made from paraffin oils. The distribution of n-paraffins in the diesel fuel affects both physical and chemical, and the low temperature properties of the fuel.

The aim is to determine the physico-chemical and low temperature properties of diesel fuel. The samples of diesel fuel are taken from refineries of the Republic of Kazakhstan.

Such properties as density, viscosity, cloud point and pour point were studied. The results showed that the fuels from different refineries are markedly different properties. Using the data of the chromatographic analysis there have introduced coefficients showing the distribution of low-melting and high-melting n-paraffins relative to medium melting paraffins.

Keywords: diesel fuel, n-paraffin, low temperature properties, pour point, chromatographic analysis.

С.С. Кожабеков, Г.К. Куסיнова

АО "Казахстанско-Британский технический университет", г. Алматы

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МАРКИ "Л"**

Аннотация. В производстве дизельного топлива используются десятки параметров и характеристик этого продукта нефтепереработки. Особое внимание уделяется n-парафинам, а именно – летнее дизельное топливо отличается от зимнего большей концентрацией так называемых длинноцепочных молекул парафинов, которые начинают кристаллизоваться уже при положительных температурах. Известно, что отечественное топливо производится из парафинистых нефтей. Распределение n-парафинов в дизельных топливах оказывает влияние как на физико-химические, так и на низкотемпературные свойства топлива.

Целью работы является определение физико-химических и низкотемпературных свойств летних дизельных топлив. В качестве образцов дизельных топлив взяли топлива с НПЗ Республики Казахстан.

Изучены такие свойства, как: плотность, вязкость, температура помутнения и застывания. Результаты показали, что топлива разных НПЗ заметно отличаются свойствами. Используя данные хроматографического анализа, ввели коэффициенты, показывающие распределение низкоплавких и высокоплавких n-парафинов относительно среднеплавких. Отношение этих коэффициентов показывает влияние n-парафинов на низкотемпературные свойства дизельных топлив.

Ключевые слова: дизельное топливо, n-парафин, низкотемпературные свойства, температура застывания, хроматографический анализ.

Дизельные двигатели приобрели широкое применение благодаря тому, что в силу особенностей рабочего процесса они на 25-30% экономичнее бензиновых двигателей [1]. Эксплуатационные требования к дизельным топливам (ДТ):

- бесперебойная подача топлива в систему питания двигателя;
- обеспечение хорошего смесеобразования;
- отсутствие коррозии и коррозионных износов;
- минимальное образование отложений в выпускном тракте, камере сгорания, на игле и распылителе форсунки;
- сохранение качества при хранении и транспортировке. Наиболее важными эксплуатационными свойствами дизельного топлива являются его испаряемость, воспламеняемость и низкотемпературные свойства.

Испаряемость топлива определяется фракционным составом. При облегчении топлива ухудшается пуск дизелей, так как легкие фракции имеют худшую по сравнению с тяжелыми фракциями самовоспламеняемость.

Воспламеняемость ДТ характеризует его способность к самовоспламенению в камере сгорания.

При низких температурах высокоплавкие углеводороды, прежде всего нормальные парафины, кристаллизуются. По мере понижения температуры дизельное топливо проходит через три стадии; вначале мутнеет, затем достигает так называемого предела фильтруемости и, наконец, застывает. Связано это с тем, что сначала в топливе появляются разрозненные кристаллы, которые оседают на фильтрах и ухудшают подачу топлива. При дальнейшем охлаждении теряется подвижность нефтепродуктов вследствие образования из кристаллизующихся углеводородов каркаса [3-5].

Показатели, характеризующие начало кристаллизации углеводородов в топливе и потерю их подвижности, стандартизованы.

Температурой помутнения называют температуру, при которой топливо теряет прозрачность в результате выпадения кристаллов углеводородов и льда.

Температурой застывания называют температуру, при которой ДТ теряет подвижность, что определяют в стандартном приборе, наклоненно под углом 45° к горизонтали, в течение 1 мин.

Низкотемпературные свойства ДТ могут быть улучшены путем добавления присадок-депрессаторов.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния синтезированных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельного топлива летнего нами были отобраны представительные пробы дизельного топлива с ТОО "Атырауский нефтеперерабатывающий завод", ТОО "Павлодарский нефтехимический завод" (ПНХЗ) и ТОО "ПетроКазахстан Ойл Продактс" (ПКОП).

Изучены физико-химические и низкотемпературные свойства летних дизельных топлив (ДТ). Некоторые физико-химические показатели ДТ, предусмотренные ГОСТ и ТУ, представлены в таблице 1. Здесь же представлены данные по таким низкотемпературным свойствам нефтепродуктов, как температура застывания и температура помутнения.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики дизельных топлив.

Наименование показателей	По ГОСТ 305 для ДТ марки "Л"	Значения показателей для образцов ДТ		
		ДТ АНПЗ	ДТ ПНХЗ	ДТ ПКОП
Температура помутнения, °С	-5	-2	-7	0
Температура застывания, °С	-10	-9	-12	-6
Плотность при 20°С, кг/см ³	≤860	810	835	808
Вязкость при 20°С, мм ² /с	3,0-6,0	3,49	4,03	3,93

Распределение n-алканов в ДТ определяли на хроматографе SIMDIS «Perkin Elmer» USA. На рисунках 1-3 приводятся данные хроматографического анализа.

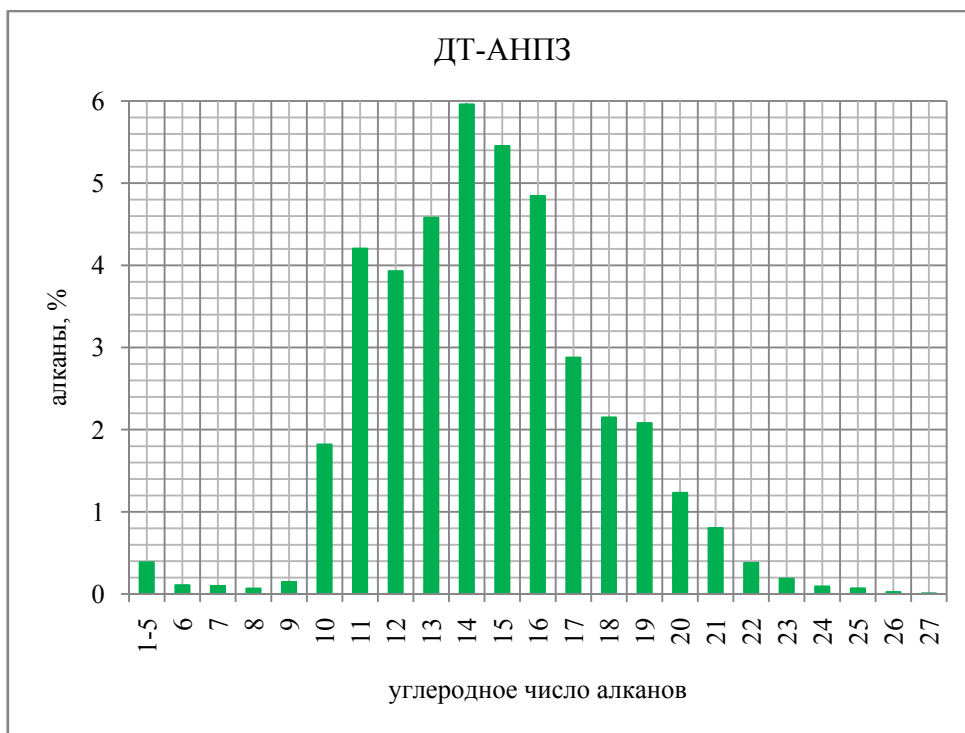


Рисунок 1 – Распределение алканов в ДТ –АНПЗ

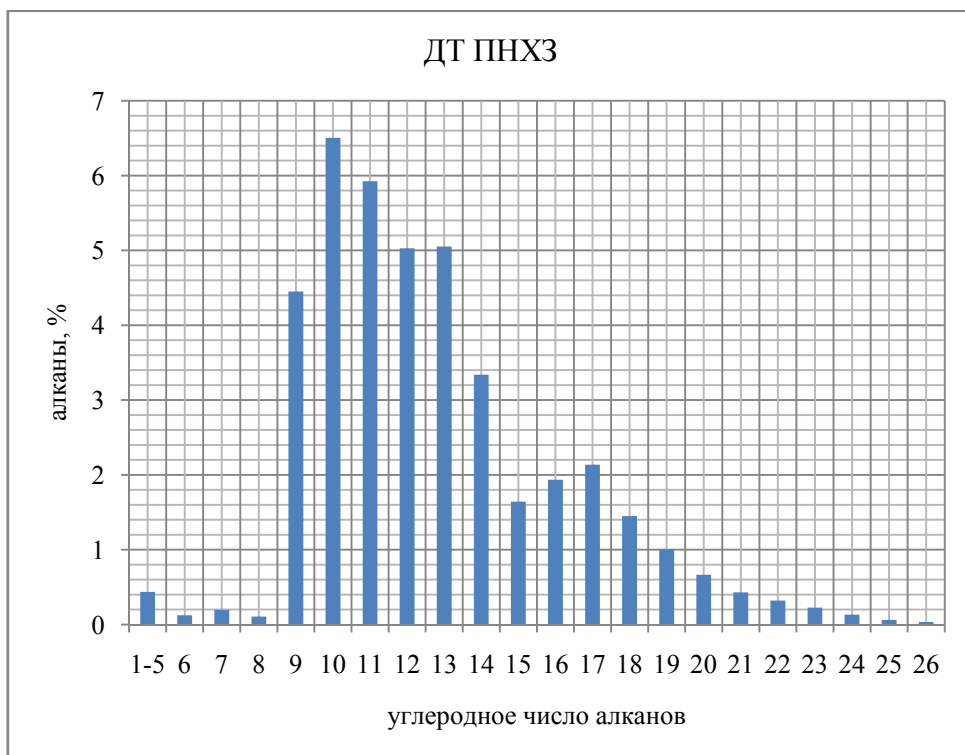


Рисунок 2 – Распределение алканов в ДТ -ПНХЗ



Рисунок 3 – Распределение алканов в ДТ -ПКООП

Из рисунков видно, что представленные образцы ДТ имеют различное распределение н-парафинов, что отражается на их низкотемпературных свойствах. При этом надо отметить, что ДТ ПКООП содержит большее количество твердоплавких парафинов, и это отражается на исходных данных по температуре застывания ДТ, которое гораздо выше, чем у ДТ ПНХЗ и АНПЗ.

В таблице 2 приводятся данные хроматографического анализа по распределению сумм относительно низкоплавких C_{6-17} , среднеплавких (базовых) C_{18-21} и высокоплавких $C_{22 и >}$ н-парафинов.

Введены коэффициенты k_1 и k_2 , учитывающие соответственно распределение в ДТ низкоплавких C_{6-17} и высокоплавких $C_{22 и >}$ н-парафинов относительно базовых C_{18-21} , и позволяющие наряду с суммарным содержанием н-парафинов $C_{н-П}$ оценить влияние н-парафинов на низкотемпературные свойства ДТ. Установлена взаимосвязь между температурой застывания ДТ и комплексной величиной $[K/C_{н-П}]$: с ростом величины $[K/C_{н-П}]$ температура застывания топлива понижается [6].

Таблица 2 - Дополнительные показатели физико-химических свойств ДТ.

Образцы ДТ	t_3 ДТ, °С	$\sum C_{н-П}^*$, % масс	Суммарное содержание н-алканов, % масс.			$k_1 = \frac{\sum C_{6-17}}{\sum C_{18-21}}$	$k_2 = \frac{\sum C_{22 и >}}{\sum C_{18-21}}$	$K = k_1/k_2$	$K/C_{н-П}$
			C_{6-17}	C_{18-21}	$C_{22 и >}$				
ПНХЗ	-12	40,76	89,4	8,7	1,9	10,28	0,22	46,7	1,15
АНПЗ	-9	30,6	78	19	3	4,1	0,16	25,6	0,84
ПКООП	-6	51,83	85,8	12	2,2	7,1	0,18	39,4	0,76

По данным таблицы 1 и 2 можно отметить, что наиболее высокую температуру помутнения имеют дизельные топлива с самыми низкими значениями комплексной величины $[K/C_{н-П}]$. В нашем случае значения комплексной величины увеличиваются в таком порядке ДТ ПКООП < ДТ АНПЗ < ДТ ПНХЗ.

Выводы

По данным таблиц 1-2 и рисунков 1-3 можно сделать вывод, что низкотемпературные показатели ДТ определяются содержанием в них н-парафиновых углеводородов: с увеличением общего содержания н-парафиновых углеводородов в ДТ, увеличением доли н-парафиновых

углеводородов с C_{22} и $>$ относительно n -парафинов с C_{16-21} низкотемпературные свойства дизельных топлив ухудшаются.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним, М.: Техника, 2002, 64 с.
- [2] Тертерян Р. А., Башкатова С. Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987, 67 с.
- [3] Кондрашев Д.О., Фоломеева А.Г., Кондрашева Н.К. Исследование влияния депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив, Башкирский химический журнал, 2002, Том 9, № 4, с. 42-44.
- [4] С.Г. Агаев, А.М. Глазунов, С.В. Гультияев, Н.С. Яковлев. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: Монография, Тюмень: ТюмГНГУ, 2009, 145 с.
- [5] Данилов А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006–2010 гг., Химия и технология топлив и масел, 2011, № 6, с. 41-51.
- [6] Гультияев С.В., Глазунов А.М., Дрогалев В.В., Агаев С.Г. Физико-химические и низкотемпературные свойства дизельного топлива западной сиббири, Успехи современного естествознания, 2005, № 7, с. 52-53.
- [7] Кемалов, Р.А. Улучшение низкотемпературных свойств нефтяных топлив, Вестник Казанского технологического университета, 2010, № 8, с. 423.
- [8] Holder G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels I: cloud and pour point phenomena exhibited by solutions of binary n -paraffins mixtures, J. Inst. Pet., 1965.- V. 51 (499).- p. 228-234.
- [9] Holer G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels II: mechanism of pour depression, J. Inst. Pet., 1965.- V.51 (499).-p. 235-252.
- [10] Pedersen, K. S.; Rshrnngsen, H. P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils, Energy Fuels, 2003.- V.17.- p. 321–328.
- [11] Глазунов Г. М., Гультияев С. В., Агаев С. Г. Влияние природы депрессорных присадок на их эффективность в дизельных топливах, Материалы конференции «Успехи современного естествознания», 2005, № 7, с. 50-52.
- [12] ГОСТ Р 52368-2005 Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. Введ. 30.08.2005 с поправками (ИУС 6-2006, 1-2007, 10-2007, 12-2008). М.: Стандартинформ, 2009, 35 с.
- [13] ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. Введ. 01.07.2014. М.: Стандартинформ, 2013, 9 с.
- [14] Иовлева Е.Л., Захарова С.С., Лебедев М.П., Попова Л.И. Перспективы улучшения низкотемпературных характеристик фракций дизельного топлива, Вестник Саратовского государственного технического университета, 2013, Т. 2, № 2с (71), с 116-120.]
- [15] Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2011, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [16] Standard Test Method for Filterability of Diesel Fuels by Low-Temperature Flow Test (LTFT), 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [17] Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [18] Митусова Т.Н., Сафонова Е.Е., Брагина Г.А., Бармина Л.В. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001-2004 гг., Нефтепереработка и нефтехимия, 2006, № 1, с. 12-14.
- [19] Davis G.H.B., Blackwood A.J. Improved Paraffin-Base Lubricating Oils, Industrial and engineering chemistry, 1931. - V. 23, №. 12. - p. 1452-1458.
- [20] Б. А. Энглин. Применение жидких топлив при низких температурах, М.: Химия, 1980, 208 с.
- [21] С.С. Кожабеков, Г.К. Куайнова, В.М. Таукунова Разработка полимерных депрессорных присадок эмульсионного типа, Материалы IX международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновац-ионного развития нефтехимии», г. Нижнекамск, 2016, с.54-55.

REFERENCES

- [1] Mitusova T.N., Polina E.V., Rflinina M.V. Sovremennyye dizel'nye topliva b prisadki k nim, M.: Technika, 2002, 64s.
- [2] Terteryan R.A., Bashkatova S.T. Depressornyye prisadki k dizelnym toplivam, M.: TsNIITEneftekhim, 1987, 67s.
- [3] Kondrashev D.O., Folomeeva A.G., Kondrasheva N.K. Issledovanie vliyaniya depressornykh prisadok na nizkotemperaturnyye svoystva dizel'nykh topliv, Bashkirskii himicheskii zhurnal, 2002, Tom 9, №4, s. 42-44 (in Russ.).
- [4] Aгаev S.G. Uluchshenie nizkotemperaturnykh svoystv dizel'nykh topliv: Monografiya, Tumen' : TumGNGU, 2009, 145s (in Russ.).
- [5] Danilov A.M. Razrabotka i primeneniye prisadok k toplivam v 2006-2010 g.g., Himiya i tehnologiya topliv i masel, 2011, № 6, s. 41-51 (in Russ.).
- [6] Gul'tyaev S.V., Glazunov A.M., Drogalev V.V., Aгаev C.G. Fiziko-himicheskie i nizkotemperaturnyye svoystva dizel'nogo topliva zapadnoi sibirii, Uspеhi sovremennogo estestvoznaniya, 2005, № 7, s. 52-53 (in Russ.).
- [7] Kemalov, R.A. Uluchsheniye nizkotemperaturnykh svoystv nefjnykh topliv, Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta, 2010, № 8, c. 423 (in Russ).
- [8] Holder G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels I: cloud and pour point phenomena exhibited by solutions of binary n -paraffins mixtures, J. Inst. Pet., 1965, V. 51 (499), p. 228-234 (in Eng).

- [9] Holer G.A., Winkler J. Wax crystallization from distillate fuels II: mechanism of pour depression, J. Inst. Pet., 1965, V.51 (499), p. 235-252 (in Eng).
- [10] Pedersen, K. S.; Ronningsen, H. P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point and viscosity of waxy crude oils, Energy Fuels, 2003, V.17, p. 321–328 (in Eng).
- [11] Glazunov G. M., Gul'tjaev S. V., Agaev S. G. Vlijanie prirody depressornyh prisadok na ih jeffektivnost' v dizel'nyh toplivah, Materialy konferencii «Uspehi sovremennogo estestvoznaniya», 2005, № 7, c. 50-52 (in Russ).
- [12] GOST R 52368-2005 Topливо dizel'noe EVRO. Tehnicheskie uslovija. Vved. 30.08.2005 s Popravkami (IUS 6-2006, 1-2007, 10-2007, 12-2008). M.: Standartinform, 2009, 35 s (in Russ).
- [13] GOST R 55475-2013 Topливо dizel'noe zimnee i arkticheskoe deparafinirovanoe. Tehnicheskie uslovija. Vved. 01.07.2014. M.: Standartinform, 2013, 9 s (in Russ).
- [14] Iovleva E.L., Zaharova S.S., Lebedev M.P., Popova L.I. Perspektivy uluchsheniya nizkotemperaturnyh karakteristik frakcij dizel'nogo topliva, Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehniceskogo universiteta, 2013, T. 2, № 2c (71), c 116-120 (in Russ).
- [15] Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, 2011, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [16] Standard Test Method for Filterability of Diesel Fuels by Low-Temperature Flow Test (LTFT), 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [17] Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, 2010, ASTM International: Conshohocken, PA.
- [18] Mitusova T.N., Safonova E.E., Bragina G.A., Barmina L.V. Dizel'nye topliva i prisadki, dopushhennye k primeneniju v 2001-2004 gg., Neftepererabotka i neftehimija, 2006, № 1, c. 12-14 (in Russ).
- [19] Davis G.H.B., Blackwood A.J. Improved Paraffin-Base Lubricating Oils, Industrial and engineering chemistry, 1931. - V. 23, №. 12. - p. 1452-1458 (in Eng).
- [20] B. A. Jenglin. Primenenie zhidkih topliv pri nizkih temperaturah, M.: Himija, 1980, 208 s.
- [21] S.S. Kozhabeckov, G.K. Kusainova, V.M. Taukenova Razrabotka polimernyh depressornyh prisadok jemul'sionnogo tipa, Materialy IX mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Sovremennoe sostojanie i perspektivy innovacionnogo razvitiya neftehimii», Nijnekamsk, 2016, s.54-55 (in Russ.).

С.С. Кожабеков, Г.К. Кусайнова

Қазақ-Британ Техникалық университеті, Алматы қ.

ЖАЗДЫҚ ДИЗЕЛДІК ОТЫНДАРДЫҢ ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Дизель отынын өндіруде бұл өнімнің ондаған параметрлері мен сипаттамалары қолданылады. Ерекше атап айтылатыны n-парафиндер – жазғы дизель отыны қыстық отыннан оң температурада кристалдана бастайтын ұзын тізбекті парафиндер молекулаларының жоғары концентрациясымен ерекшеленеді. Отандық дизель отыны парафинді мұнайлардан өндіріледі. Дизель отынында n-парафиндердің таралуы оның физикалық және химиялық, төмен температуралық қасиеттеріне де әсер етеді.

Жұмыстың мақсаты – дизель отынының физика-химиялық және төмен температуралық қасиеттерін анықтау болып табылады. Дизель отындарының сынамалары ретінде Қазақстан Республикасының мұнай өңдеу зауыттарының дизель отындары алынды.

Отынның тығыздығы, тұтқырлығы, лайлану және кату температурасы сияқты қасиеттері сипатталды. Өр зауыттың отындары сипаттамалар бойынша айтарлықтай айырмашылық көрсетті. Хроматографиялық талдау нәтижесін пайдаланып төмен балқитын және жоғары балқитын n-парафиндердің орташа балқитын n-парафиндерге қатысты таралуын көрсететін коэффициенттер енгізілді. Бұл коэффициенттер қатынасы дизель отынының төмен температуралық қасиеттеріне n-парафиндің әсерін көрсетеді.

Түйін сөздер: дизель отыны, n-парафин, төмен температуралық қасиеттер, кату температурасы, хроматографиялық талдау.

Сведения об авторах:

Кожабеков Серик Самсалиевич – кандидат химических наук, ассоциированный профессор Научно-образовательного центра Химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета.

Кусайнова Гульсара Касымхановна – магистр технических наук, инженер-технолог Научно-образовательного центра Химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 99 – 102

S. A. Uzakbay, Z. B. Halmenova, A. K. Umbetova, A. A. Daumbayeva

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan
E-mail: sandu_0793@mail.ru, zaure.halmenova@mail.ru, alma_0875@mail.ru

THE STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF *ORIGANUM VULGARE* FROM THE ALMATY REGION

Abstract. The qualitative composition (moisture, total ash content, extractive substance) of the *Origanum vulgare* plant, Lamiaceae family in the Almaty region was determined. It was studied the composition of macro- and microelements from the aerial parts of plants of *Origanum vulgare*. By gas-liquid chromatography (GLC) 8 fatty acids and 20 amino acids were obtained.

Keywords: *Origanum vulgare*, moisture, total ash content, extractive substance, macro- and microelements, fatty acids, amino acids.

ӘОЖ 547.972

С.Ә. Ұзақбай, З.Б. Халменова, А.К. Үмбетова, А.А. Даумбаева

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

АЛМАТЫ Өңіріндегі *ORIGANUM VULGARE* Өсімдігінің Химиялық құрамын зерттеу

Аннотация. Алматы өңіріндегі *Lamiaceae* тұқымдасына жататын *Origanum vulgare* өсімдігінің сапалылығы (ылғалдылық, жалпы күлділік, экстрактивті заттар) анықталды. *Origanum vulgare* өсімдігінің жер үсті бөлігінің микро- және макроэлементтер құрамы зерттелді. Газды-сұйықты хроматография (ГСХ) әдісімен 8 май қышқылы мен 20 амин қышқылына талдау жасалынды.

Түйін сөздер: *Origanum vulgare*, ылғалдылық, күлділік, экстрактивті заттар, май қышқылы, амин қышқылы.

Өсімдік шикізаты өндірісте фармакологиялық белсенді заттарды жекеше түрінде алуда, әсіресе олардың ішінде әлі синтезделмеген немесе синтезі экономикалық тұрғыдан тиімсіз заттарды, сонымен қатар терапевтикалық әсері бар препараттарды дайындауда субстанция ретінде қолданылады. Зерттеудің маңыздылығы қатаң климаттық жағдайда өсетін өсімдіктердің бойында олардың өмір сүруге бейімділігін арттыратын әр түрлі биологиялық белсенді заттар түзілуіне және олардың Қазақстан флорасында кең таралуына негізделген. Осы тұрғыда *Lamiaceae* (*ерінгүлділер*) тұқымдасы үлкен қызығушылық тудырады.

Жұмыстың мақсаты. Алматы облысында өсетін *Lamiaceae* тұқымдасына жататын *O.vulgare* өсімдігінің жер үсті бөлігінің құрамындағы биологиялық белсенді заттарды анықтау, сапалық және сандық сараптама жүргізу.

Зерттеу нысаны. Алматы өңірінен жиналған *Lamiaceae* тұқымдасына жататын *O.vulgare* өсімдігінің жер беті бөлігі.

Жұмыстың міндеті. Көздеген мақсатқа жету үшін мынадай міндеттер алға қойылды:

- *O. vulgare* өсімдігінің жер беті бөлігінің сапалылығын анықтау (ылғалдылық, күлділік, экстрактивті заттар, элементтік құрамы);

- *O.vulgare* өсімдігінің жер беті бөлігінің аминқышқылдары мен май қышқылдарын анықтау.

Дүние жүзі бойынша *Lamiaceae* тұқымдасына 200 тек және 3500 түр жатады. Бұл тұқымдастар түрлілігі бойынша 13 орында, ал таралуы бойынша 3 орында болып келеді. Осы тұқымдаста биологиялық белсенді заттар қорының көп болуынан және қолданылуы аясы кеңдігінен әлемдік медицина саласында пайдалануға үлкен мүмкіндік тудырады. Медицина әдебиеттерінде 40-тан аса түрі келтірілген және оларды әр түрлі ауруларды емдеу үшін қолданады. *Lamiaceae* тұқымдасының негізгі компоненттеріне эфир майлары, алкалоидтар, гликозидтер, органикалық қышқылдар, иридоидтар, карбон қышқылдары, флавоноидтар, тері илегіш заттар, фитонцидтер, сапониндер және тағы басқа ББЗ кіреді [1,2].

Lamiaceae тұқымдасы Жерорта теңізі, Батыс және Орталық Азия, Шығыс Еуропа, Солтүстік Африка және Америка елдерінде кездеседі [3].

Origanum (жұпаргүл) – *Lamiaceae* тұқымдасына жататын көп жылдық шөптесін өсімдіктер туысы болып келеді. Еуропа, Сібір, Батыс және Орта Азияда 10 түрі, ал Қазақстан флорасында 2 түрі: *O.tythanhum gontsch* және *O.vulgare* кездеседі [4]. Қазақстанда далалық, таулы аймақтардың шалғындарында, орман шеттерінде, бұталар арасында, тасты, тастақты тау беткейлерінде өседі. Бұталардың биіктігі 30–80 см, тік сабақты, сыртын түк жапқан өсімдік. Жапырақтары жасыл, ұзындығы 3–28 мм, ені 2,5–9 мм және ұзынша жұмыртқа тәрізді, жиегі тілімденген болып келеді. Гүлдері ұсақ, қызғылт немесе қызғылт қошқыл түсті, қылқанды-сыпыртқы гүлшоғырына топталған. Шілде-тамыз айларында гүлдеп, тамыз-қыркүйекте жемістенеді. Жемісі – ашық-қоңыр түсті, домалақ жаңғақша. Өсімдіктің құрамында эфир майы, илік заттар және аскорбин қышқылы бар [5].

Кептірілген гүлі мен жапырақтары емдік мақсатта қолданылады. Медицинада бұл өсімдіктің жер үсті бөлігі көп қолданылады [6]. Бұл өсімдікті тер шығару үшін және бронхит, пневмония кезінде қақырық түсіру, гипертония кезінде тыныштандыру мақсатында, сондай-ақ бастың ауырғанын, ұйқысыздықты жою үшін пайдаланады. Жапырақтарын дәм-татымдық мақсатта тағамға және арақ-шарап өндірісінде, сонымен қатар парфюмерия саласында иіссабын алу үшін пайдаланады [7,8].

Тәжірибелік бөлім және нәтижелері

Қазақстанның Мемлекеттік фармакопоеясының 1-ші басылымында қабылданған әдістемелер бойынша өсімдік шикізатына сапалық талдау жүргізілді. Алматы өңірінде өсетін *O.vulgare* өсімдігін кептіру кезінде үлгінің ылғалдылығы, жалпы күлділігі мен экстрактивті заттар анықталды (1-кесте).

1 кесте – *O.vulgare* шикізатының бөлігінің сапалылығын анықтау нәтижелері

Өсімдік	Абсолютті құрғақ шикізатқа санағандағы %-тік үлесі			
	Ылғалдылық	Экстрактивті заттар		
<i>O.vulgare</i>	4,9	Этил спирті (70%)	Этил спирті (50%)	Су
		12,587	12,159	5,131

Кестеде көрінгендей өсімдіктің ылғалдылығы 4,9% болған кезде жалпы күлділігі 7,68%-ды құрады. Сондай-ақ шикізаттың экстрактивті заттарын анықтау нәтижесінде биологиялық белсенді заттардың максималды экстракциясы 70% этил спиртінде жүзеге асады.

Жалпы күлде атомды-абсорбционды спектроскопиялық әдісімен макро- және микроэлементтердің мөлшері анықталды. Зерттеу нәтижесінде анықталған *O.vulgare* өсімдігінің жер беті бөлігіндегі макро- және микроэлементтердің мөлшері 2-кестеде көрсетілген.

2-кесте – *O.vulgare* шикізатының микроэлементтік құрамы

Макро- және микроэлементтер	Күлдегі мөлшері, %	Макро- және микроэлементтер	Күлдегі мөлшері, %
Na	0,37	Fe	0,073
K	0,488	Mn	0,019
Mg	0,128	Zn	0,027
Ca	0,452	Cu	0,0049
Ni	0,0035	Cd	0,0007
Pb	0,0014		

Зерттеу нәтижесінде ең көп сандық үлес құрайтын элементтерге мыналар жатады: калий, кальций, магний, натрий, ал ең аз мөлшерде кадмий, қорғасын, никель, мыс болып келеді.

Шикізатқа 70% этанол құйып, 2 рет экстракция жасалынды. Алынған сулы-спиртті экстракт роторлы булағышта 30-35⁰С температурада ең кіші көлемге дейін айдалды. Сосын хлороформмен, этилацетатпен бөлшекті экстракция жүргізіліп, хлороформды, этилацетатты экстракт және сулы қалдық алынды.

Хлороформды экстракт құрамынан газды-сұйықты хроматография (ГСХ) әдісі арқылы 8 май қышқылы анықталды. Зерттеу нәтижелері 3-кестеде көрсетілген.

3 кесте – *O.vulgare* өсімдігінің құрамындағы май қышқылдарының мөлшері

Май қышқылдары	Мөлшері (%)
(C _{14:0})	0,3
(C _{16:0})	7,1
(C _{18:0})	4,9
Май қышқылдары	Мөлшері (%)
(C _{16:1})	1,7
(C _{18:1})	47,3
(C _{18:3})	0,9
(C _{18:2})	34,0
(C _{15:0})	3,8

Кестеде берілген мәндерден зерттелген *O.vulgare* өсімдігінің жер беті бөлігінде 8 май қышқылының сандық сараптама нәтижесінде ең жоғары мөлшерді олеин (C_{18:1}) және линол (C_{18:2}) қышқылы, ал миристин (C_{14:0}) қышқылының мөлшері әлдеқайда төмен болып шықты [9].

Сулы қалдық құрамынан биологиялық белсенді заттарды анықтау үшін бір және екі жүйелі қағазды хороматография әдісімен сараптама жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде сулы қалдық құрамынан амин қышқылдары идентификация жасалынды. Зерттеу нәтижелері 4-кестеде көрсетілген.

4 кесте – *O.vulgare* өсімдігінің құрамындағы амин қышқылдардың мөлшері

№	Амин қышқылдары	Мөлшері (%)	№	Амин қышқылдары	Мөлшері (%)
1	Ala	0,788	11	Cys	0,059
2	Gly	0,214	12	O-Prp	0,001
3	Val	0,147	13	Phe	0,385
4	Leu	0,488	14	Glu	2,674
5	Ile	0,336	15	Orn	0,002
6	Thr	0,207	16	Tyr	0,401
7	Ser	0,301	17	His	0,362
8	Pro	0,485	18	Arg	0,277
9	Met	0,104	19	Lys	0,268
10	Asp	1,681	20	Trp	0,059

Кестеде көрінгендей *O.vulgare* өсімдігінің жер беті бөлігінде 20 амин қышқылдарының сандық сараптама нәтижесінде ең жоғары мөлшерді глютамин және аспарагин қышқылдары, ал ең аз мөлшерді оксипролин мен орнитин қышқылдары көрсетеді [10].

Қорытынды. Алматы өңірінде өсетін *O.vulgare* өсімдігінің шикізатына сапалық талдау жүргізілді. Шикізаттың ылғалдылығы 4,9%, жалпы күлдігі 7,68%-ды құрады. Сондай-ақ шикізаттың экстрактивті заттары және жалпы күлде атомды-абсорбционды спектроскопиялық әдісімен макро- және микроэлементтердің мөлшері анықталды.

Газды-сұйықты хроматография әдісі арқылы хлороформды экстракт құрамынан 8 май қышқылы, сулы қалдық құрамынан 20 амин қышқылдары идентификацияланды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Байтенов М.С. Флора Казахстана. Родовой комплекс флоры. – Алматы, 2001. - Т. 2. – С. 176.
[2] Руководство по работе с лекарственными растениями. Под ред. И.Д.Беклемишева. – Алматы, 1999.

- [3] Миркин Б.М., Наумова Л.Г., Мулдашев А.А. Высшие растения: краткий курс систематики с основами науки о растительности: Учебник. – М.: Логос, 2002. – С. 256.
- [4] Флора Казахстана. – Алма-Ата, Изд. АН КазССР, 1964. – Т.7 – С. 444.
- [5] Государственная фармакопея Республики Казахстан. – Алматы: Жибек жолы, 2009. – Т. 2, изд. 1. – С. 328.
- [6] Губанов И.А., Киселева К.В., Новиков В.С., Тимомиров В.Н. Иллюстрированный определитель растений Средней России. – Москва, 2004. – Т. 3. – С. 138.
- [7] Singletary K. *Oregano: Overview of the literature on health benefits* // *Nutrition Today*. – 2010. №45. – P. 129-138.
- [8] X.L. Zhang, Y.S. Guo, C.H. Wang, G.Q. Li, J.J. Xu, H.Y. Chung, W.C. Ye, Y.L. Li, G.C. Wang. *Phenolic compounds from Origanum vulgare and their antioxidant and antiviral activities* // *Food Chemistry*. – 2014. №152. – P. 300-306.
- [9] Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. – Алматы: Гылым, 2004. – С. 284.
- [10] Музычкина Р.А. Методическое руководство к лекционному курсу «Физико-химические методы исследования строения органических соединений». Алма-Ата, 1984. – С. 150.

REFERENCES

- [1] Baitenov M.S. *Flora of Kazakhstan. Genus complex of flora*, **2001**, 2, 176 (in Russ.).
- [2] Beklemisheva I. D. *A guide to medicinal plants*, **1999** (in Russ.).
- [3] Mirkin B.M., Naumova L.G., Muldashev A.A. *Higher plants: a short course in taxonomy, the basics of science about vegetation*, **2002**, 256 (in Russ.).
- [4] *Flora Kazakhstan*, **1964**, 7, 444 (in Russ.).
- [5] *The State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan*, **2009**, 2, 1, 328 (in Russ.).
- [6] Gubanov I.A., Kiseleva K.V., Novikov V.S., Timomirov V.N. *Illustrated manual to plants of Middle Russia*, **2004**, 3, 138 (in Russ.).
- [7] Singletary K. *Oregano: Overview of the literature on health benefits*, **2010**, 45, 129-138 (in Eng.).
- [8] X.L.Zhang, Y.S.Guo, C.H.Wang, G.Q.Li, J.J.Xu, H.Y.Chung, W.C.Ye, Y.L.Li, G.C.Wang. *Phenolic compounds from Origanum vulgare and their antioxidant and antiviral activities*, **2014**, 152, 300-306 (in Eng.).
- [9] Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu., Abilov Zh.A. *Qualitative and quantitative analysis of the main groups of biologically active substances in medicinal herbs and phyto preparations*, **2004**, 284 (in Russ.).
- [10] Muzychkina R.A. *Study guide of the lecture course "Physical and chemical methods of research of structure of organic compounds"*, **1984**, 150 (in Russ.).

С.А.Узакбай, З.Б.Халменова, А.К.Умбетова, А. А. Даумбаева

Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА *ORIGANUM VULGARE* АЛМАТИНСКОГО РЕГИОНА

Аннотация. Определен качественный состав (влажность, общая зольность, экстрактивные вещества) растений *Origanum vulgare* семейства *Lamiaceae* в Алматинской области. Изучен состав макро- и микроэлементов надземной части растений *Origanum vulgare*. Методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) получены 8 жирных кислот и 20 аминокислот.

Ключевые слова: *Origanum vulgare*, влажность, общая зольность, экстрактивное вещество, макро- и микроэлементы, жирные кислоты, аминокислоты.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 420 (2016), 103 – 108

UDC 637.3; 637.33

F. T. Serikbai, R. S. Alibekov, A.A. Abubakirova, D.E.Kudasova, G.S. Rysbaeva

M.Auezov SKSU, Shymkent, Kazakhstan

**IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY OF PRODUCTION
OF FRESH CHEESE WITH A SOFT MOLD CRUST
WITH PROBIOTIC PROPERTIES**

Abstract. Cheese is a concentrated, easily digestible protein product with good organoleptic properties. Nutritional value of cheese is due to the high concentration of proteins, fats, essential amino acids, calcium and phosphorous salts, essential for the normal development of the human body. Expanding the range of cheese products, in particular fresh cheese with probiotic properties, is becoming an urgent problem in the production of dairy products.

Large amounts of lactic acid, which in subsequent delays the development of lactic acid bacteria, is accumulated in cheese mass in making cheese ripening in the first 2-3 days. Therefore, further accumulation of bacterial enzymes of lactic acid microflora in the cheese mass, involving in ripening cheeses, is possible only if the acidity of the cheese mass is significantly reduced under the influence of cultural molds and microflora of cheese mucus, developing on the surface of the cheese.

Microflora breaks down protein with forming alkaline products that penetrate the cheese and reduce the acidity of the cheese mass, developing on the surface of the cheese. The conditions favorable for the development of lactic acid sticks and effect of proteolytic enzymes are created in the cheese with decreasing acidity. Mold *Oidium lactis*, *P. caseicolum*, *P. camemberti* and others are participated in the maturation of these cheeses.

Keywords: curd, probiotic properties, mold, milk products, *Oidium lactis*, microflora

УДК 637.3; 637.33

Ф.Т. Серикбай, Р.С. Алибеков, А.А. Абубакирова, Д.Е. Кудасова, Г.С.Рысбаева

ЮКГУ им. М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВО
СВЕЖЕГО СЫРА С МЯГКОЙ КОРОЧКОЙ ПЛЕСЕНИ
И С ПРОБИОТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Аннотация. Сыр является концентрированным, легкоусвояемым белковым продуктом, обладающим хорошими органолептическими свойствами. Пищевая ценность сыра обусловлена высокой концентрацией в нем белков, жиров, незаменимых аминокислот, солей кальция и фосфора, необходимых для нормального развития организма человека. Расширение ассортимента сырной продукции, в частности, свежего сыра с пробиотическими свойствами становится актуальной задачей в производстве кисломолочной продукции.

При выработке созревающих сыров в первые 2-3 суток в сырной массе накапливается большое количество молочной кислоты, которая в последующем задерживает развитие молочнокислых бактерий. Поэтому дальнейшее накопление в сырной массе бактериальных ферментов молочнокислой микрофлоры, участвующей в созревании сыров, возможно только при значительном снижении кислотности сырной массы под воздействием развивающихся на поверхности сыров культурных плесеней и микрофлоры сырной слизи.

Развиваясь на поверхности сыра, микрофлора разлагает белок с образованием щелочных продуктов, которые проникают внутрь сыра и снижают кислотность сырной массы. С понижением кислотности в сыре создаются условия, благоприятные для развития молочнокислых палочек и действия протеолитических ферментов. В созревании этих сыров участвуют плесени *Oidium lactis*, *P. caseicolum*, *P. camemberti* и др.

Ключевые слова: сырная масса, пробиотические свойства, плесень, кисломолочные продукты, *Oidium lactis*, микрофлора.

Введение. Французские ученые выделили два вида белой плесени – *P. camemberti* (старое название *P. album* – белая плесень) и *P. caseicolum* (старое название *P. candidum*). В настоящее время *P. caseicolum* рассматривают как белый мутант *P. camemberti*. Мицелий *P. camemberti* белый, на 10 – 14-е сутки приобретает бледную серо-зеленую окраску, у *P. caseicolum* мицелий пушистый, трех видов: плотный, с короткими, тесно перевитыми нитями; с длинными, высокими, свободно расположенными нитями и типа «невшатель», очень быстро образующийся толстый, бело-желтый мицелий. Последний вариант обладает самой высокой протеолитической и липолитической активностью [1-6].

Очень условно сыры с плесенью можно разделить на несколько групп.

Первая группа довольно немногочисленна, сюда входят сыры с белой корочкой на поверхности, образованной плесенью (наиболее известные сорта – «Бри», «Камамбер»). Чтобы приготовить такой сыр, получают сгусток, затем сыр солят и оставляют вызревать в подвалах, стены которых покрыты так называемой «благородной плесенью» – плесневыми грибами [7-9].

Другую группу составляют сыры с голубой благородной плесенью, которые отличаются наличием в сырной массе вкраплений зелено-голубого цвета (известные сорта – «Горгонзола», «Рокфор», «Данаблу», «Фурм дАмбер», «Бле де Косс»). После того как будет получен сгусток, сырную массу выкладывают в специальную форму и ждут, пока стечет сыворотка. Затем сыр натирают солью, добавляют грибок (конкретный штамм зависит от сорта сыра), а через некоторое время сырную массу протыкают специальными металлическими иглами, чтобы плесень лучше распространилась по всей массе. Именно так появляются специфические разводы, которые видны при разрезе уже готового сыра [10-12].

А.В.Гудков указывал [13], что место обитания *P. camemberti* – поверхность некоторых сыров и помещения заводов, где эти сыры производятся, особенно камеры созревания и соляные бассейны. По сравнению с другими видами пенициллов растет он медленно: 25-35 мм на агаре в течение двух недель при 25 °С, *P. caseicolum* растет еще более медленно. Время до появления светло-зеленой окраски мицелия может варьировать в широких пределах (от 4 до 14 сут при 22 °С) [14].

Вырабатывают также сыры с так называемой мытой корочкой, которая может быть покрыта, например, красной плесенью (сыры «Мюнстер», «Маруаль»), оранжевой («Ливаро»), бордовой («Лимбургский»). Такая оригинальная поверхность сыра получается за счет того, что в процессе созревания его обрабатывают специальными культурами, мицелиальные тела которых окрашены в яркий цвет [15].

Как бы ни различались сыры с плесенью по внешнему виду и гастрономическим качествам, в основе их производства лежит обработка сыра разными штаммами плесневых грибов.

Целью работы является разработка технологии производства свежего сыра с мягкой корочкой плесени и с пробиотическими свойствами.

Научная новизна работы. Будет проведена оптимизация технологии производства свежего сыра с пробиотическими свойствами, пищевой и микробиологической ценностью в функциональном питании человека.

Методы исследования. Отличительные особенности технологии сыров с плесенью — применение высокой температуры пастеризации молока (74-95 °С с выдержкой 20-25 с); внесение в пастеризованное молоко повышенных доз бактериальных заквасок (0,3- 3 %), состоящих в основном из штаммов молочнокислых и ароматообразующих стрептококков, а для отдельных видов сыров – и молочнокислых палочек; повышенная зрелость и кислотность молока перед свертыванием и получение более прочного сгустка; дробление сгустка крупными кусками («Русский камамбер», «Чайный» и др.); отсутствие второго нагревания (за исключением домашнего сыра); выработка сыров свежими и созревающими с участием молочнокислых бактерий, а также плесеней и микрофлоры сырной слизи. Многие сыры этой группы в отличие от полутвердых имеют нежную, мягкую консистенцию и повышенное содержание влаги в период созревания и в готовом продукте [16].

При выработке созревающих сыров в первые 2-3 суток в сырной массе накапливается большое количество молочной кислоты, которая в последующем задерживает развитие молочнокислых бактерий. Поэтому дальнейшее накопление в сырной массе бактериальных ферментов молочной микрофлорой, участвующей в созревании сыров, возможно только при значительном снижении кислотности сырной массы под воздействием развивающихся на поверхности сыров культурных плесеней и микрофлоры сырной слизи [17].

Особенности микробиологических процессов, протекающих в таких сырах, обусловлены воздействием молокосвертывающего фермента и ферментов, выделяемых микроорганизмами. Главная роль в созревании сыра принадлежит молочнокислым бактериям, которые составляют основную микрофлору сыра. В результате жизнедеятельности молочной микрофлоры изменяются не только составные части сыра, но и реакция среды. В результате этого создаются условия, благоприятные для развития другой микрофлоры, которая участвует в созревании мягких сыров, - микрофлоры сырной слизи и некоторых видов плесени, развивающихся на поверхности или внутри сыра.

Развиваясь на поверхности сыра, микрофлора разлагает белок с образованием щелочных продуктов, которые проникают внутрь сыра и снижают кислотность сырной массы. С понижением кислотности в сыре создаются условия, благоприятные для развития молочнокислых палочек и действия протеолитических ферментов. В созревании этих сыров участвуют плесени *Oidium lactis*, *P. caseicolum*, *P. camemberti* и др [18-20].

Oidium lactis – молочная плесень, мицелий которой представляет собой маловетвистые, многоклеточные нити. Развивается не только на поверхности сыра, но и в глубине при минимальном доступе воздуха. Молочная плесень хорошо развивается при рН среды 5,2, а с повышением рН до 3 рост ее почти прекращается. Молочная плесень разлагает молочную кислоту и быстро гидролизует молочный жир, вызывая его прогоркание.

P. caseicolum – необходимый элемент микрофлоры группы закусочного сыра. Имеет споры белого цвета, причем даже самые старые колонии до конца сохраняют этот первоначальный цвет. На поверхности сыра эта плесень образует толстый белый пушистый слой мицелия, внедряющийся в поверхностный слой сырного теста, и вместе с ним может легко отделяться от сыра. При развитии потребляет молочную кислоту, в результате чего кислотность сырной массы снижается. Обладает протеолитической и липолитической активностью.

P. camemberti на поверхности сыра образует тонкий слой мицелия, который врастает так прочно, что его невозможно отделить от сыра. Мицелий окрашен в белый цвет, а споры имеют слабый синеватый или свинцово-серый оттенок, иногда темно-синий или сине-серый. Темная окраска спор портит внешний вид сыра.

Результаты исследования. При выработке белого десертного сыра «Русский камамбер» применяют белые плесени, специально культивируемые на поверхности сыров. Плесень, развивающаяся на поверхности сыров, имеющей рН 4,7–4,9, нейтрализует продуктами своей жизнедеятельности поверхностный слой сыра, что содействует распаду белков сырной массы. Поэтому данные сыры созревают постепенно от корки к центру сыра. С развитием белой плесени у сыра появляется специфический грибной привкус.

Созревание сыров начинается с массы в ванне. Условия свертывания молока и обработки сгустка направлены на получение свежей сырной массы с развитым молочнокислым процессом, высоким содержанием влаги и высокой кислотностью.

В результате интенсивного развития молочнокислого процесса во время формирования и самопрессования сыра и в первые дни выдержки молочный сахар почти полностью сбраживается и рН сырной массы достигает 4,2. При такой кислотности ферментативные процессы тормозятся, созревание сыра приостанавливается. Оно может возобновиться только при условии понижения кислотности, что наблюдается при развитии на поверхности сыра аэробной микрофлоры, которая сначала предпочитает высокую кислотность (дрожжи, плесени), а затем менее кислую, нейтральную и щелочную. В результате ее жизнедеятельности образуются щелочные продукты распада белка, которые накапливаются на поверхности, постепенно проникают внутрь сыра, понижают кислотность сырной массы и создают реакцию среды, при которой возможно дальнейшее созревание, т.е распад белков и развитие молочнокислой микрофлоры. Таким образом, созревание сыров начинается с поверхности.

Для своевременного развития и смены аэробной микрофлоры на поверхности сыра должны быть созданы определенные условия (нормальное содержание влаги в сырной массе, температура и относительная влажность воздуха). При высокой кислотности сырной массы подавляется развитие нежелательных процессов, вызываемых бактериями группы кишечной палочки, поэтому сыры этой группы созревают вначале при более высокой температуре, а затем температуру понижают. В первые дни созревания повышенная температура активизирует развитие молочнокислых бактерий и микрофлоры сырной слизи.



Рисунок 1 – Голубые сыры с плесенью



Рисунок 2 – Мягкие сыры: с плесневой корочкой

Таблица 1 – Способы фальсификации и методы их обнаружения

Способы и средства	Методы обнаружения
Использование молока, непригодного для сыроделия	Органолептическая оценка рисунка, вкуса и запаха
Нарушение технологии	Несвойственный или слепой
Недостаточность созревания	
Перезревание	
Пересортица	Органолептическая балльная оценка
Замена сыром менее ценного вида или наименования	Органолептическая оценка по рисунку, вкусу и запаху
Сыры 45 – 50 % жирности заменяются сыром пониженной жирности	Определение содержания жира по ГОСТ 5867 - 90

Выводы. Несмотря на то, что технологии получения сыров, которые вырабатывают с использованием плесеней, известны давно, их широкомасштабное и успешное внедрение в практику сыроделия требует более глубокого понимания всех процессов, происходящих при производстве сыра. Накопленные достаточные эмпирические сведения с ограниченным научным обоснованием должны получить новое развитие современных технологий сыроделия. В перспективе эти данные должны развиваться в направлении микробиологических, биохимических и генетических исследований, направленных на создание новых видов отечественных сыров с плесенями.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Еремеева, Н. В. Конкурентоспособность товаров и услуг : учеб. пособие для вузов / Н. В. Еремеева, С. Л. Калачев. – М.: КолосС, 2006. - 192 с. - ISBN 5-9532-0283-2.

- [2] Одегов Н.И. Повышение фагоустойчивости бактериальных заквасок для сыров с низкой температурой второго нагревания методами индуцированного мутагенеза : диссер. канд. техн. наук: 05. 18. 04 / Н.И. Одегов.–Углич, 1981,-134 с.
- [3] Перетрухина А.Т. Бактерийные и вирусные препараты: учебник / А.Т. Перетрухина, Е.И. Блинова. –М.: Издательство "Академия Естествознания". -2010. -241 с.
- [4] Волкова И.Р. Разработка метода индикации бактериофагов, лизирующих молочнокислые бактерии: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07 / И.Р.Волкова –М., 2007. –25 с.
- [5] Барабанщиков Н.В. Молочное дело. - 2-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1990. - 351 с., ил. (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).
- [6] Бредихин С.А. Технология и техника переработки молока / С.А. Бредихин, Ю.В. Космодемьянский, В.Н. Юрин. - М.: Колос, 2003. - 400с.
- [7] Галат Б.Ф. Молоко: производство и переработка / Б.Ф.Галат , В.И. Гриненко, В.В. Змеев: Под ред. Б.Ф. Галат.- Харьков, 2005. - 352с.
- [8] Кузнецов В.В. Справочник технолога молочного производства. Технологии и рецептуры Т.3. Сыры / В.В. Кузнецов, Г.Г.Шилер; Под общ. ред. Г.Г.Шилера. - СПб.: ГИОРД , 2003. - 512 с.
- [9] Технология молока и молочных продуктов / Г.В. Твердохлеб, З.Х. Диланян, Л.В. Чекулаев, Г.Г. Шиллер.- М.: Агрохимиздат, 1991. - 463с.
- [10] Крусь Г.Н. Технология молока и молочных продуктов / Г.Н. Крусь, А.Г. Храмов, З.В. Волокитина, С.В. Карпычев; Под ред. А.М. Шалыгиной. - М.: КолосС, 2007. - 455 с.
- [11] Технологические основы производства и переработки продукции животноводства: Учебное пособие / Составители: проф. Н.Г. Макареца, проф. Л.В. Топорова, проф. А.В. Архипов; Под ред. В.И. Фисинина, Н.Г. Макареца. - М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2003. - 808 с.
- [12] Бухтараева, Э.Ф. Товароведение пищевых жиров, молока и молочных продуктов/ Э.Ф. Бухтараева. – М.: «Экономика», 1995. – 365с.
- [13] Гудков А.В. Сыроделие: технологические, биологические и физико-химические аспекты/ Под ред. С.А. Гудкова, 2-е изд., испр. и доп. –М: ДеЛипринт, 2004.–804 с.
- [14] Кругляков, Г.Н. Товароведение продовольственных товаров: учебник / Г. Н. Кругляков, Г. В. Круглякова. - Ростов-на-Дону: МарТ, 1999. - 448 с.
- [15] Кругляков, Г. Н. Товароведение мясных и яичных товаров. Товароведение молочных товаров и пищевых концентратов: учебник / Г. Н. Кругляков, Г. В. Круглякова. - М.: Маркетинг, 2001. - 488 с. ISBN 5-94462-039-0
- [16] Крусь, Г. Н. Технология молока и молока и молочных продуктов / Г. Н. Крусь; под ред. А. М. Шалыгиной. - М.: КолосС, 2004. - 455 с. - ISBN 5-9532-0166-4.
- [17] Орлова, Н.Д. Инструкция технического контроля / Н. Д. Орлова. – Уфа: СКИФ, 1999. – 94 с.
- [18] Печенежская, И. А. Товароведение и экспертиза молочно-жировых товаров. Практикум / И. А. Печенежская, А. Ф. Шепелев, В. А. Бондаренко. – М.: Мини Тайп, 2010 г. – 56с.
- [19] Соловьев, Б. А. Управление маркетингом / 17-модульная программа для менеджеров "Управление развитием организации", модуль 13: учеб. пособие для вузов / Б. А. Соловьев. - М.: ИНФРА-М, 1999. - 336 с.
- [20] Суханова, Е. Б. Экспертиза качества сыров: Методическое руководство МВ ШЭ. МР. 013 – 2003 / Е. Б. Суханова. – М.: Автономная некоммерческая организация «Московская высшая школа экспертизы», 2002. – 86с.

REFERENCES

- [1] Gudkov A.V. Syrodellie: tehnologicheskie, biologicheskie i fiziko-himicheskie aspekty/ Pod red. S.A. Gudkova, 2-e izd., ispr. i dop. –M: DeLiprint, 2004.–804 s.
- [2] Odegov N.I. Povyshenie fagoustojchivosti bakterial'nyh zakvasok dlja syrov s nizkoj temperaturoj vtorogo nagrevaniya metodami inducirovannogo mutageneza : disser. kand. tehn. nauk: 05. 18. 04 / N.I. Odegov.–Uglich, 1981,-134 s.
- [3] Peretruhina A.T. Bakterijnye i virusnye preparaty: uchebnik / A.T. Peretruhina, E.I. Blinova. –M.: Izdatel'stvo "Akademija Estestvoznaniya". -2010. -241 s.
- [4] Volkova I.R. Razrabotka metoda indikacii bakteriofagov, lizirujushih molochnokislye bakterii: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk: 05.18.07 / I.R.Volkova –M., 2007. –25 s.
- [5] Barabanshnikov N.V. Molochnoe delo. - 2-e izd., pererab. i dop. M.: Agropromizdat, 1990. - 351 s., il. (Uchebniki i ucheb. posobija dlja studentov vyssh. ucheb. zavedenij).
- [6] Bredihin S.A. Tehnologija i tehnika pererabotki moloka / S.A. Bredihin, Ju.V. Kosmodem'janskij, V.N. Jurin. - M.: Kolos, 2003. - 400s.
- [7] Galat B.F. Moloko: proizvodstvo i pererabotka / B.F.Galat , V.I. Grinenko, V.V. Zmeev: Pod red. B.F. Galat.- Har'kov, 2005. - 352s.
- [8] Kuznecov V.V. Spravochnik tehnologa molochnogo proizvodstva. Tehnologii i receptury T.3. Syry / V.V. Kuznecov, G.G.Shiler; Pod obshh. red. G.G.Shilera. - SPb.: GIORД , 2003. - 512 s.
- [9] Tehnologija moloka i molochnyh produktov / G.V. Tverдохлеб, Z.H. Dilanjan, L.V. Chekulaev, G.G. Shiller.- M.: Agrohimizdat, 1991. - 463s.
- [10] Krus' G.N. Tehnologija moloka i molochnyh produktov / G.N. Krus', A.G. Hramcov, Z.V. Volokitina, S.V. Karpychev; Pod red. A.M. Shal'ginoj. - M.: KolosS, 2007. - 455 s.
- [11] Tehnologicheskie osnovy proizvodstva i pererabotki produkcii zhivotnovodstva: Uchebnoe posobie / Sostaviteli: prof. N.G. Makarcev, prof. L.V. Toporova, prof. A.V. Arhipov; Pod red. V.I. Fisinina, N.G. Makarceva. - M.: Izd-vo MGТУ im. Baumana, 2003. - 808 s.

- [12] Buhtaraeva, Je.F. *Tovarovedenie pishhevyyh zhirov, moloka i molochnyh produktov/* Je.F. Buhtaraeva. – М.: «Jekonomika», 1995. – 365s.
- [13] Eremeeva, N. V. *Konkurentosposobnost' tovarov i uslug : ucheb. posobie dlja vuzov /* N. V. Eremeeva, S. L. Kalachev. – М.: KolosS, 2006. - 192 s. - ISBN 5-9532-0283-2.
- [14] Krugljakov, G.N. *Tovarovedenie prodovol'stvennyh tovarov: uchebnik /* G. N. Krugljakov, G. V. Krugljakova. - Rostov-na-Donu: MarT, 1999. - 448 s.
- [15] Krugljakov, G. N. *Tovarovedenie mjasnyh i jaichnyh tovarov. Tovarovedenie molochnyh tovarov i pishhevyyh koncentratov: uchebnik /* G. N. Krugljakov, G. V. Krugljakova. - М.: Marketing, 2001. - 488 s. ISBN 5-94462-039-0
- [16] Krus', G. N. *Tehnologija moloka i moloka i molochnyh produktov /* G. N. Krus'; pod red. A. M. Shalyginov. - М.: KolosS, 2004. - 455 s. - ISBN 5-9532-0166-4.
- [17] Orlova, N.D. *Instrukcija tehničeskogo kontrolja /* N. D. Orlova. – Ufa: SKIF, 1999. – 94 s.
- [18] Pechenezhskaja, I. A. *Tovarovedenie i jekspertiza molochno-zhirovyyh tovarov. Praktikum /* I. A. Pechenezhskaja, A. F. Shepelev, V. A. Bondarenko. – М.: Mini Tajp, 2010 g. – 56s.
- [19] Solovev, B. A. *Upravlenie marketingom / 17-modul'naja programma dlja menedzherov "Upravlenie razvitiem organizacii", modul' 13: ucheb. posobie dlja vuzov /* B. A. Solov'ev. - М.: INFRA-M, 1999. - 336 s.
- [20] Suhanova, E. B. *Jekspertiza kachestva syrov: Metodicheskoe rukovodstvo MV ShJe. MR. 013 – 2003 /* E. B. Suhanova. – М.: Avtonomnaja nekommerčeskaja organizacija «Moskovskaja vysshaja shkola jekspertizy», 2002. – 86s.

ӘОЖ 637.3; 637.33

Ф.Т. Серикбай, Р.С. Алибеков, А.А. Абубакирова, Д.Е. Кудасова, Г.С. Рысбаева

М. Әуезов атындағы ОҚМУ, Шымкент, Қазақстан

ПРОБИОТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ БАР ЗЕҢНІҢ ЖҰМСАҚ ҚЫРТЫСЫМЕН ЖАҢА ПІСКЕН ІРІМШІКТІҢ ӨНДІРІСТІК ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫН ЖЕТІЛДІРУ

Аннотация. Ірімшік органолептикалық қасиеттерімен қойылтылған, оңай сіңірілетін ақуызды өнім болып саналады. Ірімшіктің тағамдық құндылығы ондағы ақуыздар, майлар, алмастырылмайтын аминқышқылдар, адам ағзасы қалыпты даму үшін қажетті кальций мен фосфор тұздарының жоғарғы құрамымен ерекшеленеді. Ірімшік өнімдерінің түрлерін көбейту, жеке алғанда пробиотикалық қасиеттері бар жаңадан жасалған ірімшіктердің сүт қышқылды өнімдер өндірісінде өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

Жетілетін ірімшіктерді өңдеу кезінде алғашқы 2-3 тәуліктерде ірімшік массасында көп мөлшерде сүт қышқылы жинақталады, ол келесі кезеңде сүт қышқылды бактериялардың дамуын тежейді. Сондықтан, әрі қарай ірімшіктің жетілуіне қатысатын ірімшік массасында сүт қышқылды микрофлорасымен бактериялық ферменттердің жинақталуы, ірімшіктің жоғарғы бетінде зең саңырауқұлақтар дақылдарының және ірімшік сұйықтығының микрофлорасы дамуы әсерінен ірімшік массасында қышқылдықтың нақты шамада төмендеуі кезінде мүмкін болады.

Ірімшіктің жоғарғы бетінде даму арқылы микрофлора сілтілік өнімдер түзуімен ақуызды ыдыратады, олар ірімшіктің ішкі бөлігіне өтеді және ірімшік массасының қышқылдығын төмендетеді. Қышқылдықты төмендетуімен ірімшікте сүт қышқылды таяқшалар дамуы және протеолитикалық ферменттер үшін қолайлы жағдайлар жасалады. Осы ірімшіктер жетілуі үшін *Oidium lactis*, *P. caseicolum*, *P. camemberti* және басқа зең саңырауқұлақтары қолданылады.

Түйін сөздер: ірімшік массасы, пробиотикалық қасиеттер, зең саңырауқұлақтары, сүт қышқылды өнімдер, *Oidium lactis*, микрофлора.

Сведения об авторах:

Алибеков Равшанбек Султанбекович- кандидат химических наук, доцент, Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Текстильной и пищевой инженерии», кафедра «Пищевая инженерия»

Рысбаева Гульнар Султанбековна- старший преподаватель, Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

Абубакирова Ажар Абдрахмановна - старший преподаватель, Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

Кудасова Дариха Ерадиловна- старший преподаватель, Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Химическая инженерия и Биотехнология», кафедра «Биотехнология»

Серикбай Фариза –магистрант МП-15-2a1, Южно-Казахстанский Государственный Университет им. М. Ауэзова, Высшая школа «Текстильной и пищевой инженерии», кафедра «Пищевая инженерия»

МАЗМУНЫ

<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М., Уразов К.А.</i> Шыныкөміртегі электродында кадмий жұқа қабықтарын электротұндыру кезіндегі нуклеация үрдісін зерттеу.....	5
<i>Аққұлова З.Ғ., Әмірханова А.Қ., Жакина А.К., Молдахметов З.М., Василец Е.П., Құдайберген Г.Қ., Арнт О.В.</i> Көмір шахталарының жанас жыныстары негізіндегі гуминминералды сорбенттерді алу және олардың сорбциялық қасиеттері.....	14
<i>Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Акулова Г.В., Далелханұлы О., Жумадуллаев Д.А.</i> Бағаналы цирконий монтмориллонитіне отырғызылған Pt-катализаторында жеңіл жанармай фракцияларын изомерлеу.....	23
<i>Қоңырбаев Ә.Е., Баешов Ә.Б., Гаипов Т.Э., Мырзабеков Б.Э., Маханбетов А.Б., Сарсенбаев Н.Б., Абдувалиева У.А., Адайбекова А.А.</i> Фенол, аммоний азоты және сульфидтерден мұнайөңдеу зауыттарынан шыққан ағызынды суларды тазалаудың электрохимиялық әдісі.....	32
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Л., Табиш Л., Баешов А.</i> Негіздік амин қышқылдарының метил эфирлерін синтездеуді зерттеу.....	39
<i>Бегімова Г.У., Пірәлиев Қ.Ж., Абжан Е., Байгожаева Д., Ю В.К.</i> Фенилпиперазиндерді аминдіфосфорлаудың онтайлы жағдайын анықтау	45
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Силоксан аэрогельдерінің пайда болу кезіндегі реагенттердің және өнімдердің квантты-химиялық модельдеуі. I. Тетраэтоксилан гидролизі.....	52
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Силоксан аэрогельдерінің пайда болу кезіндегі реагенттердің және өнімдердің квантты-химиялық модельдеуі. II. Тетраэтоксилан гидролиз реакциясының реагенттерін және өнімдерін протондануы.....	59
<i>Адилбеков Е.Н., Алимжанова М.Б.</i> ҚФМЭ-ГХ-МС әдісін қолдану арқылы су үлгілеріндегі ұшқыш органикалық лақтаушылардың скринингінің экспрессті әдістемесі.....	65
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К.</i> Биполярлы және монополярлы темір электродтарының күкірт қышқылындағы электрохимиялық еру заңдылықтары.....	75
<i>Құдайберген А.А., Бажықова К.Б.</i> «Cichogium l.» өсімдігінің жер үсті бөлігінен амин қышқылдары мен май қышқылдарын анықтау.....	81
<i>Қудекова А.Б., Умбетова А.К., Султанова Н.А., Гемеджиева Н. Г., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.</i> Бұйра Соранқының жерүсті бөлігі мен тамырының липофильді құрамдары.....	87
<i>Кожабеков С.С., Кусаинова Г.К.</i> Жаздық дизелдік отындардың физико-химиялық және төмен температуралық қасиеттері.....	93
<i>Ұзақбай С.Ә., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Даумбаева А.А.</i> Алматы өңіріндегі <i>Origanum Vulgare</i> өсімдігінің химиялық құрамын зерттеу.....	99
<i>Серикбай Ф.Т., Алибеков Р.С., Абубакирова А.А., Кудасова Д.Е., Рысбаева Г.С.</i> Пробиотикалық қасиеттері бар зеннің жұмсақ қыртысымен жаңа піскен ірімшіктің өндірістік технологияларын жетілдіру.....	103

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Гуделева Н.Н., Хусурова Г.М., Уразов К.А.</i> Исследование процессов нуклеации при электроосаждении тонких пленок кадмия на стеклоуглеродном электроде.....	5
<i>Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Мулдахметов З.М., Василец Е.П., Кудайберген Г.К., Арнт О.В.</i> Получение и сорбционные свойства гуминоминеральных сорбентов на основе вмещающих пород угольных шахт.....	14
<i>Акурпекова А.К., Закарина Н.А., Акулова Г.В., Далелханулы О., Жумадуллаев Д.А.</i> Pt-катализатор, нанесенный на циркониевый столбчатый монтмориллонит, в изомеризации легкой бензиновой фракций.....	23
<i>Конурбаев А.Е., Баешов А.Б., Гаипов Т.Э., Мырзабеков Б.Э., Маханбетов А.Б., Сарсенбаев Н.Б., Абдувалиева У.А., Адайбекова А.А.</i> Электрохимический метод очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов от фенолов, аммонийного азота и сульфидов.....	32
<i>Тукибаева А.С., Богуслава Л., Табиш Л., Баешов А.</i> Исследование синтеза метиловых эфиров основных аминокислот.....	39
<i>Безимова Г.У., Пралиев К.Д., Абжан Е., Байгожаева Д., Ю В.К.</i> Разработка оптимальных условий аминокислотного фосфорилирования фенилпиперазинов.....	45
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. I. Гидролиз тетраэтоксисилана.....	52
<i>Хусаин Б.Х., Шлыгина И.А., Бродский А.Р., Журинов М.Ж.</i> Квантово-химическое моделирование реагентов и продуктов в процессе формирования силоксановых аэрогелей. II. Протонирование реагентов и продуктов в реакции гидролиза тетраэтоксисилана.....	59
<i>Адилбеков Е.Н., Алимжанова М.Б.</i> Экспрессная методика скрининга летучих органических загрязнителей в водных образцах с использованием метода ТФМЭ-ГХ-МС.....	65
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К.</i> Закономерности электрохимического растворения биполярного и монополярных железных электродов в растворе серной кислоты.....	75
<i>Кудайберген А.А., Бажыкова К.Б.</i> Определение аминокислотного и жирнокислотного состава надземной части растений « <i>Cichorium L.</i> ».....	81
<i>Кудекова А.Б., Умбетова А.К., Султанова Н.А., Гемеджиева Н. Г., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.</i> Липофильные компоненты надземной массы и корней <i>Галогетона Скученного</i>	87
<i>Кожабеков С.С., Кусаинова Г.К.</i> Физико-химические и низкотемпературные свойства дизельного топлива марки "Л".....	93
<i>Узакбай С.А., Халменова З.Б., Умбетова А.К., Даумбаева А. А.</i> Исследование химического состава <i>Origanum Vulgare</i> алматинского региона.....	99
<i>Серикбай Ф.Т., Алибеков Р.С., Абубакирова А.А., Кудасова Д.Е., Рысбаева Г.С.</i> Совершенствование технологии производство свежего сыра с мягкой корочкой плесени и с пробиотическими свойствами.....	103

CONTENTS

<i>Dergacheva M.B., Leont'eva K.A., Gudeleva N.N., Khussurova G.M., Urazov K.A.</i> Investigation of nucleation process in the electrodeposition of cadmium thin films on glassy carbon electrode.....	5
<i>Akkulova Z.G., Amirkhanova A.K., Zhakina A.H., Muldakhmetov Z.M., Vassilets E.P., Kudaibergen G.K., Arnt O.V.</i> Production and sorption characteristics of humic mineral sorbents on the basis of coal mines enclosing rocks.....	14
<i>Akurpekova A.K., Zakarina N.A., Akulova G.V., Dalelkhanuly O., Zhumadullaev D.A.</i> The platinum catalyst supported on zirconium pillared montmorillonite in the isomerization of easy petrol fraction.....	23
<i>Konurbayev A.E., Bayeshov A.B., Gaipov T.E., Myrzabekov B.E., Mahanbetov A.B., Sarsenbayev N.B., Abduvaliyeva U.A., Adaybekova A.A.</i> Electrochemical method of wastewater treatment refineries from phenol, ammonia nitrogen and sulfides.....	32
<i>Tukibayeva A.S., Bogusława Ł., Tabisz L., Bayeshov A.</i> Synthesis of methyl esters of basic amino acids.....	39
<i>Begimova G.U., Praliyev K.D., Abzhan E., Baigozhayeva D., Yu V.K.</i> Development of phenylpiperazines aminophosphorilation optimum conditions.....	45
<i>Khusain B.H., Shlygina I.A., Brodsky A.R., Zhurinov M.Z.</i> Quantum chemical modeling of reagents and products in the process of siloxane airtel formation. I. Hydrolysis of tetraethoxysilane.....	52
<i>Khusain B.H., Shlygina I.A., Brodsky A.R., Zhurinov M.Z.</i> Quantum chemical modeling of reagents and products in the process of siloxane airtel formation. II. Protonating of reagents and products in tetraethoxysilane hydrolysis.....	59
<i>Adilbekov Y.N., Alimzhanova M.B.</i> The rapid screening method of volatile organic compounds in water samples by SPME-GC-MS.....	65
<i>Bayeshov A.B., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Regularities of electrochemical dissolution of bipolar and monopolar iron electrode in sulfuric acid solution.....	75
<i>Kudaibergen A.A., Bazhykova K.B.</i> Determination of the amino acid and fatty acid composition of the aerial parts of «Cichorium L.».....	81
<i>Kudekova A.B., Umbetova A.K., Sultanova N.A., Gemejiyeva N.G., Buresheva G.Sh., Abilov J.</i> Lipophilic components of the aerial parts and roots of <i>Halogeton Glomeratus</i>	87
<i>Kozhabekov S.S., Kussainova G.K.</i> The physicochemical and low temperature properties of summer diesel fuels.....	93
<i>Uzakbay S. A., Halmenova Z. B., Umbetova A. K., Daumbayeva A. A.</i> The study of chemical composition of <i>Origanum Vulgare</i> from the almaty region.....	99
<i>Serikbai F. T., Alibekov R. S., Abubakirova A.A., Kudasova D.E., Rysbaeva G.S.</i> Improvement of technology of production of fresh cheese with a soft mold crust with probiotic properties.....	103

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации
в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Д. С. Аленов*
Верстка на компьютере *А. М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 28.11.2016.

Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
3,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.