

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

ХАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**СЕРИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ**

1(379)

ЯНВАРЬ — ФЕВРАЛЬ 2010 г.

ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 г.

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

АЛМАТЫ
НАН РК

ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**
(б а с редактор)

Редакция алқасы:

ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдеkenov,**
У.Қ. Бишімбаев, А.М. Газалиев, К.Ж. Пралиев;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов,**
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бишімбаева,**
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев,**
химия ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков,**
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров,**
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.К. Наурызбаев,**
химия ғылымдарының кандидаты **А.Т. Масенова** (жауапты хатшы)

Главный редактор
академик НАН РК **М.Ж. Жүринов**

Редакционная коллегия:
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адеkenov,**
В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов,**
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева,**
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев,**
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков,**
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров,**
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев,**
кандидат химических наук **А.Т. Масенова** (ответ. секретарь)

Editor-in-chief
academician of NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

Editorial staff:
academician of NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academicians of NAS of the RK: **S.M. Adekenov,**
V.K. Bishimbaev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov,**
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbaeva,**
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbaev,**
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov,**
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov,**
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbaev,**
candidate of chemical sciences **A.T. Masenova** (secretary)

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

УДК 544.473;544 – 47 – 039. 63

Л.Д. ВОЛКОВА, О.К. КИМ, Н.А. ЗАКАРИНА, Д.Х. СЕМБАЕВ

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА ТАГАНСКОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ TiO_2 (АНАТАЗ) РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Изучено влияние размера частиц TiO_2 на активность анатазсодержащих на монтмориллоните катализаторов в реакции фотокаталитического разложения H_2S . Показано, что уменьшение размера TiO_2 – частиц от 100 до 5 – 8 нм приводит к росту конверсии H_2S .

В последние годы существенно возрос интерес к изучению влияния размерности частиц активного компонента на каталитическую активность. Это определяется новыми перспективными возможностями использования наноструктурированных катализаторов в областях, охватывающих нефтепереработку, химию, нефтехимию, экологию, энергетику и других [1 – 4]. Целенаправленное получение наночастиц и нанесение их на мезопористые материалы, пронизанные системой пор нанометрового размера, открывает новые возможности получения наноструктурированных катализаторов. Расширение круга реакций с использованием металлов в наноразмерном состоянии представляет практический интерес.

TiO_2 является известным катализатором фотокаталитических процессов, в том числе и для реакции разложения H_2S [5, 6]. В представленной работе рассмотрено низкотемпературное разложение H_2S на Таганском монтмориллоните в натриевой форме (NaMM) с добавками анатаза с различным размером частиц при ультрафиолетовом (УФ) и солнечном облучении.

Экспериментальная часть

Титансодержащие на монтмориллоните катализаторы готовили путем механического смешения анатаза с разным размером TiO_2 – частиц (5 – 8 нм, 70 и 100 нм) с NaMM, который относится к числу мезопористых материалов. Использовали 5% титансодержащие контакты. Анатаз разной дисперсности был приготовлен гидротермальным методом [4]. Дисперсность анатаза определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM – 100 CX.

Образец катализатора перед экспериментом подвергали осернению при 500 °С.

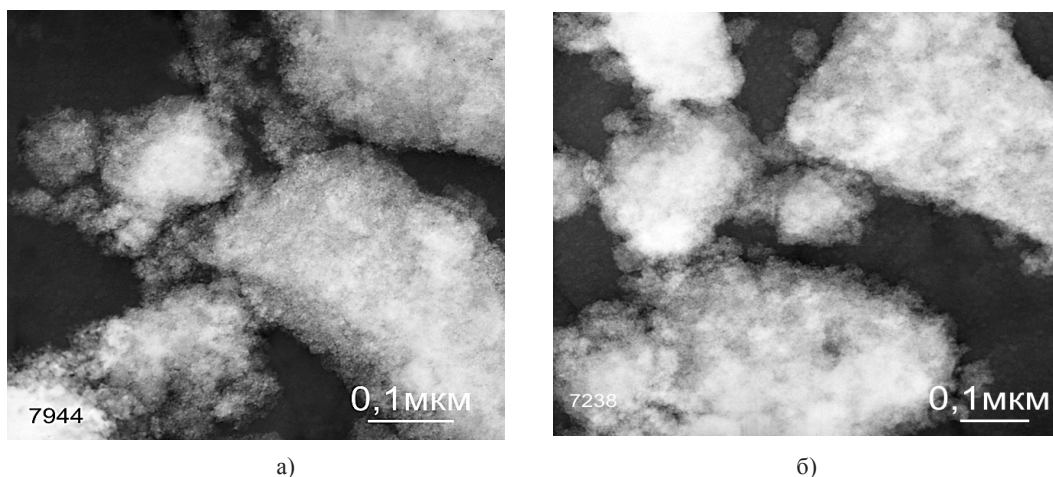
Разложение H_2S проводили под действием УФ – облучения ртутной кварцевой лампы мощностью 100 Вт. Методика опытов описана в [6]. Для разложения сероводорода под действием солнечного света с использованием концентратора солнечной энергии применена методика [7]. Контроль за выделением водорода осуществляли хроматографически. Появление непрореагировавшего сероводорода в эксперименте фиксировали по помутнению раствора азотнокислого кадмия из-за выпадения нерастворимого осадка CdS , который определяли взвешиванием и рассчитывали конверсию H_2S к фиксируемому моменту.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое изображение поверхности частиц анатаза с размером 5–8 и 70 нм дано на рис.1. Сыпьевидные частицы собраны в агрегаты различной величины и плотности.

Данные по фотокаталитическому разложению сероводорода на анатазсодержащих образцах различной дисперсности представлены в таблице 1.

При объёмных скоростях подачи сероводорода до 160 час⁻¹ наблюдается полное разложение H_2S при длительных нагрузках. С увеличением скорости подачи до 400 – 550 час⁻¹ происходит падение конверсии до 96 – 92 %. Изменение критического времени полного разложения H_2S отражено на рисунке 2, а конверсии H_2S от размера частиц на рисунке 3.



Электронно-микроскопический снимок (темнопольный) поверхности частиц анатаза (а) 70 нм (б) 5-8 нм

Таблица 1. Зависимость конверсии H₂S от объемной скорости подачи (щ) при УФ – облучении на анатазосодержащих NaMM различной дисперсности

Размер частиц TiO ₂	щ, час ⁻¹	t* _{крит} , мин	Конверсия, 6%	Число циклов
5 -8 нм	40	40	100	4
	160	40	100	
	400	33	98,5	
	550	25	96,5	
70 нм (1)	40	40	100	4
	160	40	100	
	400	25	96	
	550	15	94,5	
100 нм (3)	40	40	100	4
	160	40	100	
	400	17	95	
	550	10	92	

* Критическое время работы катализатора до появления непрореагировавшего H₂S

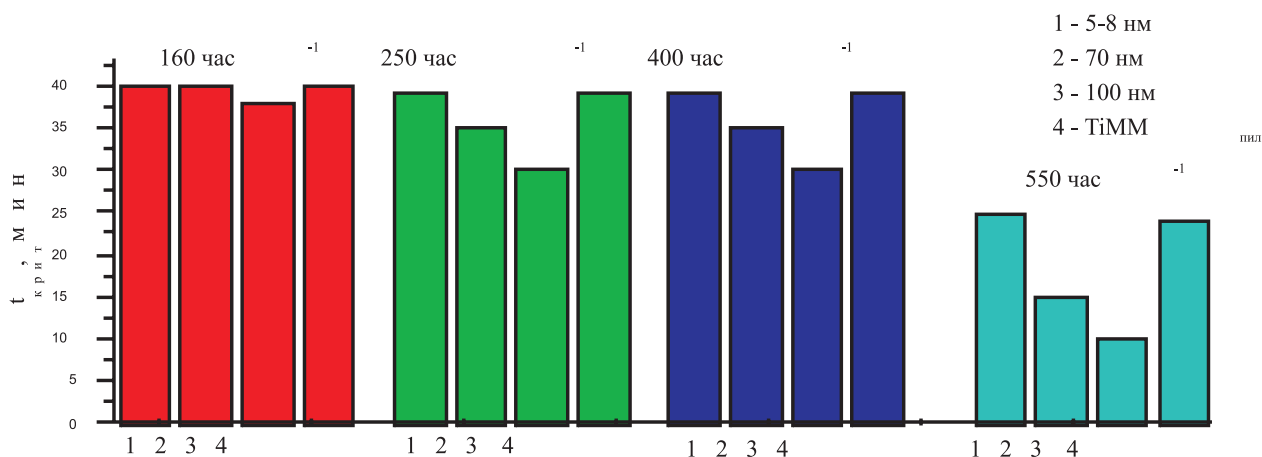
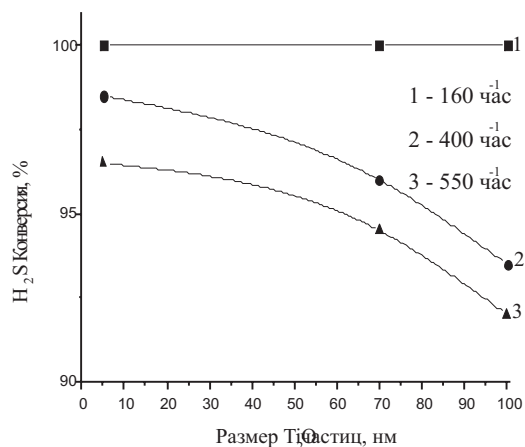


Рис. 2. Изменение времени полного разложения H₂S (t_{крит}) для TiO₂ – NaMM – катализаторов с частицами анатаза разной дисперсности при УФ – облучении (1 – 3) и-pillарированного титаном NaMM (4)

Таблица 2. Физико-химические характеристики анатаза разной дисперсности

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V_{max} , см ³ /г	Относительное количество пор, %	
			до 20 Е микропоры	20 – 80 Е мезопоры
5 нм	145,2	0,18	14,8	85,2
70 нм	13,5	0,14	5,8	94,2
100 нм	9,9	0,11	4,8	95,2

Рис. 3. Зависимость конверсии H_2S от дисперсности анатаза при УФ-облучении

Если при $\omega = 160 \text{ час}^{-1}$ время полного разложения H_2S практически одинаково для всех образцов с размерами частиц (5; 70 и 100 нм), то для $\omega = 400 \text{ час}^{-1}$ активность $TiO_2/NaMM$ с размером частиц 5 нм в 2 раза больше, чем для 100 нм частиц анатаза.

Из анализа полученных результатов следует, что максимальной активностью обладают катализаторы с 5 – 8 нм размером TiO_2 – частиц (рис. 2 – 3). Для 100 нм – TiO_2 – образца наблюдается наибольшее падение активности при увеличении нагрузки катализатора.

Стабильность работы контактов отмечена числом циклов по 40 минут (табл. 1). Она также оптимальна для 5 нм TiO_2 – образца.

Для определения структурной чувствительности изучаемой реакции были определены величины удельных поверхностей, распределение пор по размерам и другие текстурные характеристики анатаза различной дисперсности (табл. 2) по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

Из данных таблицы 2 следует значительное увеличение $S_{уд}$ анатаза с размером частиц 5 – 8 нм (145,2 м²/г), в то время как у анатаза с размером частиц 70 и 100 нм $S_{уд}$ составляет 13,5 и 9,9 м²/г. Максимальный объем пор 0,18 см³/г у TiO_2 – частиц размером 5 – 8 нм. Кривые распределения

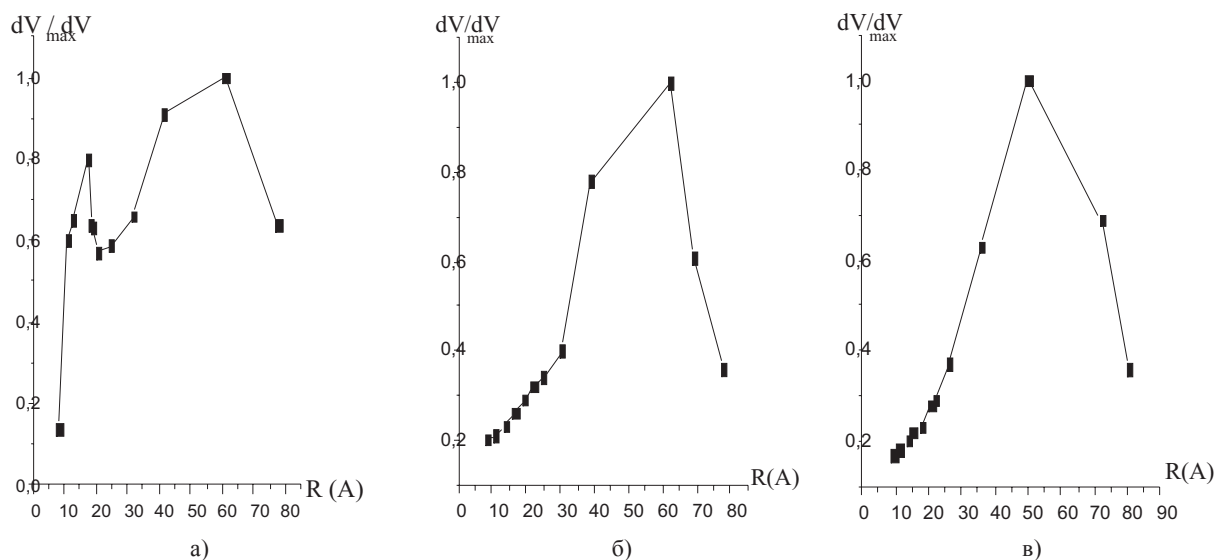


Рис. 4. Кривые распределения пор по их эффективным радиусам для анатаза с размером частиц (а) – 5 – 8 нм; (б) – 70 нм; (в) – 100 нм

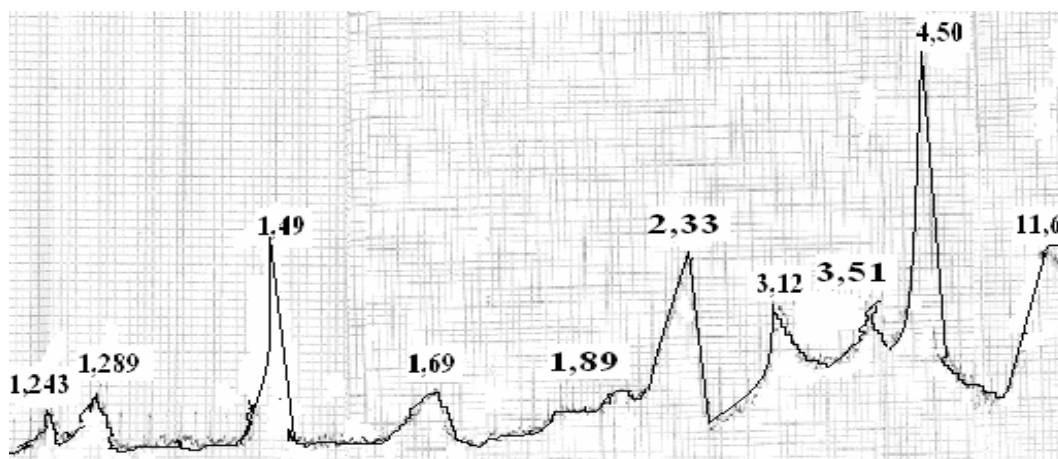


Рис. 5. Дифрактограммы пилларированного титаном Таганского ММ

пор по эффективным радиусам представлены на рисунке 4.

Преобладающими порами в анатазе являются мезопоры (20 – 80 Е). Их относительное количество максимально для 100 нм – анатаза. Для 5 – 8 нм – анатаза число микропор составляет 14,8 %, в то время как для 100 нм – анатаза их количество снижается до 4,8 %.

Интересно сопоставление данных, полученных при механическом смешении анатаза с NaMM, с результатами эксперимента для близкой системы – пилларированного гидроксихлоридом титана монтмориллонита с тем же содержанием TiO_2 (5 % масс.), полученного по методике [8].

Данными РФА показано, что образующийся при пилларировании NaMM столбчатый TiO_2 является анатазом. Идентификация проведена по рефлексам образцов 3,51; 1,89; 1,69; 1,49. Рефлексы чистого анатаза: 3,51; 2,33; 1,89; 1,69; 1,49.

Следует отметить, что для пилларированного титаном NaMM первый базальный рефлекс сохраняется и составляет 11,6 Е, т.е. при пилларировании натриевой формы монтмориллонита гидроксихлоридом титана фиксируется частичное раздвижение слоев ММ, а следовательно, внедрение TiO_2 между слоями NaMM. Если при механическом смешении частиц анатаза (100 нм) с NaMM не приводит к значительному изменению величины $S_{уд}$ (от 44 м²/г), то у пилларированного титаном системы $S_{уд}$ возрастает до 151,5 м²/г, т.е. более чем в 3 раза.

Согласно данным электронной микроскопии у образцов, прошедших обработку в H_2S фиксируются крупные (100–150 нм) частицы анатаза –

TiO_2 (JSPDS, 21 – 1273). Размер частиц анатаза сопоставим, таким образом, с реактивным TiO_2 (100 нм). Полупрозрачные частицы, величиной на порядок меньшей, чем у анатаза, входят в состав этих агрегатов и могут быть расшифрованы как продукты взаимодействия TiO_2 с H_2S . Степень взаимодействия TiO_2 с H_2S определяется методом приготовления и составом композитного катализатора. При обработке сероводородом при 500 °С образцов, полученных механическим смешением TiO_2 (анатаз) с NaMM по микродифракции образцов были идентифицированы сульфиды состава $Ti_{0,77}S$ и Ti_5S_8 с размером частиц 100 – 150 Е. На соответствующем пилларированном титаном NaMM обнаружены рефлексы Ti_5S_8 . Размер отдельных сульфидов 20–30 нм.

Сопоставление данных по активности смешанных TiO_2 (анатаз) + NaMM и пилларированных TiMM – систем показывает, что при УФ – облучении при всех скоростях подачи H_2S активности 5 % TiO_2 катализаторов: смешанного с NaMM 5 нм анатаза и пилларированного титаном NaMM совпадают (рис. 2).

Открытым остаётся вопрос о структурной чувствительности реакции. Согласно общим положениям теории катализа [2] для достижения максимальной активности в структурно-нечувствительных реакциях необходимо получение наночастиц металла максимальной дисперсности, что позволяет в наибольшей степени использовать нанесенный металл $S_{уд} = const$.

Общая активность и производительность таких реакций оказываются пропорциональными дисперсности металла (рис. 6).

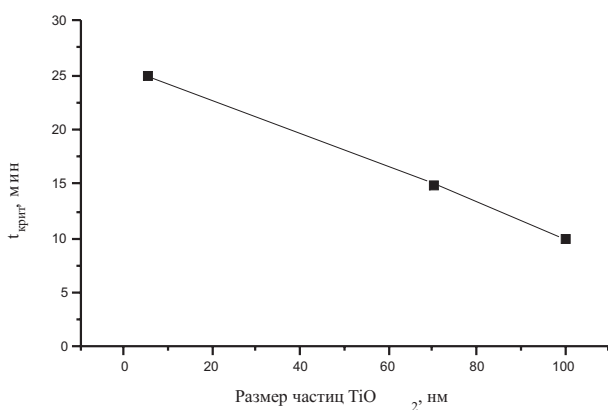


Рис. 6. Зависимость активности TiO₂ – NaMM-катализаторов от дисперсности частиц анатаза

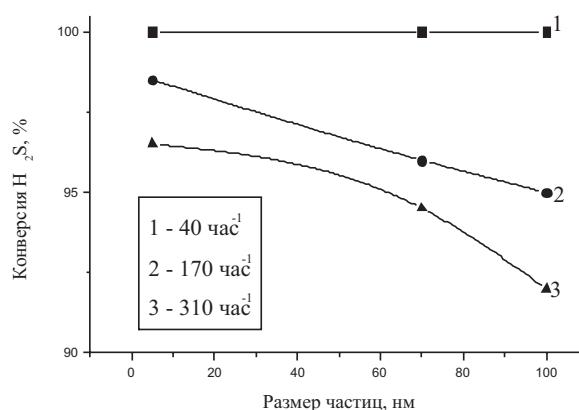


Рис. 7. Зависимость степени конверсии H₂S от дисперсности частиц анатаза при солнечном облучении при разных объёмных скоростях его подачи

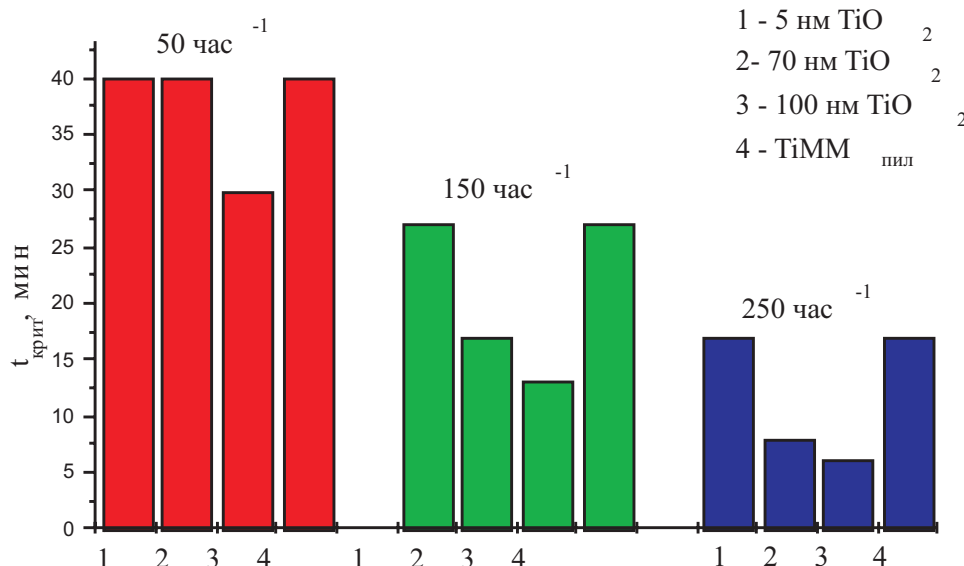


Рис. 8. Изменение времени полного разложения H₂S (t_{крит}) для NaMM – катализаторов, модифицированных частицами анатаза разной дисперсности, при солнечном облучении

Таблица 3. Зависимость конверсии H₂S от объёмной скорости подачи(щ) H₂S на NaMM – катализаторах, содержащих TiO₂ различной дисперсности, при солнечном облучении

Размер частиц TiO ₂ (нм)	щ, час ⁻¹	t _{крит} , мин	Конверсия б, %
5 – 8	40	40	100
	166	14	98,3
	309,4	5	95,8
70	40	40	100
	166	14	96,5
	307	5	94
100	17,5	40	100
	166,7	12	96
	309	5	93

В опытах с катализаторами фотокаталитического разложения H_2S можно принять за активность время полного разложения H_2S при максимальной высокой задаваемой скорости его подачи. Пропорциональная зависимость скорости реакции от размера частиц анатаза дают основание говорить о структурной нечувствительности реакции.

Данные активности катализаторов с использованием анатаза с разной дисперсностью в фоторазложении H_2S при солнечном облучении представлены в таблице 3 и на рисунке 7.

Наибольшие конверсия и время работы катализатора до проскока сероводорода отмечены, как и при УФ – облучении, для анатазосодержащего образца с размером частиц TiO_2 – 5 – 8 нм (табл. 3 и рис. 4).

Из рисунка 4 видно, что при объёмной скорости, равной 40 час^{-1} , все три катализатора полностью разлагают H_2S на водород и серу при солнечном облучении. С ростом объёмных скоростей подачи сероводорода до $170 - 310 \text{ час}^{-1}$ конверсия снижается, причем, чем больше размер частиц модифицирующего анатаза в составе катализатора, тем ниже конверсия H_2S (рис. 7, кривые 2,3)

Следует отметить, что активности TiO_2 – содержащих образцов при УФ – облучении, как это показывает сравнение рисунков 1–5 выше, чем при солнечном облучении.

В результатах опытов с использованием солнечного облучения следует учитывать более широкий диапазон спектра, приходящийся на УФ – излучение, ответственный за фотокаталитическую активность.

Заключение

Результаты испытаний анатазосодержащих на монтмориллоните катализаторов свидетельствуют, таким образом, о том, что размерность TiO_2 – частиц оказывает значительное влияние на активность приготовленных контактов как при ультрафиолетовом, так и при солнечном облучении, существенно увеличиваясь с уменьшением размера частиц. Это проявляется в максимальной конверсии H_2S и увеличении времени работы контакта с полным разложением сероводорода. Смешение анатаза с дисперсным монтмориллонитом сохраняет заданную размерность частиц анатаза, а общая активность катализатора увеличивается с ростом дисперсности частиц ана-

таза, что представляет интерес для приготовления эффективных катализаторов очистки сероводородсодержащих газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В.Н. Катализ и нанотехнологии: от фундаментальных исследований до крупномасштабной промышленности современной России// Катализ в промышленности. Спец. выпуск. 2008. С. 6 – 17.
2. Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Бекк И.Э. и др. Размерные эффекты в катализе нанесенными наночастицами металлов// Катализ в промышленности. Спец. выпуск. 2008. С. 44 – 56.
3. Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З. Некоторые аспекты практического использования наноматериалов в катализе// Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 10 – 20.
4. Сембаев Д.Х., Ивановская Ф.А., Михайловская Т.П. и др. Влияние размера частиц TiO_2 на каталитическое действие $V - Ti - Zr - O$ – катализатора в окислительных превращениях в – пиколина// Известия НАН РК. Сер. хим. 2009. № 6. С. 46 -50.
5. Yuijun M.A., Hongjian Y., Xu Zong et. al. Photocatalytic splitting of H_2S to Produce Hydrogen by Gas – Solid Phase Reaction// Chin. J. Catalys. 2008. Vol. 29. № 4. P. 313 -315.
6. Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Ким О.К., Комашко Л.В., Григорьева В.П. Низкотемпературное разложение сероводорода на TiO_2 – содержащих катализаторах // Известия НАН РК. Сер. хим. 2007. № 5. С. 6 -9.
7. Султанбаева А.Б., Уалиханова А.У. Фотокаталитическое разложение сероводорода// Междунар. научно-техн. конф.: Проблемы и перспективы развития науки и техники. Актау. 1996. С. 218 – 220.
8. Сычев М.В., Костоглод М.Ю., Астрелин И.М. Исследование пористой структуры столбчатых глин. I Монтмориллонит, фиксированный оксидом Cr (III)// Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. № 1. – С. 114 – 121.

Резюме

H_2S -тің фотокаталитикалық ыдырау реакциясы кезінде құрамында анатазы бар монтмориллонит катализаторларының белсенділігіне TiO_2 -нің бөлшектерінің өлшемдерінің әсері қарастырылды. TiO_2 -нің бөлшектерінің 100 нм бастап 5–8 нм дейін азаюы H_2S -тің конверсиясының артуына әкелетіні көрсетілген.

Summary

An influence of TiO_2 – particles size on activity of anatase – containing catalysts based on montmorillonite in reaction of hydrogen sulfide photo catalytic decomposition was studied. It was shown, that the decreasing of TiO_2 particles size from 100 to 5 – 8 nm becomes to the increasing of H_2S conversion.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова

Поступила 20.12.09 г.

УДК 541.64+547.979.7+541.427.49

Н.М. ЖУНУСБЕКОВА, К.А. БЕРДЫКУЛОВА, Т.К. ДЖУМАДИЛОВ, Е.А. БЕКТУРОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ FE (III)-ФЕОФИТИНА «b» НА ПОЛИМЕРНОМ НОСИТЕЛЕ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5- ВИНИЛПИРИДИНА В СРЕДЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Изучены особенности комплексообразования гидрогеля 2-метил-5-винилпиридина с пигментом Fe³⁺-феофитина в среде этилового спирта. Установлено, что иммобилизация пигмента металлофеофитина на полимерном носителе в среде этилового спирта сопровождается образованием координационных связей. Найдено, что основной вклад в образование координационно-связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. С помощью спектрофотометрических методов исследований доказано образование координационного комплекса γ-2М5ВП–Fe³⁺-феофитин в среде этилового спирта. В результате проведенных исследований определена оптимальная концентрация комплексообразования 2,5×10⁻⁵ моль/л, при которой степень связывания принимает значение 92 %.

В последние годы порфиринам уделяется много внимания в научном мире. Комплексы порфиринов с металлами (металлопорфирины) относятся к ряду жизненноважных молекул, обеспечивающих развитие всего живого на земле. К числу таких металлопорфиринов следует отнести хлорофилл-магнийевый комплекс как один из наиболее важных биологических соединений на Земле, участвующий в процессе фотосинтеза. Протопорфирины Fe²⁺ и Fe³⁺ обеспечивают дыхание живых существ [1]. Сказанное выше убеждает в уникальности молекул металлопорфиринов, в их большой важности в биохимических процессах, технике, медицине и дает право поставить их в один ряд с белками, нуклеиновыми кислотами, углеводами и липидами. Макроциклическая ароматическая природа молекул металлопорфиринов с сопряженной π-системой, обуславливает их необычные физические и физико-химические свойства, такие как термическая устойчивость, растворимость, а также механизмы образования и распада металлопорфиринов в растворах [2]. Способность порфиринов к сверхкоординации практически со всеми металлами периодической системы позволяет решить многие научные проблемы. В настоящее время в литературе известны работы, посвященные рассмотрению с помощью порфиринов возможностей дальнейшего развития таких теорий, как теория строения молекул, теория внутримолекулярной энергетики, теории строения растворов, ферментативного катализа и т. д. [3-6]. Данная работа посвящена изучению особенностей комплексообразования Fe³⁺-

металлокомплекса феофитина «b» на полимерном носителе – гидрогеле поли-2-метил-5-винилпиридина в среде этилового спирта.

Экспериментальная часть

Нами был выделен порфирин (феофитин «b») из растительного сырья – крапивы двудомной. Методика выделения и разделения порфиринов описана в работе [7]. Гели поли-2-метил-5-винилпиридина синтезировали путем радикальной полимеризации исходных мономеров в присутствии сшивающего агента эпихлоргидрина [8]. Коэффициент набухания (K_n) гидрогелей определяли гравиметрическим методом. Электронные спектры поглощения (ЭСП) феофитина а и b, а также оптическую плотность растворов комплексов порфиринов при различном мольном соотношении компонентов, участвующих в реакции измеряли на спектрофотометре UV/VIS spectroscopy Lambda 35, Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

Ковалентное, ионное или координационное взаимодействие порфиринполимеров полностью зависит от особенности строения и многообразия функционального замещения порфиринов и их аналогов [9].

В ходе исследований получены тройные комплексы на основе гидрогеля поли-2-метил-5-винилпиридина (γ-2М5ВП), соли металла Fe³⁺, а также феофитина «b» в растворе этилового спирта. Нами определены критические значения K_n γ-2М5ВП в воде и в среде этилового спирта, где

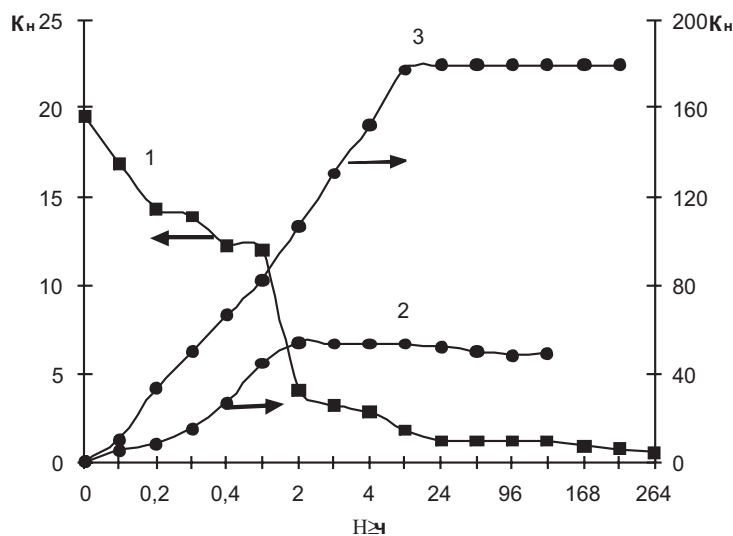


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента набухания г-2М5ВП от времени при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этанола (1), исходного г-2М5ВП в среде этанола (2) и в воде (3)

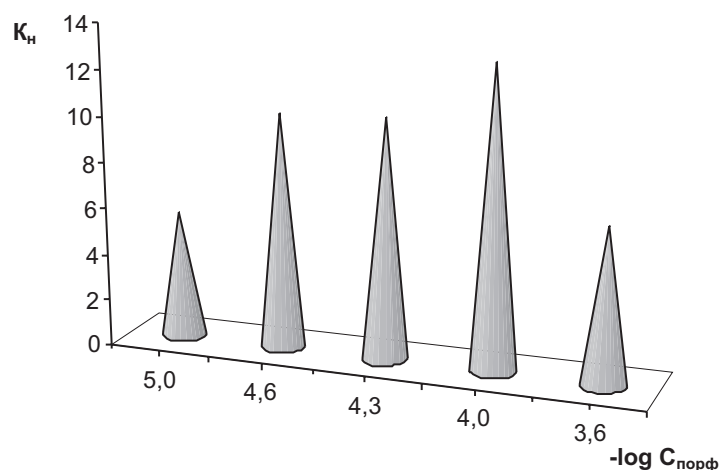


Рис. 2. Зависимость изменения коэффициента набухания г-2М5ВП от $-\log$ концентрации порфирина при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этанола

определяющим фактором является природа растворителя. Известно, что одним из основных свойств гидрогелей, отличающих их от исходных соединений, является набухание. Нами изучена кинетика набухания исходного г-2М5ВП и сжатия при комплексообразовании с металлофеофитином. На рис. 1 представлены результаты постепенного сжатия г-2М5ВП при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином (кривая 1), а также набухания в среде этилового спирта (кривая 2) и воды (кривая 3) в зависимости от времени.

С увеличением времени комплексообразования г-2М5ВП с Fe^{3+} -феофитином (кривая 1) со-

провождается постепенной контракцией образца геля, достигающей предельных значений за 24 ч при $K_n < 1$. Следует полагать, что контракция или сжатие гидрогеля происходит за счет изменения гидродинамических размеров сетки вследствие координационного взаимодействия азотных групп сшитого пиридина с ионом металла, закрепленном на феофитине внутрикмплексной связью.

Иначе обстоит дело при исследовании кинетики набухания г-2М5ВП в среде этилового спирта (кривая 2) и воды (кривая 3). Видно, что со временем постоянные значения K_n г-2М5ВП в воде, равные ~ 180 , преобладают над полученными

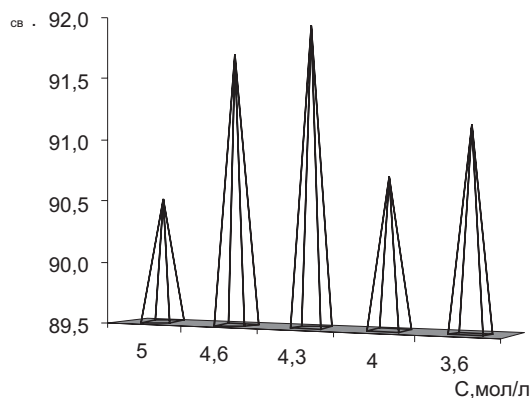
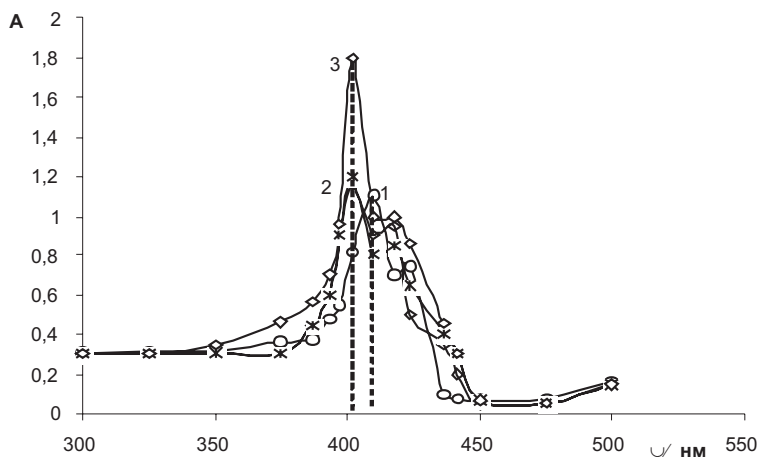


Рис. 3. Зависимость степени связывания геля пиридина от концентрации порфирина

Рис. 4. Зависимость количества адсорбированного Fe^{3+} -фтофитина, выраженного в молях (1) и граммах (2) в расчете на 1г образца геля пиридина от концентрации порфирина

ми критическими значениями K_n в спирте, равные ~ 50 . Исходя из полученной разницы в значениях K_n , можно судить о качестве используемых растворителей. В данном случае этиловый спирт подавляет набухание образца г-2М5ВП и, предположительно, является худшим растворителем, в сравнении с водой. На рис. 2 представлена зависимость изменения K_n г-2М5ВП от концентрации Fe^{3+} -фтофитина при массовом соотношении фтофитин÷ Me^+ , равном 1÷50.

Взаимодействие геля пиридина с Fe^{3+} -фтофитином сопровождается постепенным понижением K_n до постоянных значений, равных 5-10 в зависимости от концентрации раствора. Следует полагать, что плавное изменение размеров сетки гидрогеля в растворе Fe^{3+} -фтофитина связано с образованием тройного комплекса за счет координационных связей.

Степень связывания сшитого пиридина с металлофтофитином рассчитывали на основе данных УФ спектроскопии путем нахождения зависимости оптической плотности от концентрации металлопорфирина после комплексообразования (рис. 3). Полученные результаты превзошли все ожидания и показали высокие значения степени связывания г-2М5ВП с Fe^{3+} -фтофитином, равные 90-92 %. Показано, что наибольшая степень связывания 92 % соответствует концентрации равной $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л. Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что концентрация $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л является оптимальной для образования тройного комплекса за счет координационных связей между молекулами Fe^{3+} -фтофитина и аминокруппами геля пиридина.

На рис. 4 представлена количественная зависимость адсорбированного Fe^{3+} -фтофитина

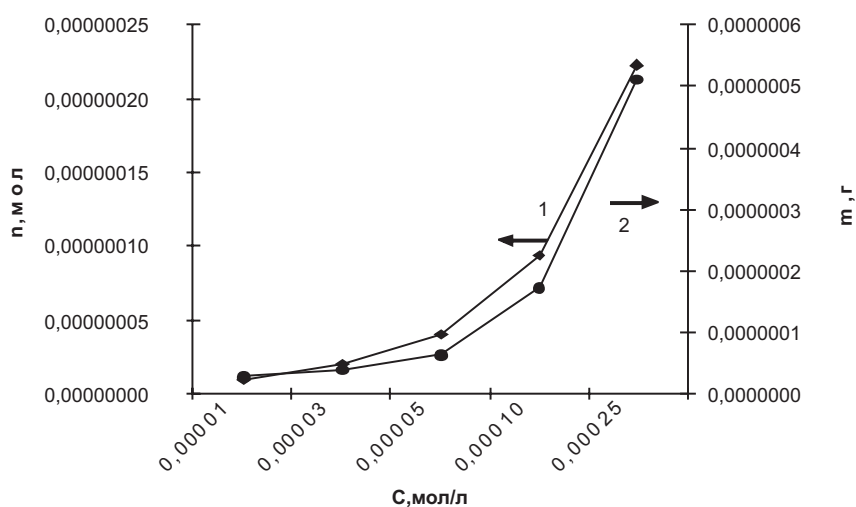


Рис. 5. УФ спектры раствора металлопорфирина до (1) и после комплексообразования (2, 3) в среде этилового спирта

от концентрации порфирина, выраженная в молях и граммах. В данном случае количество молей (кривая 1) эквивалентно массе адсорбированного Fe^{3+} -феофитина (кривая 2), рассчитанной на 1 г массы геля. Полученные результаты соответствуют зависимости степени связывания геля пиридина от концентрации порфирина. Очередным подтверждением образования тройного комплекса γ -2M5BP- Fe^{3+} -феофитин посредством координационных связей являются УФ спектры металлопорфирина (рис. 5). В ранних работах были изучены изменения в электронных спектрах поглощения феофитина и его металлокомплексов, а также полимерпорфириновых комплексов в зависимости от влияния окружающего органического растворителя [10, 11].

Так, самый интенсивный пик спектра феофитина «b», снятого в растворе этилового спирта, проявляется при 410,5 нм. При сравнении спектров, снятых до и после комплексообразования в среде этилового спирта, явно наблюдаются смещения максимумов полос поглощения от 410,5 до 402 нм, что и является обоснованием координационного взаимодействия для тройной системы 2M5BP- Fe^{3+} -феофитин.

В результате проделанной работы изучены особенности комплексообразования гидрогеля 2-метил-5-винилпиридина с пигментом Fe^{3+} -феофитина в среде этилового спирта. Установлено, что иммобилизация пигмента металлофеофитина на полимерном носителе в среде этилового спирта

сопровождается образованием координационных связей за счет соответствия геометрических параметров атома – комплексообразователя и координационной полости лиганда, что является одним из необходимых условий образования стабильных полимерных металлопорфириновых комплексов. Найдено, что основной вклад в образование координационно связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. С помощью спектрофотометрических методов исследований доказано образование координационного комплекса γ -2M5BP- Fe^{3+} -феофитин в среде этилового спирта, при этом найдена оптимальная концентрация комплексообразования, равная $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, при которой степень связывания принимает значение 92 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dolphin D., Sternberg E. Медицинское применение красителей. Обзор фотодинамической терапии // Chem. Funct. Dyes. 1989. P. 587–597.
2. Chuanliu Wu, Qing-Hua Xu. Enhanced One- and Two-Photon Excitation Emission of a Porphyrin Photosensitizer by FRET from a Conjugated Polyelectrolyte // Macromolecular Rapid Communications. 2009. №30. P. 504–508.
3. Койфман О.И., Агеева Т.А. Методы синтеза полимерсвязанных порфиринов // - В кн.: Успехи химии порфиринов. - СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2001. Т. 3. С. 260–283.
4. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Л. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев; Наукова Думка. 1985. 256 с.
5. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 178–179.

6. *Smith K.M.* Porphyrins and metalloporphyrins. Amsterdam: Els. Sci. Publ. Company. 1975. 590 p.

7. *Жунусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А.* Комплексообразование металлопорфиринов с редкосшитой полиакриловой кислотой // Хим. журн. Казахстана МОН РК. 2006. Т. 1. № 10. С. 142 – 147.

8. *Сарова Н.Б., Жунусбекова Н.М.* Сирек тігілген гидрогель – металлфеофитин үштік комплекстерінің металдың әртүрлі құрамдық қатынасында түзілу кинетикасы // Хим. журн. Казахстана. 2006. № 4 (13). 169-172 бб.

9. *Лозински В.И.* Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. №7. С. 641-655.

10. *Zhunusbekova N.M., Dolgova N.A., Berdykulova K.A., Jumadilov T.K., Bekturov E.A.* Interactions of metalloporphyrins with different hydrogels: preparation and application // EPF-09, 12-17.07. 2009. Graz. Austria, P. 1-88.

11. *Жунусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Долгова Н.А., Корганбаева Ж.К., Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К.* Электронные спектры поглощения феофитина (а) и (b) // Вестник КазНУ. Сер. химическая. 2005. №2, Вып. 38. С. 45-51.

Резюме

2-метил-5-винил-пиридиннің этил спирті ортасында Fe^{3+} -феофитиннің пигментімен гидрогел комплекстүзімінің ерекшеліктері зерттелді. Полимерлік тасығыштағы металлфеофитин пигментінің иммобилденуі этил спирті ортасында комплекстүзуші-атомның және лигандтың координациялық жолағының геометриялық параметрлері сәйкес келуі есебінен координациялық байланыс-

тар түзілуімен бірге жүретіні анықталды, бұл тұрақты полимерлік металпорфириндік кешендер түзілуінің қажет шарттарының бірі. Координациялық байланыс-қан комплекстер түзілуіне орталық металл атомының табиғаты көп әсер ететіні анықталды. Спектрфотометр әдістері көмегімен этил спиртіндегі г-2М5ВП– Fe^{3+} - феофитин координациялық комплекс түзілу процесі зерттелді. Комплекс түзілуінің оңтайлы концентрациясы $2,5 \times 10^{-5}$ моль/л шамаға тең болып, байланыс дәрежесі 92 % шамаға жетуі көрсетілді.

Summary

The complexformation features of hydrogel based on 2-methyl-5-vinylpyridine with Fe^{3+} -pheophytin pigment were studied in the ethyl alcohol medium as a result of work. It was established, that immobilization of Fe^{3+} -pheophytin pigment on the polymeric carrier in the ethyl alcohol medium accompanied by the formation of coordination interactions due to geometrical parameters conformity of complexformed atom and coordination cavity of ligand. This is one of necessary conditions of the stable polymeric porphyrin complex formation. It was found, that the basic contribution to the coordination-connected complex formation is carry in the nature of the central atom of metal. The coordination complexformation of g-2M5VP with Fe^{3+} -pheophytin in the ethyl alcohol medium were proved by the methods of UV-VIS spectroscopy. The optimum complexformation concentration $2,5 \times 10^{-5}$ mol/l and connection degree 92 % were determinated.

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», г. Алматы, Поступила 10.12.09 г.

Н.М. ЖУНУСБЕКОВА

ИММОБИЛИЗАЦИЯ Co (II)- И Fe (III)-МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФЕОФИТИНА «b» НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Изучена иммобилизация металлокомплексов феофитина b на гидрогеле поли-4-винилпиридина в среде этилового и изопропилового спиртов. С помощью спектрофотометрических методов исследований рассчитано количество иммобилизованного Co^{2+} -феофитина, установлено, что образование комплексов г-4ВП– Co^{2+} -феофитин и г-4ВП– Fe^{3+} -феофитин в среде этилового и изопропилового спиртов происходит за счет координационного связывания. Обнаружено, что основной вклад в образование координационно связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. Показано влияние жесткости структуры г-4ВП и качества растворителей на «частичное» комплексообразование.

Интерес к самоорганизующимся структурам на основе металлокомплексов порфиринов как природного происхождения, так и их моделям неизменно возрастает. Порфирины – макроциклы, обладающие особой многоконтурной ароматической структурой, способные к образованию сверхпрочных внутрикомплексных соединений практически со всеми металлами периодической системы и к сверхкоординации. Указанные свойства позволяют решать многие научные проблемы. В данной области исследования проводятся на протяжении многих лет, и к настоящему моменту были рассмотрены перспективы развития с помощью порфиринов теории строения молекул, внутримолекулярной энергетики, теории строения растворов, теории ферментативного катализа и т. д. [1, 2].

Данная работа посвящена изучению иммобилизации Co (II)- и Fe (III)-металлокомплексов феофитина «b» на полимерных матрицах поли-4-винилпиридина в среде изопропилового и этилового спиртов.

Экспериментальная часть

Порфирин (феофитин «b») выделен из растительного сырья - крапивы двудомной. Методика выделения и разделения порфиринов описана в работе [3].

Гели поли-4-винилпиридина синтезировали путем радикальной полимеризации исходных мономеров в присутствии сшивающего агента эпихлоргидрина. Синтезированные образцы гелей

промывали дистиллированной водой в течение двух недель до постоянных значений pH. Образцы высушивали при комнатной температуре, затем – в эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса [4]. Коэффициент набухания (K_n) гидрогелей определяли гравиметрическим методом. Электронные спектры поглощения (ЭСП) феофитина a и b, а также оптическую плотность растворов комплексов порфиринов при различном мольном соотношении компонентов, участвующих в реакции, измеряли на спектрофотометре UV/VIS spectroscopy Lambda 35, Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

Известно, что введение небольших азотсодержащих молекул, таких как пиридин и имидазол, в металлопорфириновые каталитические системы существенно влияет на их каталитическую активность и на селективность некоторых процессов [5,6].

Исследование комплексообразования г-4ВП с Co^{2+} и Fe^{3+} -феофитином «b» в среде этилового и изопропилового спиртов показало разное поведение изучаемого геля.

На рис. 1 наглядно представлена кинетика набухания исходного сухого г-4ВП в воде (кривая 1), в среде этилового спирта (кривая 4), изопропилового спирта (кривая 5) и сжатия исходного набухшего г-4ВП при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этилового и изопропилового спиртов (кривые 2,3), а также в присутствии Co^{2+} -феофитина в растворах соответствую-

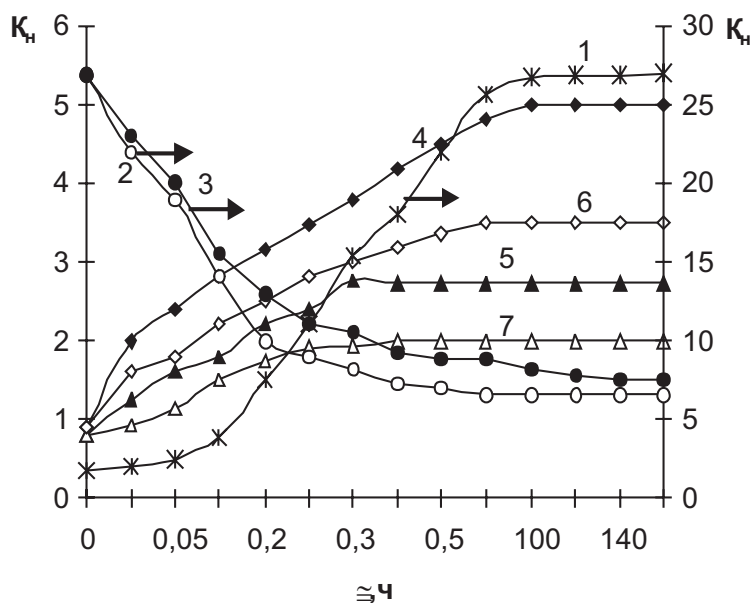


Рис. 1. Зависимость коэффициента набухания г-4ВП от времени в воде (1), при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этилового (2) и изопропилового спиртов (3), набухания исходного сухого г-4ВП в среде этилового спирта (4), изопропилового спирта (5), в растворах Co^{2+} -феофитина с этиловым спиртом (6) и в растворах Co^{2+} -феофитина с изопропиловым спиртом (7)

ющих спиртов (кривые 6, 7) в зависимости от времени.

При рассмотрении кинетики набухания исходного сухого г-4ВП в воде, в среде этилового и изопропилового спиртов со временем наблюдалось быстрое увеличение размеров сетки в воде, достигших постоянных значений при $K_n > 25$.

Как видно из рисунка, полученные значения K_n в воде преобладают над полученными критическими значениями K_n в спиртах, равных ~ 5 в этаноле и $\sim 2,74$ в изопропиловом спирте. Различие значений K_n г-4ВП в растворах этилового и изопропилового спиртов можно объяснить с учетом качества растворителя и жесткости структуры трехмерной сетки пиридина, которая в том или ином растворителе ведет себя по-разному. Для данной системы изопропиловый спирт является худшим растворителем по сравнению с этиловым спиртом, а вода в свою очередь лучшим, чем этиловый спирт [7].

Аналогичным образом исследована кинетика набухания исходного сухого г-4ВП в присутствии Co^{2+} -феофитина в среде этанола и изопропанола. При сравнении полученных кривых видно, что характер кривых не изменился, за исключением низких значений K_n , свидетельствующих о «частичном» комплексобразовании. Отсюда

можно предположить, что «частичное» комплексобразование возникает за счет подавления спиртами полного набухания образца г-4ВП, препятствующего глубокой диффузии Co^{2+} -феофитина в фазу геля.

Иначе обстоит дело при изучении кинетики комплексобразования с Fe^{3+} -феофитином в среде этилового (кривая 2) и изопропилового спиртов (кривая 3) предварительно набухших образцов г-4ВП. Так, с увеличением времени комплексобразование г-4ВП с Fe^{3+} -феофитином в среде органических растворителей сопровождается постепенной контракцией образцов геля, достигающей предельных значений за 40 мин. при $K_n > 6$.

Следует полагать, что контракция или сжатие гидрогеля происходит за счет изменения гидродинамических размеров сетки вследствие координационного взаимодействия азотных групп шитого пиридина с ионом металла, закрепленном на феофитине внутрикмплексной связью.

Исходя из измерений оптической плотности надгелевой жидкости после комплексобразования, нами рассчитано количество иммобилизованного Co^{2+} -феофитина, соответствующее $3,5 \cdot 10^{-8}$ г на образец полимера (рис. 2).

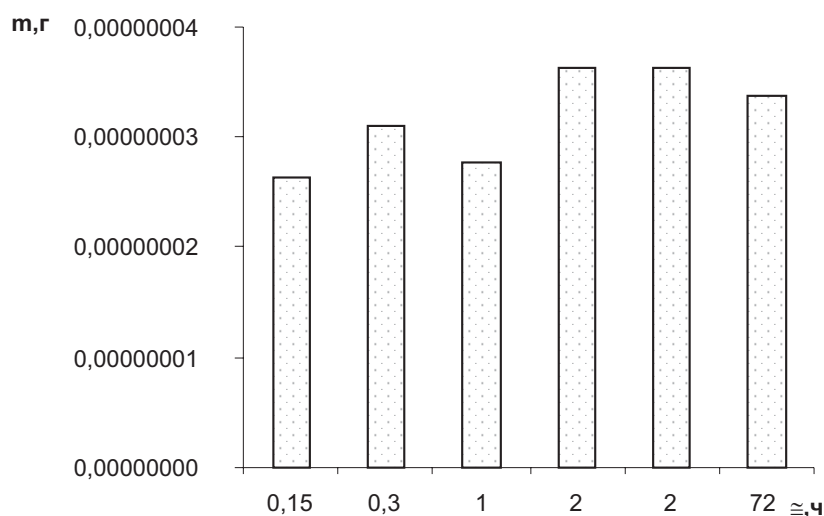


Рис.2. Зависимость количества иммобилизованного Co^{2+} -феофитина от времени

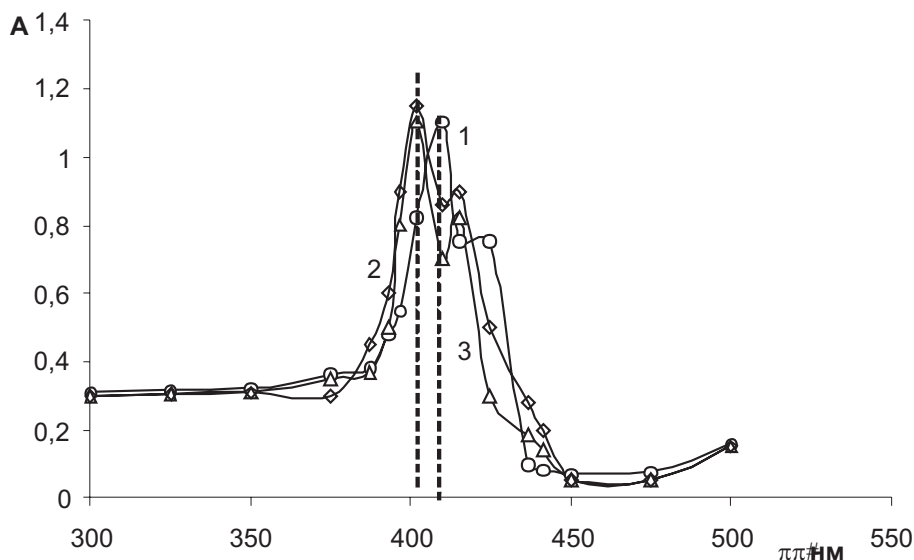


Рис. 3. УФ спектры раствора металлопорфирина до (1) и после комплексообразования (2, 3) в среде этилового спирта

Незначительное количество адсорбированного вещества можно объяснить неглубоким, а «частичным» комплексообразованием за счет жесткости структуры γ -4ВП и качества растворителей, способствующих слабому или «частичному» проникновению металлофеофитина в фазу геля пиридина.

С помощью спектрофотометрических методов исследований получены УФ спектры, подтверждающие образование координационных комплексов γ -4ВП– Co^{2+} -феофитин и γ -4ВП– Fe^{3+} -феофитин (рис. 3). При сравнении спектров, снятых до и после комплексообразования, очевидно сме-

щение максимумов полос поглощения от 410-410,5 до 402-401 нм.

В результате проведенных экспериментов изучена иммобилизация металлокомплексов феофитина b на гидрогеле поли-4-винилпиридина в среде этилового и изопропилового спиртов. Установлено, что иммобилизация металлокомплексов пигмента феофитина b на полимерном носителе происходит за счет координационного комплексообразования заряженных групп полимерного гидрогеля с центральным атомом металла порфирина, причем значительный вклад вносит природа окружающего растворителя. Из полу-

ченных результатов можно сделать вывод о том, что при взаимодействии металлофеофитина с другими соединениями во внутренней сфере лучше совмещаются близкие по своей электронной природе лиганды. Также обнаружено, что основной вклад в образование координационно связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. С помощью спектрофотометрических методов исследований доказано образование координационных комплексов г-4ВП–Co²⁺-феофитин и г-4ВП–Fe³⁺-феофитин в среде этилового и изопропилового спиртов, при этом рассчитано количество иммобилизованного Co²⁺-феофитина. Однако данные гравиметрических методов исследований и невысокие значения количества адсорбированного пигмента объясняются неглубоким, а «частичным» комплексобразованием за счет жесткости структуры г-4ВП и качества растворителей, способствующих слабому проникновению металлофеофитина в фазу геля пиридина.

Таким образом, сделано только несколько выводов по исследованию особенностей комплексобразования г-4ВП с Co²⁺- и Fe³⁺-феофитином в среде органических растворителей, незатронутыми остались такие вопросы, как способ повышения реакционной способности шитого пиридина, возможности применения полученных комплексов в области катализа для создания активных полимер-порфириновых катализаторов, в области медицины для создания фоточувствительных препаратов против раковых заболеваний и т. д. Все вышеизложенное создает предпосылки для дальнейшего глубокого изучения взаимодействия полимеров с порфиринами и их металлокомплексами, а также поиска практического применения конечных продуктов их комплексобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Janson T., Katz J. The porphyrins. N.Y.: Acad.press. 1975. V. 4. P.1-60.
2. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. С. 178-179.

3. Жунусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Комплексообразование металлопорфиринов с редкосшитой полиакриловой кислотой // Хим. жур. Казахстана МОН РК. 2006. Т.1. № 10. С. 142 – 147.

4. Zhunusbekova N.M., Korganbaeva J.K., Jumadilov T.K., Bekurov E.A. The interactions of metalloporphyrins with poly-4-vinylpyridine hydrogel // III International workshop. Almaty. 2008. PS-13. P.50.

5. K.M. Smith. Porphyrins and metalloporphyrins. Amsterdam: Els. Sci. Publ. Company. 1975. 590 p.

6. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Л. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка. 1985. 256 с.

7. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия. 1973. С. 93-96.

Резюме

Этил және изопропил спирттері ортасында металды феофолин поли-4-винилпиридиннің гидрогелінде «b» комплекстерін иммобилизациялау зерттелді. 4ВП-г–Co²⁺-феофитин және 4ВП-г–Fe³⁺-феофитин комплекстерінің түзілуі этил және изопропил спирттері ортасында координациялық байланыстар арқылы жүреді. Координациялық байланысқан комплекстер түзілуіне орталық металл атомының табиғаты көп әсер ететіні анықталды. Спектрфотометр әдісімен иммобилизацияланған Co²⁺-феофитиннің массасы анықталды. 4ВП-гелінің құрылымының қаттылығы мен еріткіштердің сапаларының «ішінара» комплекс түзуіне әсері көрсетілді.

Summary

The immobilization of pheophytin “b” metal complexes on the poly-4-vinylpyridine hydrogel was studied in the medium of ethyl and isopropyl alcohols. The complexformation of g-4VP–Co²⁺-pheophytin and g-4VP–Fe³⁺-pheophytin in the medium of ethyl and isopropyl alcohols due to coordination bonding were established by the methods of spectrophotometric investigations. It was found that the main contribution to the formation of coordination-bonded complexes makes the nature of the central metal atom. The number of immobilized Co²⁺-pheophytin has been calculated. The influences of the rigidity of the g-4VP structure and the quality of solvents on the «partial» chelation were shown.

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

Поступила 25.12.09 г.

М.И. ТУЛЕПОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА, ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ОБРАЗОВАНИЕ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КИЯКТЫ

Дифференциальные кривые распределения частиц углей после механоактивации по размерам и изменение удельной поверхности дисперсных проб показали изменение дисперсного состава угля с протеканием двух процессов, сопутствующих тонкому диспергированию углей: измельчению и агрегации диспергированных частиц.

Известно, что вещества в тонкодисперсном состоянии характеризуются не совсем обычными свойствами: они становятся более химически активными, бурно, иногда со взрывом, реагируют с другими веществами, плавятся при более низких температурах, лучше спекаются, дают более прочные спеки и т. д. Чисто физические процессы трения или измельчения, связанные с приложением механических сил, становятся причиной химических реакций или изменения реакционной способности твердых веществ [1-4].

Экспериментальная часть

В данной работе применялась центробежно-планетарная мельница, работающая по принципу гравитационного измельчения, которое реализуется за счет взаимодействия двух центробежных полей. Скорость вращения платформы составляет 700 оборотов в минуту, скорость вращения размольных сосудов – 1200 оборотов в минуту.

К параметрам, оказывающим влияние на эффективность измельчения, относятся объем, занимаемый шарами, размер шаров, объем из-

мельчаемого вещества, соотношение массы порошка к массе шаров и др. При проведении экспериментальных работ по механохимической обработке сырьевых материалов, учитывая вышеперечисленные параметры, время воздействия варьировалось от 10 до 30 минут. Соотношение массы измельчаемого порошка и мелющих шаров ($M_{п}/M_{ш}$) составляло 1/4; 1/7; 1/10; 1/15.

Для определения фракционного состава измельченных углей применен метод седиментационного анализа.

Результаты и их обсуждение

Любое механическое воздействие на уголь сопровождается его диспергированием. На дисперсный состав полученных порошков углей существенное влияние оказывает время механического воздействия. При измельчении углей Кияктинского и Шубаркольского месторождения (табл. 1) выявлены некоторые общие закономерности, хорошо наблюдаемые по дифференциальным кривым распределения частиц по размерам после механической обработки углей в мельнице.

Таблица 1. Содержание (%) в диспергированных пробах частиц различного размера в зависимости от продолжительности измельчения углей

Уголь	Продолжительность измельчения мин.	Радиус частиц, мкм					
		<0,5	0,5-1	1-2	> 2	r_{max}	r_{min}
Кияктинский	5	54,1	29,2	Н,1	2,6	25	1,3
	10	58,5	24,0	14,0	3,5	32	1,2
	20	66,5	22,2	8,0	3,3	28	1,3
Шубаркольский	5	43,0	45,4	9,0	2,6	45	2,9
	10	41,5	40,5	12,5	5,5	40	2,5
	20	23,0	55,0	14,3	7,7	35	2,6
	30	23,0	59,0	11,6	6,4	34	2,5

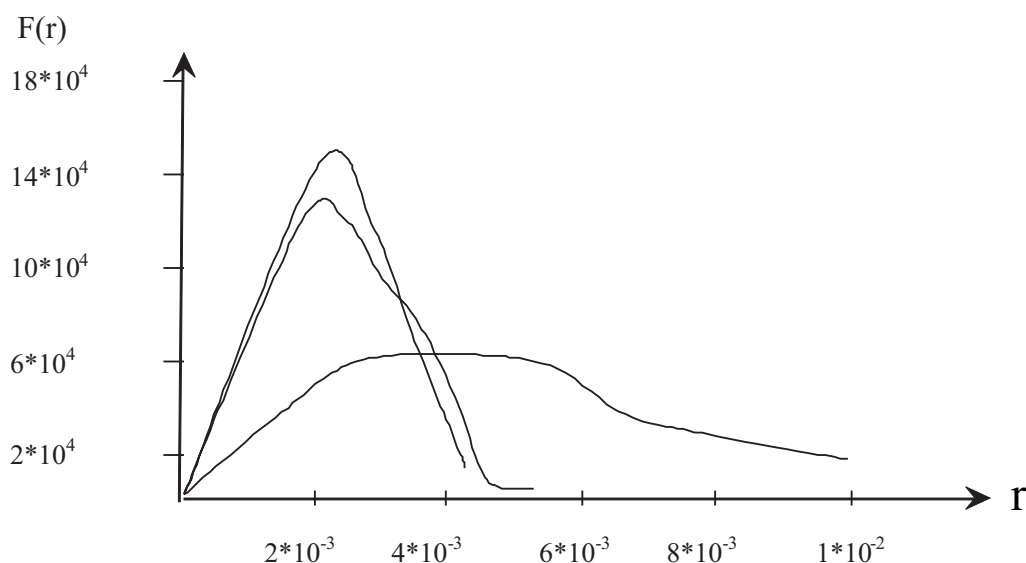


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частичек угля по размерам

Таблица 2. Изменение удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) от продолжительности измельчения для различных углей

Уголь	Продолжительность измельчения, мин.				
	2	3	5	10	20
Княктинский	0,45	0,50	0,69	0,89	0,45
Шубаркольский	0,75	0,80	0,85	0,77	0,68

Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам (рис. 1) имеют один максимум, указывающий на присутствие в полидисперсной системе одной наиболее вероятной фракции. При более продолжительной обработке угля максимум на кривой смещается в сторону меньших радиусов частиц. Это свидетельствует о том, что в наивероятнейшей по массе фракции преобладают более мелкие частицы. При дальнейшей обработке наблюдается укрупнение частиц угля, и максимум на дифференциальных кривых смещается в сторону больших радиусов частиц.

Такое изменение дисперсного состава угля можно объяснить протеканием двух процессов, сопутствующих тонкому диспергированию углей: измельчения и агрегации диспергированных частиц.

Это наблюдение подтверждается данными изменения удельной поверхности углей при измельчении в мельнице во время механической обработки (табл. 2).

Удельная поверхность дисперсных проб при увеличении времени механической обработки

углей возрастает, достигая максимального значения (преобладает процесс диспергирования), а затем уменьшается (преобладает процесс агрегации). Разрушение частиц угля и их агрегация в зависимости от марки угля проявляются при разных продолжительностях измельчения.

На рис. 2 представлена кривая 1 изменения внешней удельной поверхности при продолжительности механического воздействия, соответствующей наибольшей скорости измельчения. На том же рисунке (кривая 2) приведена зависимость изменения пористости углей.

Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что изменение удельной поверхности находится в обратной зависимости от изменения пористости углей разной стадии диспергирования, определяющейся прочностью материала.

В процессе диспергирования углей повышается их активность по отношению к различным реагентам. Увеличение активности может быть вызвано ростом внешней и внутренней поверхности в результате образования новых и раскрытия ранее недоступных пор, а также за счет изменения физико-химической структуры вновь

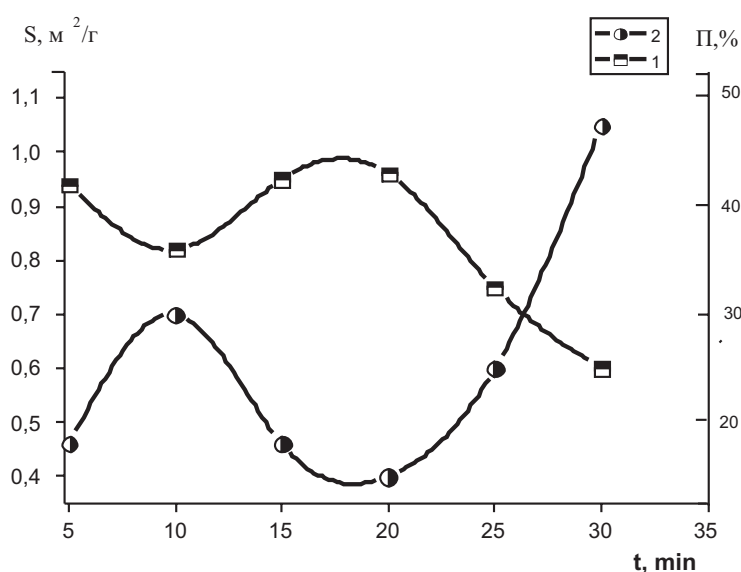


Рис. 2. Изменение удельной поверхности S измельченных углей (1) и пористости угля (2) от продолжительности обработки

Таблица 2. Физико-химические параметры структуры исходных и диспергированных углей

Уголь исходный и после диспергирования в течение 20 мин.	Удельная поверхность	Пористость %	Насыпная плотность
Кияктинский бурый: исходный	0,5	0,45	0,8
диспергированный	0,9	0,32	1,4
Шубаркольский исходный	0,7	0,5	0,9
диспергированный	0,8	0,4	1,1

образованных поверхностей. В связи с этим рассматривается пористая структура углей разной стадии до и после их диспергирования. Характеристика пористой структуры углей обуславливалась объемом микро- и переходных пор, изменением насыпной плотности, удельной поверхностью исходных углей и после их диспергирования.

В таблице 2 приведены показатели пористой структуры исходных углей и после измельчения их в течение 20 мин.

Результаты исследования показывают, что объемы микропор уменьшаются. Как следствие этого, удельная поверхность также увеличивается по сравнению с исходным углем.

Эти данные также подтверждаются данными электронно-микроскопических снимков (рисунки 3 и 4).

В образце присутствуют крупные отдельные массивные частицы размером до 4-5 мкм (рис. 3), а также агрегаты из частиц различной формы

и размеров, причем min (минимальные) размеры составляют 300-500 нм.

После механоактивации (рис. 4) в образце остаются массивные частицы размером 1-2 мкм, однако агрегаты разрыхляются и частицы имеют преимущественные размеры 1000-500 нм и можно различить частицы размером ~200 нм.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в процессе механической обработки преобразуется исходная пористая структура углей, макропоры полностью разрушаются, микропоры – частично. Доступность к микропорам увеличивается, поэтому измеряемый объем этих пор возрастает, вследствие увеличения насыпной плотности. Наряду с преобразованием исходной пористой структуры формируются новые вторичные поры, представляющие собой вновь образованные микротрещины.

После механического воздействия в мельнице на бурый и каменные угли по данным се-

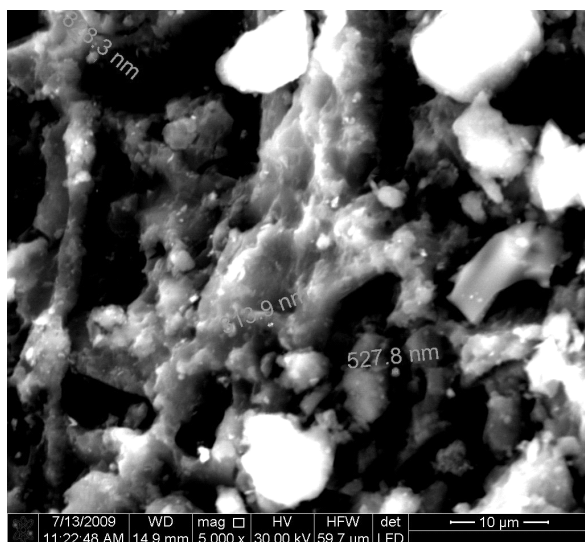


Рис. 3. ЭМ снимок угля «Киякты» исходный

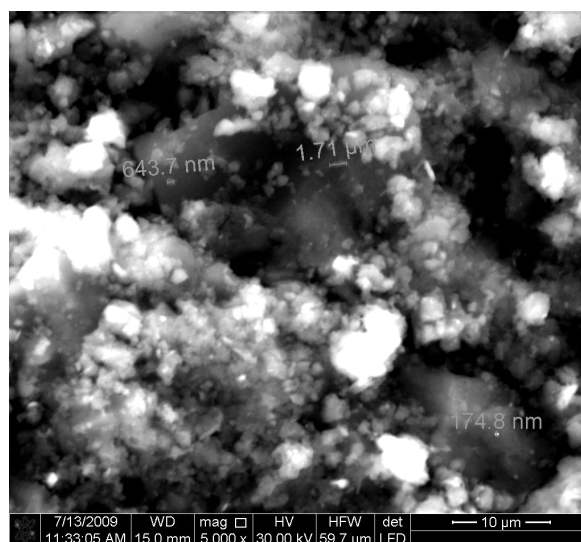


Рис. 4. ЭМ снимок угля «Киякты» после механоактивации

диментационного анализа наблюдали следующий характер изменения удельной поверхности свежеприготовленных порошков в зависимости от продолжительности воздействия (табл. 4). В первые 5-10 мин. измельчения удельная поверхность углей резко возрастает. При более продолжительном воздействии прирост удельной поверхности углей снижается. Такое изменение удельной поверхности можно объяснить процессами измельчения и агрегации диспергированных частиц.

В процессе хранения диспергированных углей удельная поверхность снижается (табл. 4). Одной из причин этого может быть смыкание

вновь образовавшихся трещин при снятии нагрузки и уменьшение доступности пор. Все это свидетельствует о том, что в процессе механического воздействия и после него новая структура не только образуется, но и «живет».

Образующиеся агрегаты регистрируются при седиментационном анализе как отдельные более крупные частицы. Данные седиментационного анализа показали, что за время наибольшей скорости измельчения (до 5-10 мин.) уголь размалывается в основном до размера 0,2-1 мкм. Дефектность структуры частиц микронных размеров представлена в основном микро- и мезопорами. Механическая прочность таких частиц

Таблица 4. Изменение удельной поверхности углей после механической обработки в мельнице

Уголь	Продолжительность размола, мин.	Эффективная удельная поверхность $S_0, \text{см}^2/\text{г}$	
		Свежеприготовленного	через несколько суток после приготовления
Бурый Кияктинский	0	6,6	6,6
	5	31,2	
	10	42,1	10,6
	20	24,3	13,0
Каменный Шубаркольский	0	1,57	1,57
	5	38,3	4,8
	10	43,7	4,5
	20	49,8	7,5
	50	47,5	6,0

повышается по сравнению с исходными более крупными частицами.

Поэтому для разрушения их требуется большая энергия, и скорость образования новых поверхностей уменьшается; удельная поверхность растет только до некоторого предела. Наибольшая скорость диспергирования, т. е. образование новых поверхностей, отмечается на начальной стадии механического воздействия. При этом удельная поверхность по сравнению с исходной увеличивается на два порядка. После достижения максимума удельная поверхность остается постоянной либо снижается вследствие агрегирования механически обработанных частиц. На этой стадии диспергирование практически прекращается, а наблюдаемая повышенная активность углей определяется деформированием твердого вещества угля.

Таким образом, дифференциальные кривые распределения частиц углей после механоактивации по размерам имеют один максимум, указывающий на присутствие в полидисперсной системе одной наиболее вероятной фракции. При более продолжительной обработке угля максимум на кривой смещается в сторону меньших радиусов частиц. Это свидетельствует о том, что в наивероятнейшей по массе фракции преобладают более мелкие частицы. При дальнейшей обработке наблюдается укрупнение частиц угля, и максимум на дифференциальных кривых смещается в сторону больших радиусов частиц.

Такое изменение дисперсного состава угля можно объяснить протеканием двух процессов, сопутствующих тонкому диспергированию углей:

измельчения и агрегации диспергированных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. –М.: Недра. –1993. –176 с.
2. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. –М.: Недра, 1983. –301 с.
3. Бутузова Л.Ф., Криштонь А., Саранчук В.И., Козлова И.В., Дубер С., Ге Ж.М. Структурно-химические превращения модифицированного бурого угля при пиролизе и гидрогенизации // Химия твердого топлива. –1998. –№4. –С. 36-45.
4. Хренкова Т.М., Курда В.С. Механическая активация углей // Химия твердого топлива. –1994. –№6. –С. 36-42.

Резюме

Көмірдің макромолекуласында п-толуолсульфонды қышқылдың қатысында фенолдың әсерімен көпірлі - CH_2 - байланыспен, сонымен қатар С-О-С және С-S-С байланыспен ыдырау процестері жүретіні бекітілді. Көмірдің термодинамикалық сипаттамасы анықталды, активтендіру энергиясы 120 кДж/моль құрайды. Көмірді қайта өңдеуде пара-толуолсульфонды қышқылмен фенолда әртүрлі температурада қыздырғанда кең көлемді полимерсізденуге әкелді, бензолда және бензол-этонолда көмірдің ерігіштігі жоғарылады.

Summary

By studies of differential curves of particles distribution by sizes and specific surface of coal samples it has been shown that after mechanic activation the disperse composition of the coal is changed. Two processes appropriate to fine dispersion are carried out: grinding and aggregation of dispersed particles.

АО «Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского»

г. Алматы

Поступила 20.12.09г.

ӨОЖ 541.1+549.73:538.21

А.А. МҰХТАР, А.С. МАҚАШЕВ, Б.Қ. ҚАСЕНОВ, А.Қ. ҚАЛДЫБАЕВА

Cu-Ni-Zn ФЕРРИТТЕРІНІҢ МАГНИТТІК ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ҚҰРАМҒА ТӘУЕЛДІЛІГІ

2,0≤CuFe₂O₄≤20,0; 20,0≤NiFe₂O₄≤38,0; 42,0≤ZnFe₂O₄≤60,0 жергілікті симплекс аймағында мыс–никель–мырыш күрделі ферриттерінің меншікті магниттелу қасиетінің құрамға тәуелділігі зерттелді. Осы жергілікті аймақтағы «құрам-қасиет» тәуелділігінің математикалық теңдеуі есептелді.

Ферриттер ерекше физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты көптеген салада қолданыс тапты және олардың қолданылатын аумағы үздіксіз кеңеюде. Қазіргі заманғы радио-, электртехника және электроника өндірісін ферриттерді қолданбай дамыту мүмкін емес.

Техникалық және ғылыми мәніне қарамастан, ферриттік материалдарға байланысты көптеген мәселелер әлі күнге дейін шешімін тапқан жоқ. Материалдардың магниттік қасиеттерін арттыру, олардың сапасын жақсарту – магниттік материалдарды зерттеуде маңызды әрі өзекті мәселе болып отыр.

Жұмыстың мақсаты – мыс – никель – мырыш ферриттерінің магниттік қасиеттерінің 2,0≤CuFe₂O₄≤20,0; 20,0≤NiFe₂O₄≤38,0; 42,0≤ZnFe₂O₄≤60,0 концентрациялық аймағында құрамға тәуелділігін зерттеу.

Зерттелетін концентрациялық жергілікті симплекс аймақ кескіні төбелері мыс, никель және мырыш ферриттерінің 100%-дық үлесіне сәйкес болатын тең қабырғалы үшбұрыш – екі өлшемді симплекс ішінде 1-суретте бейнеленген.

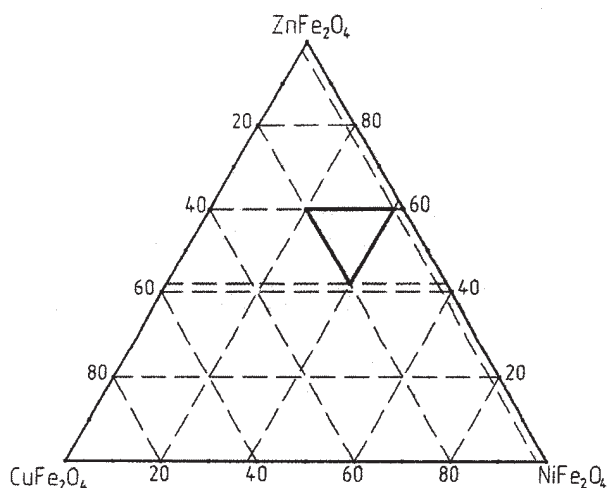
Ферриттер қасиетінің, дәлірек айтқанда, меншікті магниттелуінің алынатын құрамға тәуелділігін зерттеу үшін тәжірибелерді жоспарлаудың симплекс торлы матрица әдісі қолданылды. Біздің жағдайымызда үшкомпонентті қоспалар үшін {3,4} симплексторы пайдаланылды [1].

Феррит ұнтақтары керамикалық әдіспен алынды [2, 3]. Түрлі арақатынаста алынған темір (III) тотығы (ТУ 6-09-563-85), мырыш тотығы (ГОСТ 202-76), мыс (II) тотығы (ГОСТ 16539-79) және никель (II) тотығы (ТУ 6-09-4591-78) ұнтақтары шарлы диірменде, сулы ортада араластырылды. Араласқан шихталар кептірілгеннен соң 800°C температурада алдын ала күйдірілді. Алынған феррит ұнтақтары қайта үгітіліп, қалыптарға құйылды. Ферриттердің белгілі қалыптағы үлгілері 1250°C температурада қайта күйдірілді. Феррит үлгілерінің меншікті магниттелуі Гуи әдісімен зерттелді [4]. Тәжірибелердің жоспары мен нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

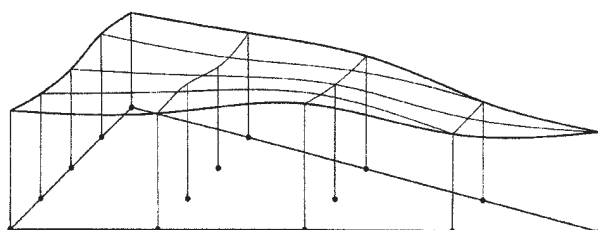
2-суретте жергілікті симплекс бетінде тәжірибелерде алынған құрамдарға сәйкес келетін нүктелерде тұрғызылған биіктіктері осы нүкте-

1-кесте. Тәжірибелердің жоспары мен нәтижелері

№№	Қоспалар құрамы						Құрам индексі	Меншікті магниттелу, Гс см ³ /г
	Псевдоқұрамдар координатасы, салм.үлес			Нақты құрамдар координатасы, %				
	x ₁	x ₂	x ₃	CuFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄		
1	1	0	0	20,0	20,0	60,0	y ₁	80,66
2	0	1	0	2,0	38,0	60,0	y ₂	84,00
3	0	0	1	20,0	38,0	42,0	y ₃	100,67
4	0,5	0,5	0	11,0	29,0	60,0	y ₁₂	95,73
5	0,5	0	0,5	20,0	29,0	51,0	y ₁₃	83,16
6	0	0,5	0,5	11,0	38,0	51,0	y ₂₃	107,14
7	0,75	0,25	0	15,5	24,5	60,0	y ₁₁₁₂	89,46
8	0,75	0	0,25	20,0	24,5	55,5	y ₁₁₁₃	88,25
9	0	0,75	0,25	6,5	38,0	55,5	y ₂₂₂₃	81,64
10	0,25	0,75	0	6,5	33,5	60,0	y ₁₂₂₂	83,74
11	0,25	0	0,75	20,0	30,5	46,5	y ₁₃₃₃	88,59
12	0	0,25	0,75	15,5	38,0	46,5	y ₂₃₃₃	98,60
13	0,5	0,25	0,25	15,5	29,0	55,5	y ₁₁₂₃	85,19
14	0,25	0,5	0,25	11,0	33,5	55,5	y ₁₂₂₃	96,66
15	0,25	0,25	0,5	15,5	33,5	51,0	y ₁₂₃₃	96,60



1-сурет



2-сурет

лердегі меншікті магниттелу мәніне пропорционалды перпендикулярлар негізінде сызылған ферриттер қасиетінің құрамға тәуелділігін геометриялық бейнелейтін қисық сызықты бет келтірілген.

Алынған тәуелділікті математикалық өрнектеу мақсатында төмендегі төртінші реттік полиномдық теңдеуді қолдандық:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) +$$

$$+ \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2.$$

Тәжірибе нәтижелерін пайдалана отырып, осы өрнектің регрессия коэффициенттері есептелінді:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 80,66; \beta_2 = 84,00; \beta_3 = 100,67; \\ \beta_{12} &= 53,60; \beta_{13} = -30,02; \beta_{23} = 59,22; \\ \gamma_{12} &= 39,41; \gamma_{13} = 51,55; \gamma_{23} = -46,00; \\ \delta_{12} &= -123,30; \delta_{13} = 72,18; \delta_{23} = -284,13; \\ \beta_{1123} &= -1090,6; \beta_{1223} = 618,58; \beta_{1233} = 231,47. \end{aligned} \quad (1)$$

Зерттеліп отырған жергілікті жүйенің «құрам-қасиет» тәуелділігінің математикалық өрнегі мына түрде жазылады:

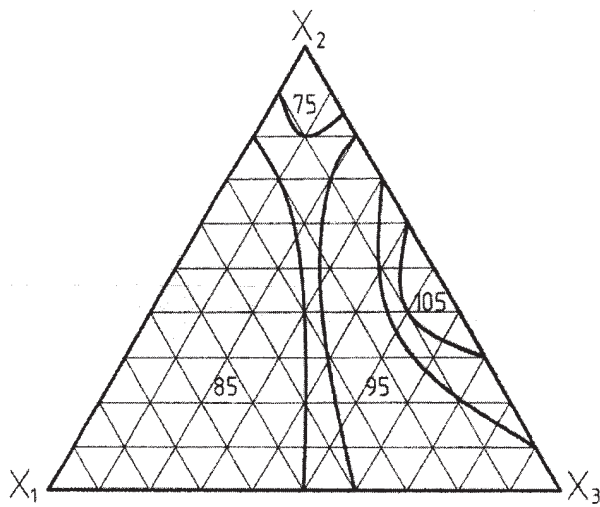
$$\begin{aligned} J &= 80,66x_1 + 84x_2 + 100,67x_3 + 53,6x_1x_2 + \\ &+ 30,02x_1x_3 + 59,22x_2x_3 + 39,41x_1x_2(x_1 - x_2) + \\ &+ 51,55x_1x_3(x_1 - x_3) - 46x_2x_3(x_2 - x_3) - \\ &- 123,3x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 72,18x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - \\ &- 284,13x_2x_3(x_2 - x_3)^2 - 1090,6x_1^2x_2x_3 + \\ &+ 618,58x_1x_2^2x_3 + 231,47x_1x_2x_3^2. \end{aligned}$$

Алынған математикалық өрнекті сәйкестікке тексеру үшін жергілікті симплекстің ішінен өртүрлі құрамды қосымша бақылау тәжірибелері жүргізілді. Меншікті магниттелудің тәжірибелік мәндерінің нәтижелері екі рет өлшеудің ортақ

2-кесте. «Меншікті магниттелу-құрам» тәуелділігінің математикалық өрнегін сәйкестікке тексеру

№№	Бақылау нүктелерінің құрамы						\bar{J}	J_e	ΔJ	t_m
	Псевдоқұрамдар координатасы, салм. үлес			Нақты құрамдар координатасы, %						
	x_1	x_2	x_3	CuFe ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄				
1	0,8	0,1	0,1	14,00	34,00	52,00	86,35	87,07	0,72	0,21
2	0,2	0,1	0,7	15,00	35,00	50,00	96,60	98,25	1,65	0,47
3	0,4	0,3	0,3	14,00	33,00	53,00	96,30	97,54	1,24	0,36
4	0,2	0,7	0,1	13,00	33,00	54,00	84,10	84,53	0,43	0,12
5	0,1	0,5	0,4	12,00	38,00	50,00	106,65	108,29	1,64	0,47

$r=2; S_f^2=1,53; S_f=1,237; \alpha=0,05; l=5; f=15; t_{0,05/5;15}^{кесте}=2,947$



3-сурет

мәндері бойынша алынды. Бақылау нүктелерінің құрамдары мен меншікті магниттелудің мәндері, сонымен қатар, меншікті магниттелудің өрнек бойынша есептелген мәндері 2-кестеде келтірілді.

2-кестенің мәліметтерінен көріп отырғанымыздай, барлық бақылау нүктелері үшін Стьюдент критерийінің тәжірибелік мәндері (t_m) $\alpha/l = 0,05/5 = 0,01$ деңгейі бойынша анықталған кестелік мәннен ($t_{0,05/5;15}^{кесте} = 2,947$) [5] аз. Демек, алынған математикалық модель (1) қарастырылған жергілікті симплекс аймағында сәйкесті деп саналады. Математикалық модель зерттеліп отырған жергілікті симплекс аймағында J шамасының 75,85,95 және 105 мәндеріне сәйкес келетін нүктелерден тұратын тұрақты сызықтарды есептеуге қолданылды. Есептелген J шамасының тұрақты мәндерінің сызықтары псевдоқұрамдармен белгіленген концентрациялық үшбұрыш бетінде 3-суретте келтірілді.

Қорыта келгенде, $2,0 \leq \text{CuFe}_2\text{O}_4 \leq 20,0$; $20,0 \leq \text{NiFe}_2\text{O}_4 \leq 38,0$; $42,0 \leq \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \leq 60,0$ жергілікті симплекс аймағында *Cu-Ni-Zn* ферриттерінің

меншікті магниттелу қасиетінің құрамға тәуелділігін тепе-теңдікті сипаттайтын математикалық модель алынды. Алынған модель мыс, никель және мырыш жеке ферриттері негізінде қажетті меншікті магниттелу қасиетіне ие болатын күрделі *Cu-Ni-Zn* ферриттерінің құрамын болжауға пайдаланылды.

ӘДЕБИЕТ

1. Ким В.А., Николай Э.Н., Быков В.И. Исследование свойств металлургических шлаков методом планирования эксперимента. Караганда: ППО «Офсет», 1988. 67 с.
2. Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Головкин Л.А., Липатов П.В. Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей. Киев: Наукова думка, 1988. 152 с.
3. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
4. Карлин Р. Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 400 с.
5. Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1973. 832 с.

Резюме

В статье рассматривается зависимость удельных магнитных свойств медь-никель-цинк ферритов от состава в области локального симплекса $2,0 \leq \text{CuFe}_2\text{O}_4 \leq 20,0$; $20,0 \leq \text{NiFe}_2\text{O}_4 \leq 38,0$; $42,0 \leq \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \leq 60,0$. Рассчитано математическое уравнение зависимости «состав-свойство» исследуемой локальной системы.

Summary

In the article dependence of specific magnetic properties copper-nickel-zinc of ferrite from composition in the field of a local simplex $2,0 \leq \text{CuFe}_2\text{O}_4 \leq 20,0$, $20,0 \leq \text{NiFe}_2\text{O}_4 \leq 38,0$; $42,0 \leq \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \leq 60,0$ is considered. The mathematical equation of dependence «composition-property» of researched local system is calculated.

Ж.А.Әбішев атындағы
Химия-металлургия институты
Қарағанды қ.

4.12.2009 ж. түсті

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, С.М. БРАТУХИН, В.В. ПОЛИКАРПОВ

ДИНАМИКА ПОВЕДЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ АРИЛПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФЕНОЛОВ

Установлены основные закономерности изменения упорядоченности в бинарных смесях на основе арилпропаргильных эфиров фенолов при варьировании ее состава. Показано, что основной причиной нелинейного характера изменения температур фазовых переходов и диэлектрической анизотропии является полярность компонент смеси.

Как было установлено в [1], при соотношении 1:3 фенилпропаргильного эфира о-нитрофенола (ФЭо) к фенилпропаргильному эфиру п-фторфенолу (ФЭФ) температурный интервал существования мезофазы составил 90° , что близко к рекордным значениям для бинарных смесей нематических жидких кристаллов. Необходимо отметить, что температура плавления была равна 20°C . При этом для кривых зависимостей температур плавления и просветления, диэлектрической анизотропии от состава смеси характерен нелинейный характер (табл. 1).

Для выяснения причин такой зависимости были проведены эксперименты по компьютерному моделированию поведения смеси в зависимости от ее состава.

Основные характеристики исследованных кластеров указаны в таблице 2.

Методика приготовления и проведения эксперимента описаны в [2-5]. Эксперименты проводились в присутствии электрического поля с напряженностью $1,0 \cdot 10^7$ В/м. Направление вектора напряженности совпадала с нормалью подложки. Рассматривались два случая ориентации подложки относительно кластера – планарная и гомеотропная. В процессе моделирования кластер подвергался последовательному температурному отжигу в течение 10 пс. Направление директора исходного кластера совпадало с осью ОУ, а молекулы располагались в плоскостях, параллельных ХОУ.

Анализ температурных зависимостей давления показал положительные значения вдоль направления ОХ. Это, по-видимому, обусловлено сильным индукционным воздействием нитро- группы, находящейся в орто- положении

Таблица 1. Некоторые результаты исследований бинарной смеси (ФЭо+ ФЭФ) [17] (С(ФЭо) – доля ФЭо в смеси)

Параметры	С(ФЭо), мол. доли					
	0,03	0,11	0,23	0,47	0,75	0,86
Т плавления, К	298	296	293	299	296	298
Т просветления, К	348	381	383	368	381	383

Таблица 2. Размеры исследуемых кластеров при различных ориентациях подложки (d_y – смещение соседних молекул друг относительно друга; x, y, z – расстояние между молекулами вдоль соответствующих осей)

С(ФЭо) (соотношение молекул ФЭФ/ФЭо)	Размеры ячеек, молекула	x, нм	y, нм	d_y , нм	z, нм планарная (гомеотропная) ориентация
0,03 (25:1)	13x13x18	0,9	1,6	0,7	0,4(0,5)
0,11(7:1)	14x14x16	0,8	1,6	0,7	0,5(0,5)
0,23(3:1)	14x14x16	0,8	1,6	0,7	0,4(0,4)
0,47(1:1)	14x14x16	0,8	1,6	0,7	0,4(0,4)
0,75(1:3)	14x14x16	0,8	1,6	0,7	0,4(0,4)
0,86(1:7)	14x14x16	0,8	1,6	0,7	0,5(0,5)

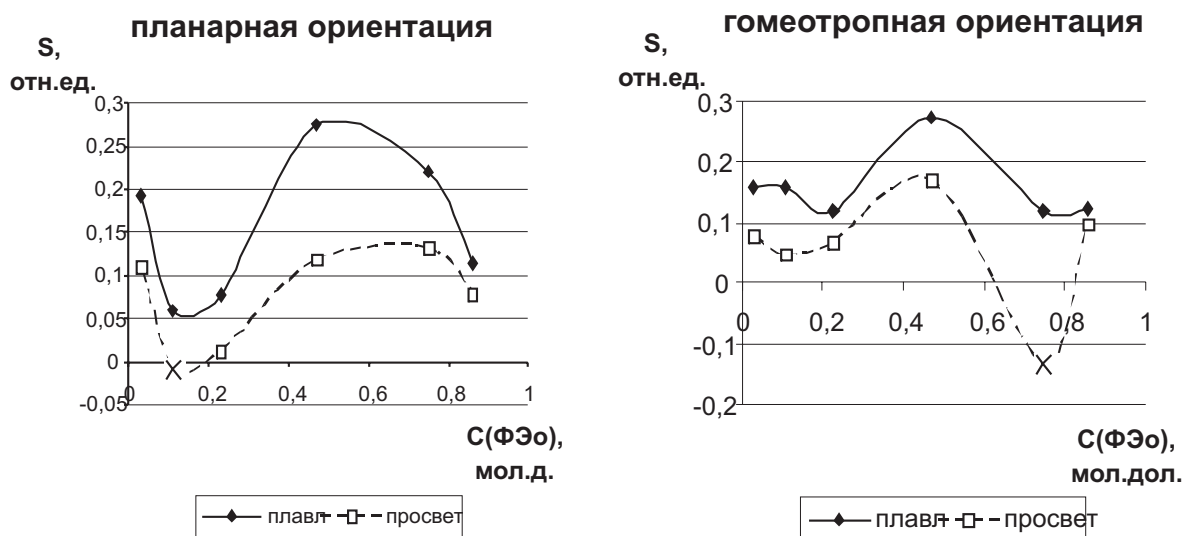


Рис. 1. Зависимость степени упорядоченности при плавлении и просветлении от состава смеси при различных ориентациях подложки

нии, что может приводить к образованию комплексов. Подобное явление было экспериментально обнаружено в [1] при анализе поляризуемости. С увеличением значения S давление растет, однако при наибольшем значении (1:7) оно уменьшается. Это можно объяснить ростом вклада сил отталкивания между молекулами ФЭо при возрастании их доли в смеси.

Картина усложняется при росте ФЭФ, когда при соотношении 7:1 происходит рост давления вдоль ОХ, но уже при 25:1 – его падение. Повидимому, при большом содержании ФЭФ проявляются свойства молекул с атомом фтора к «кристаллизации» [6].

Сильное межмолекулярное взаимодействие в смеси обусловленное, как наличием в орто- положении нитро- группы, так и наличием атома фтора в пара- положении, приводит к большой инерционности молекул смеси. Это подтверждается небольшими значениями коэффициентов самодиффузии, а также пологостью кривых температурных зависимостей степени упорядоченности.

Необходимо отметить, что на кривых температурных зависимостей степени упорядоченности, объема ячеек, информационной энтропии (рис. 2), энергии связи (рис. 3), количества молекул в телесном угле в 10^0 относительно направления директора имеются характерные переги-

бы в области температур плавления и просветления.

Как видно на рисунке 1, упорядоченность имеет наибольшие значения при равных количествах обоих компонентов. Наибольшие значения наблюдаются при планарной ориентации. В силу большой инерционности молекул, проявляющих склонность к агрегации, при гомеотропной ориентации наблюдается разворот всего ансамбля молекул. Это приводит к появлению отрицательных значений степени упорядоченности. Эти случаи помечены на рисунке 1 крестиками. Это обусловлено увеличением степени свободы вдоль оси ОZ при такой ориентации. В целом наблюдается нелинейный характер изменения упорядоченности от состава, что согласуется с экспериментальными данными.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости информационной энтропии смесей различных составов S (ФЭо). Присутствующие цифры в названиях кривых соответствуют значениям S (ФЭо), а буквы п и г означают планарную и гомеотропную ориентацию подложки. Как видно на рисунке, при уменьшении содержания молекул ФЭо в смеси упорядоченность при планарной ориентации выше, чем при гомеотропной. Это подтверждает комплексообразующую роль этого соединения. В ранее исследованных соединениях [2-5] гомеотропная ориентация обычно приводила к росту упорядоченности за счет по-

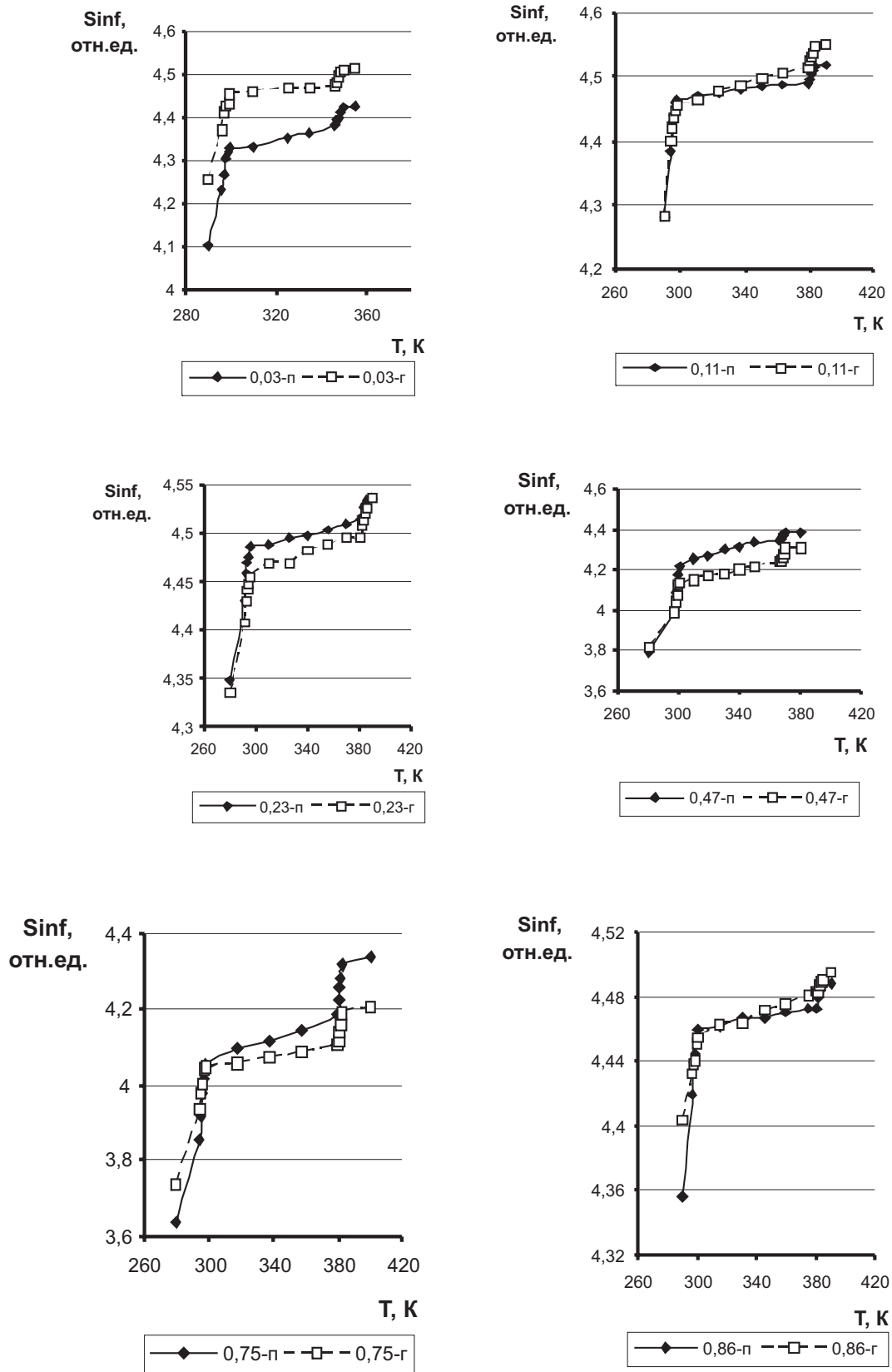


Рис. 2. Температурные зависимости информационной энтропии при различных составах смеси и ориентациях подложки

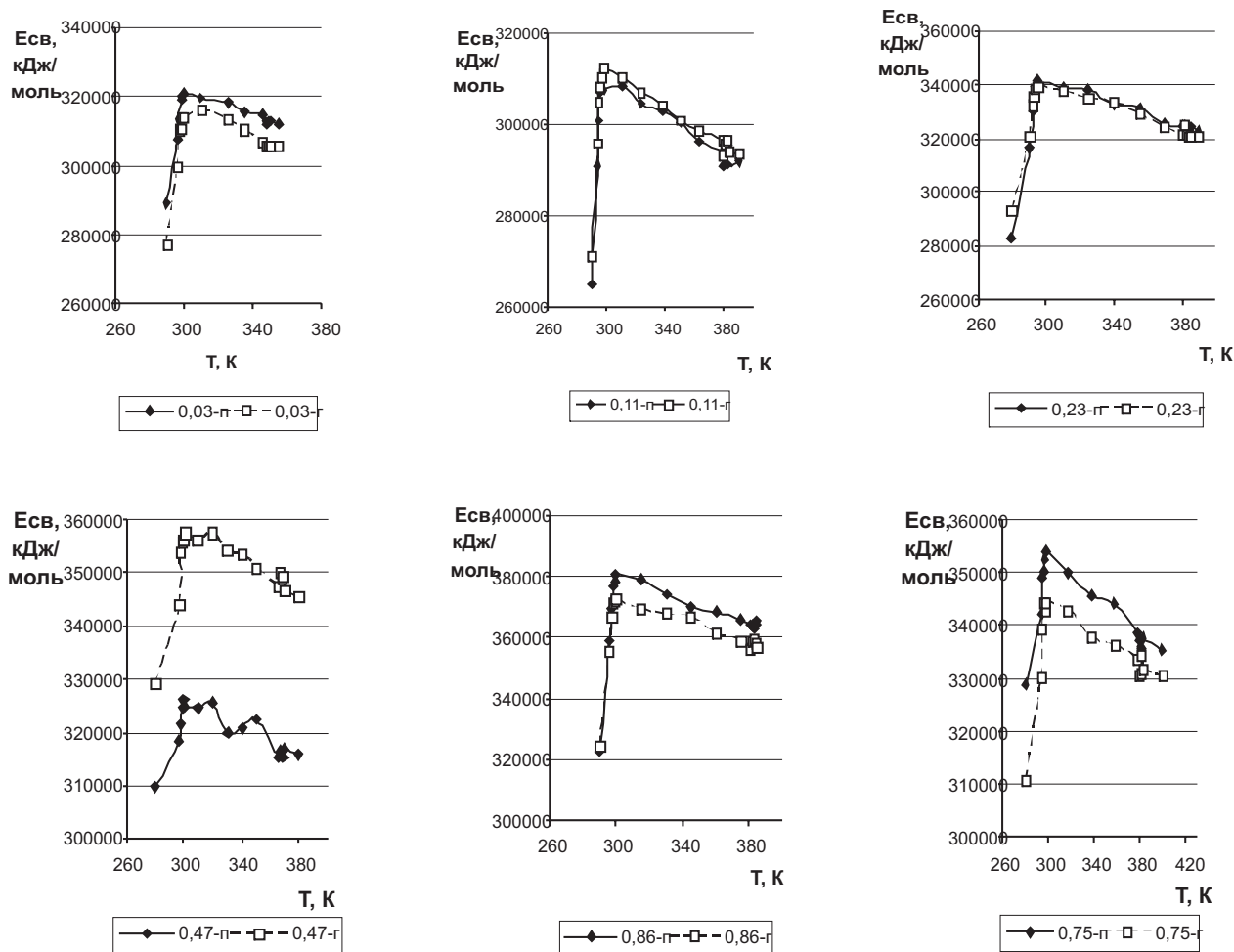


Рис. 3. Температурные зависимости энергии связи при различных составах смеси и ориентациях подложки

явления возможности расширения кластера вдоль обоих направлений оси OZ. В данном случае роль индукционного взаимодействия нитрогруппы в соединении ФЭо оказывается определяющим в вопросе упорядоченности кластера. Однако сложный характер межмолекулярного взаимодействия, связанный с полярностью компонент смеси, приводит к тому, что при значительном превышении ФЭо влияние ориентации подложки не столь заметно.

Обозначения кривых на рисунке 3 соответствуют обозначениям на рисунке 2. Как видно из представленных кривых, при равных количествах ФЭо и ФЭФ в смеси при гомеотропной ориентации наблюдается наибольшее значение энергии связи. С ростом содержания ФЭо при планарной

ориентации энергия связи больше, что может быть связано с увеличением теплоты образования отдельных молекул за счет роста процессов агрегации, так и ограничением в направлениях перемещения. При уменьшении этой компоненты влияние ориентации подложки существенно падает, проявляясь только при наименьшем содержании ФЭо, когда преобладают уже специфические свойства к «кристаллизации» соединений ФЭФ. Для всех кривых наблюдается ниспадающий характер и наличие перегибов в области мезофазы, которые, как нами было показано в предыдущих исследованиях, могут быть связаны с распадом димеров.

Как видно на рисунке 4, планарная ориентация способствует незначительному изменению

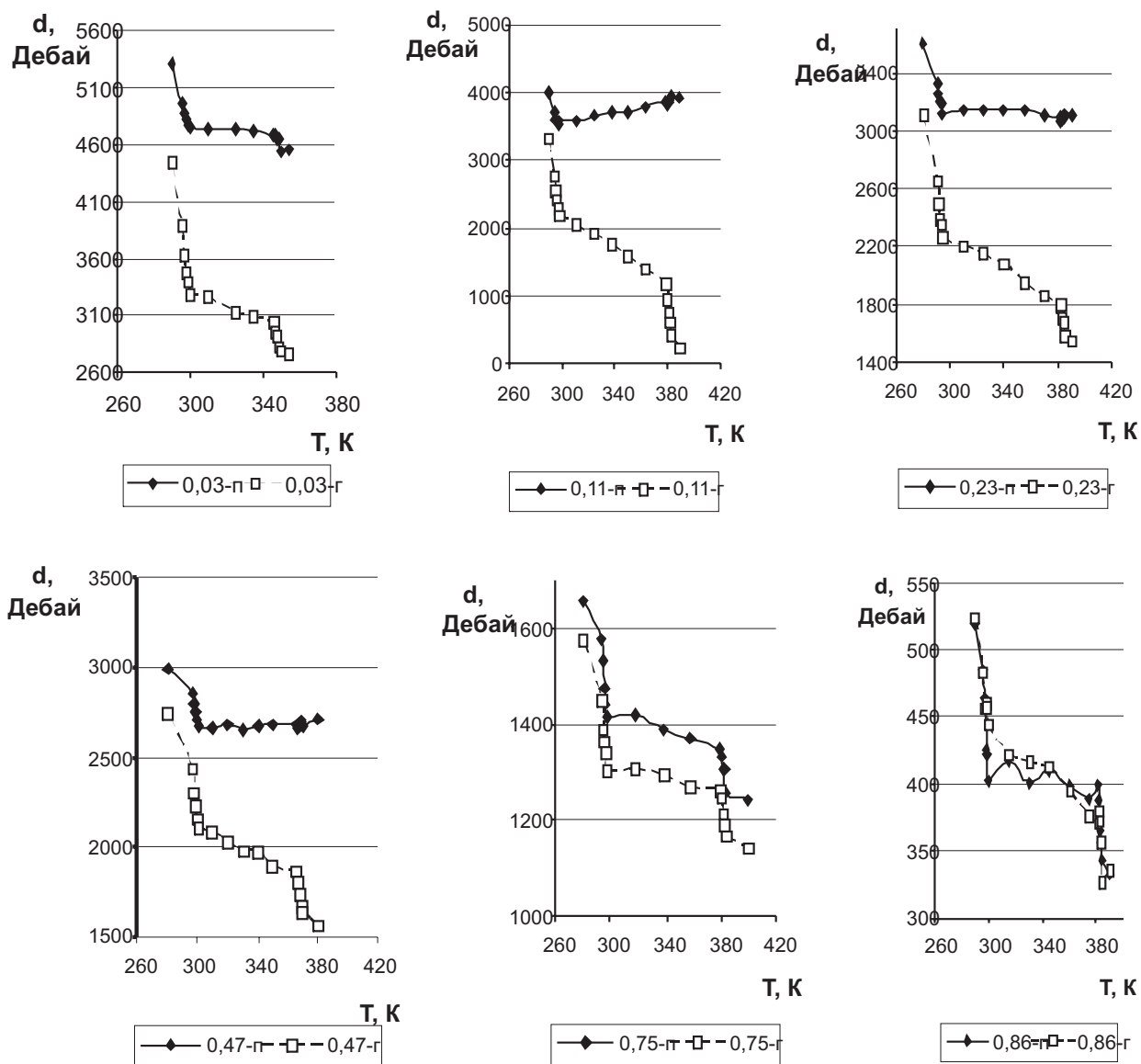


Рис. 4. Температурные зависимости суммы дипольных моментов всех молекул кластера при различных составах смеси и ориентациях подложки

суммарного дипольного момента кластера при температурном воздействии. Наличие дополнительной степени свободы вдоль оси OZ , появляющейся при гомеотропной ориентации подложки, приводит к заметным изменениям этой величины. Рост процессов агрегации, связанных с увеличением содержания ФЭо, уменьшает влияние ориентации подложки.

На рисунке 5 представлены кривые функции распределения пар молекул D при различных фазовых состояниях. Соответствующие температуры указаны в подписях к рисункам.

Для всех кривых характерна высокая асимметрия правой и левой части графика. Практическое отсутствие левой части свидетельствует о малом количестве пар молекул, между которыми угол был больше 90° . Это говорит о высокой степени упорядоченности. Наилучшая картина наблюдается при значениях $C(\text{ФЭо}) = 0,47$ и $0,75$. Дальнейшее увеличение и уменьшение содержания ФЭо приводит к снижению упорядоченности. Однако при минимальном содержании наблюдается рост упорядоченности ($C(\text{ФЭо}) = 0,03$). Соответственно, в этих случаях наблюда-

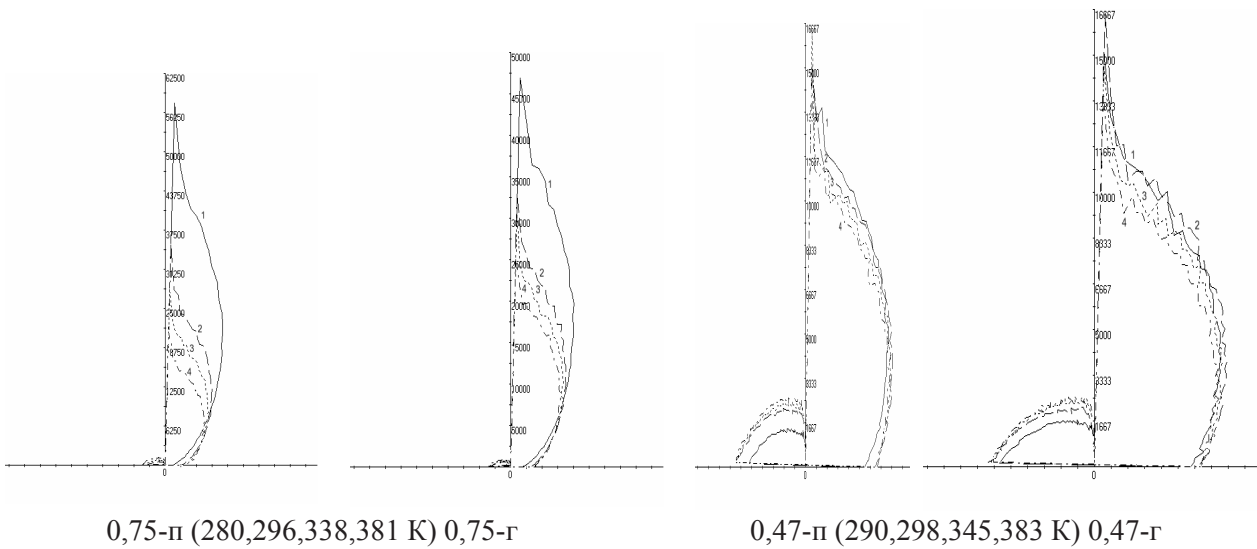
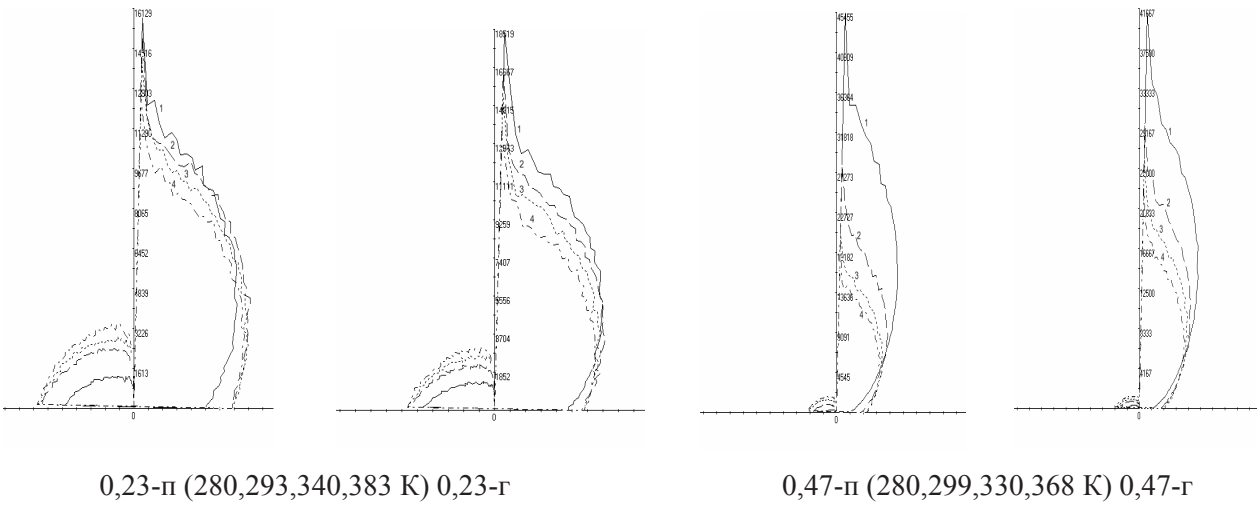
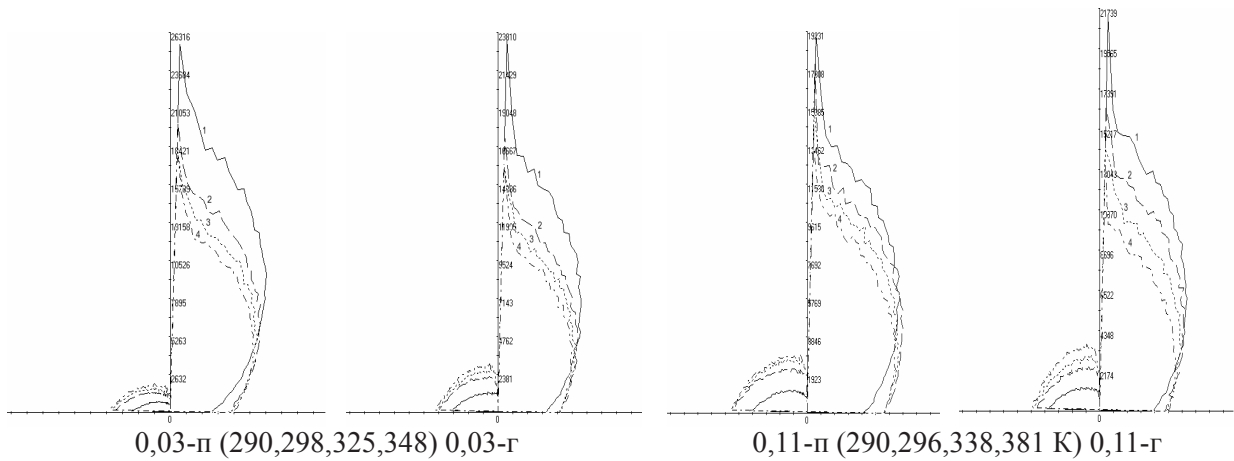


Рис. 5. Функции распределения D пар молекул в кристаллическом состоянии (1), плавлении (2), мезофазе (3) и просветлении (4) при различных составах смеси и ориентациях подложки

ются большие значения D по сравнению со случаями других составов. С увеличением температуры левые части графиков $D(\delta)$ растут, правые уменьшаются. На некоторых кривых наблюдаются общие точки пересечения в правой части графика, лежащие в области $50-60^\circ$, что несколько больше значений, наблюдавшихся ранее. Влияние ориентации не столь однозначно.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов установлены основные закономерности изменения степени упорядоченности, энтропии, давления, энергии связи, функции распределения пар молекул. Показано, что изменение содержания молекул ФЭо является определяющим в упорядоченности всего кластера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агельменев М.Е. // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2002. – №6. – С. 61-67.
2. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. // Molecular Crystals and Liquid Crystals–2008. –Vol. 494. – pp. 339–352.
3. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Пак В.Г., Поликарпов В.В., Яковлева О.А. // Жур. физ. хим., –2008. – Т. 82, №5. – С. 902-907.
4. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A., Shakitaeva T.B. // 22nd

International Liquid Crystals Conference, Jeju Island Korea, June 29 - July 4, 2008, Book Abstracts II, P.675.

5. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A., Shakitaeva T.B. // Eurasian physical technical journal. – 2007. – Vol. 4, №1(7). – P. 24-28.

6. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Пак В.Г. // Изв. НАН РК, серия хим., 2009, №4. С. 36-39.

Резюме

Арилпропаргил эфирлері негізіндегі бинарлы қосылыстардың оның құрамынын түрлендіруі кезіндегі реттеуінің өзгеруінің негізгі заңдылықтары анықталған. Фазалық ауысулар мен диэлектрлік анизотроптылығының температуралары өзгеруінің сызықтық емес түрінің негізгі себебі – қосылыстар компоненттерінің үйектілігі екендігі көрсетілген.

Summary

The basic laws of the orderliness change in the binary mixes on the basis of the aryl propargyl ethers of phenols are established at the variation of its structure. It is shown that the principal cause of the nonlinear character of the temperature change of the phase transitions and dielectric anisotropy is the polarity of the mix component.

Институт органического
синтеза и углеродных,
г. Караганда

Поступила 27.10 09 г.

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, С.М. БРАТУХИН, В.В. ПОЛИКАРПОВ

ПОВЕДЕНИЕ МЕЗОГЕННОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ НА ГОФРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Представлены результаты компьютерного моделирования поведения бинарной смеси мезогенных арилпропаргильных эфиров фенолов при различных профилях подложки. Установлены особенности динамики поведения ее при изменении угла между плоскостями подложки.

Создание оптоэлектронных устройств на основе жидкокристаллических материалов связано с подготовкой поверхности ячейки, в которой размещается само соединение. Основная цель такой работы – ориентация вещества вдоль выбранных на поверхности направлений. Одним из простых и часто используемых методов является механическое натирание поверхности, в результате которого образуются канавки [1-2]. Вдоль этих образований укладывается планарным образом жидкокристаллический материал, который обычно представляет собой смесь из мезогенных соединений.

В настоящей статье представлены результаты моделирования бинарной смеси на основе фенилпропаргильного эфира о-нитро фенола (ФЭо) и фенилпропаргильного эфира п-фтор фенола (ФЭФ), находящиеся в равном соотношении 1:1 и ориентированных планарным образом на гофрированной подложке. Сами подложки имеют волнообразную форму, состоящую из пластин, находящихся под различными углами по отношению друг другу (см. табл. 1).

Исследуемая система подвергалась последовательному отжигу. Продольные оси молеку-

лы в исходном кластере располагались параллельно друг другу. Направление директора исходного кластера совпадало с осью ОУ, а молекулы располагались в плоскостях, параллельных ХОУ.

Исходный кластер представлял собой параллелограмм 14x14x16 молекул. После его формирования плоскости молекул подложки разворачивались относительно своих центров. Поэтому между краями соседних плоскостей возникал максимальный и минимальный зазор, как это представлено в таблице.

Методики приготовления и проведения эксперимента описаны в [3-4]. Эксперименты проводились в присутствии электрического поля с напряженностью $1,0 \cdot 10^7$ В/м, за исключением случая (WE, см. рисунки). Направление вектора напряженности совпадала с нормалью подложки. В процессе моделирования кластер подвергался последовательному температурному отжигу в течение 10 пс.

На рисунках 1-6 представлены результаты сравнительного анализа поведения бинарной смеси в случае плоской (p-180) и гофрированных поверхностей.

Таблица 1. Значения углов между плоскостями гофрированной поверхности, минимальных, максимальных расстояний между ними (X_{\min} , X_{\max}) и расстояний между ближайшими атомами молекул подложки и кластера (Z), а также знаков давления в кластере

№	Угол, градус	X_{\min} , нм	X_{\max} , нм	Z(ФЭФ), нм	Z(ФЭо), нм	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}
1	30	0,777	0,991	0,244	0,160	-	-	+
2	60	0,671	1,084	0,284	0,207	+	-	+
3	90	0,556	1,139	0,129	0,185	+	+	+
4	120	0,500	1,213	0,225	0,156	+	-	-
5	150	0,449	1,242	0,318	0,209	+	-	-
6	180			0,400	0,400	+	+	+
7	90+	0,556	1,139	0,246	0,270	+	+	+
8	30+	0,486	0,619	0,244	0,160	+	+	+

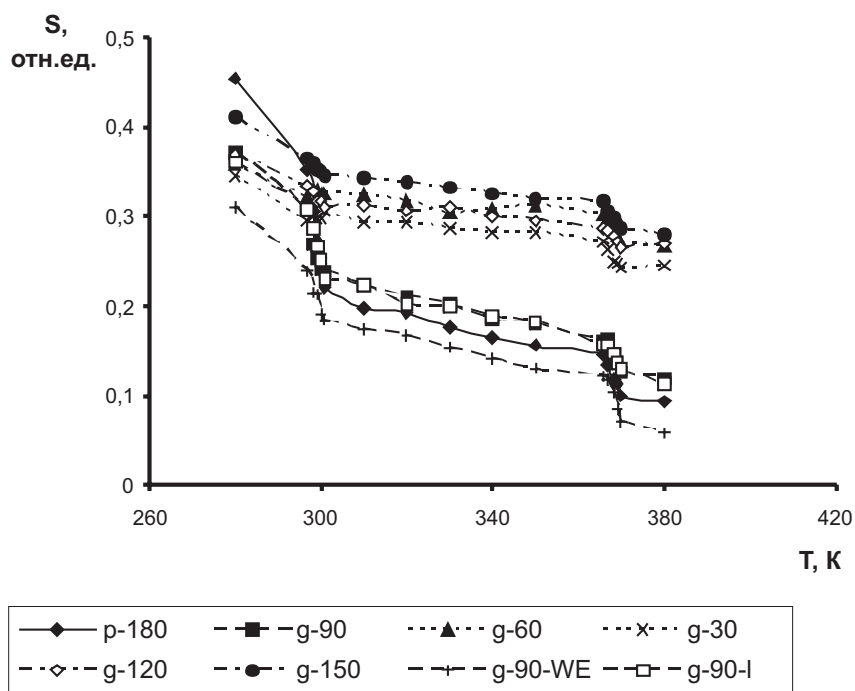


Рис. 1. Температурные зависимости степени упорядоченности смеси при плоской (p—180) и гофрированных (g) подложках

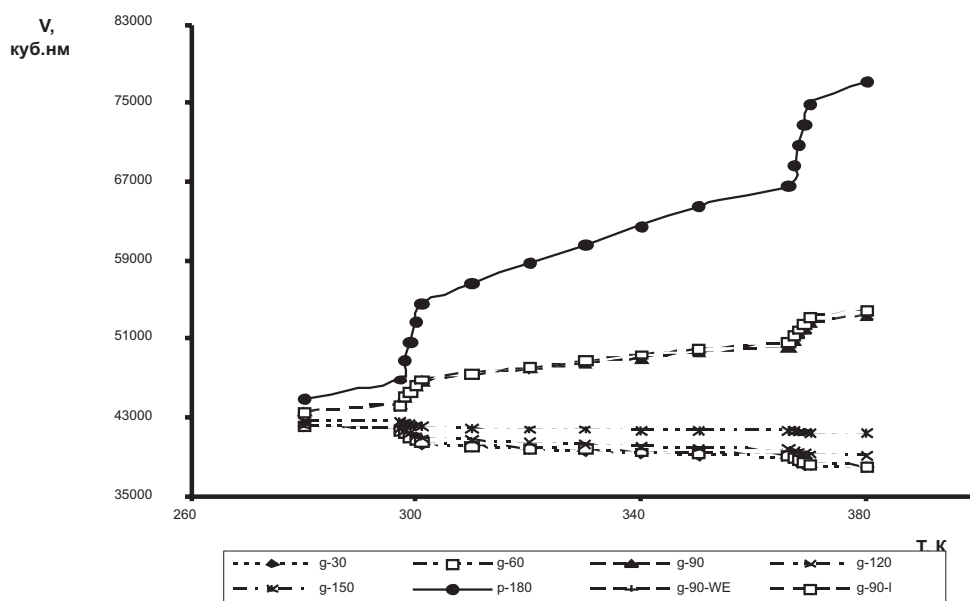


Рис. 2. Температурные зависимости объемов ячеек, в которых располагались исследуемые кластер с подложкой

Как видно на рис. 1, степень упорядоченности максимальна при 150° , а минимальна в случае отсутствия поля (g-90-WE). В целом же волнообразный профиль подложки приводит к росту этой величины, за исключением случая при 90° (g-90). Анализ данных таблицы показывает, что для этого случая расстояние между ближайши-

ми атомами молекул ФЭФ подложки и кластера минимально. Можно предположить, что это затруднило процессы отклика при температурных воздействиях и могло привести к появлению дополнительных напряжений, способствуя уменьшению степени упорядоченности. Однако увеличение этого расстояния не привело к заметному

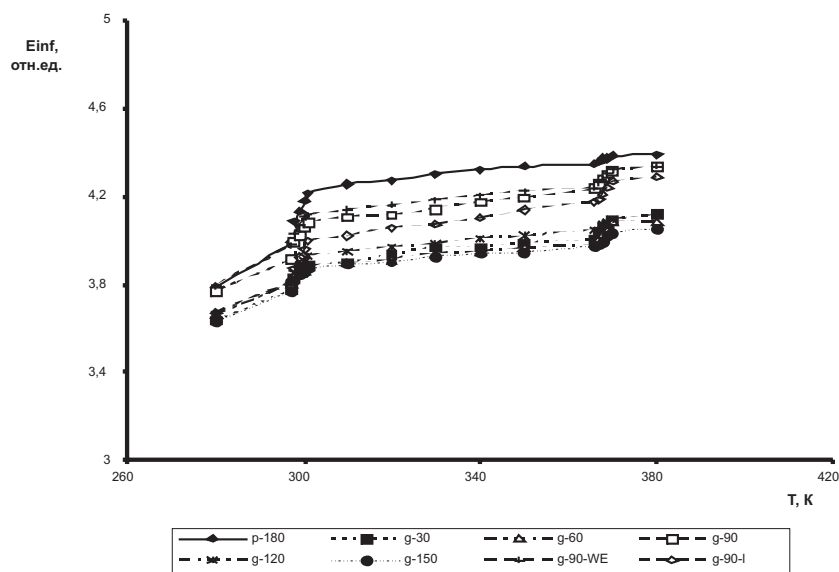


Рис. 3. Температурные зависимости информационной энтропии при различных подложках

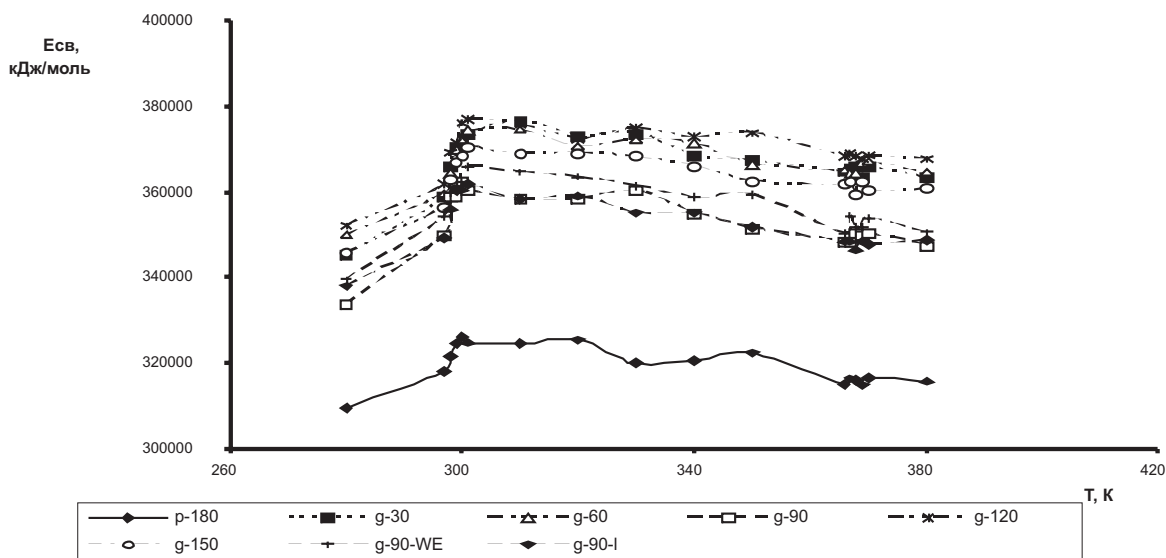


Рис. 4. Температурные зависимости энергии связи при различных подложках

ее росту (кривая g-90-I на рис. 1 и значения 90+ в таблице). Как видно на рис. 1, строгая корреляция между величинами степени упорядоченности и угла между плоскостями в гофрированной подложке отсутствует. Волнообразная форма подложки обычно способствует лучшему сцеплению молекул с ее поверхностью. Очевидно, что определяющим фактором, определяющим наблюдаемые изменения, является межмолекулярное взаимодействие между молекулами подложки и симулируемого кластера.

Как видно на рис. 2, кривые температурных зависимостей объемов ячеек имеют характерные перегибы в точках экспериментально определенных значений температур фазовых переходов [5]. Однако при углах в 30, 60, 120 и 150 градусов происходит уменьшение этой величины. Анализ знака значений давления в кластере по всем направлениям (см. табл. 1) показывает, что для этих случаев характерны отрицательные знаки вдоль директора (OY). Учитывая, что молекулы отжигаемого кластера располагались вдоль

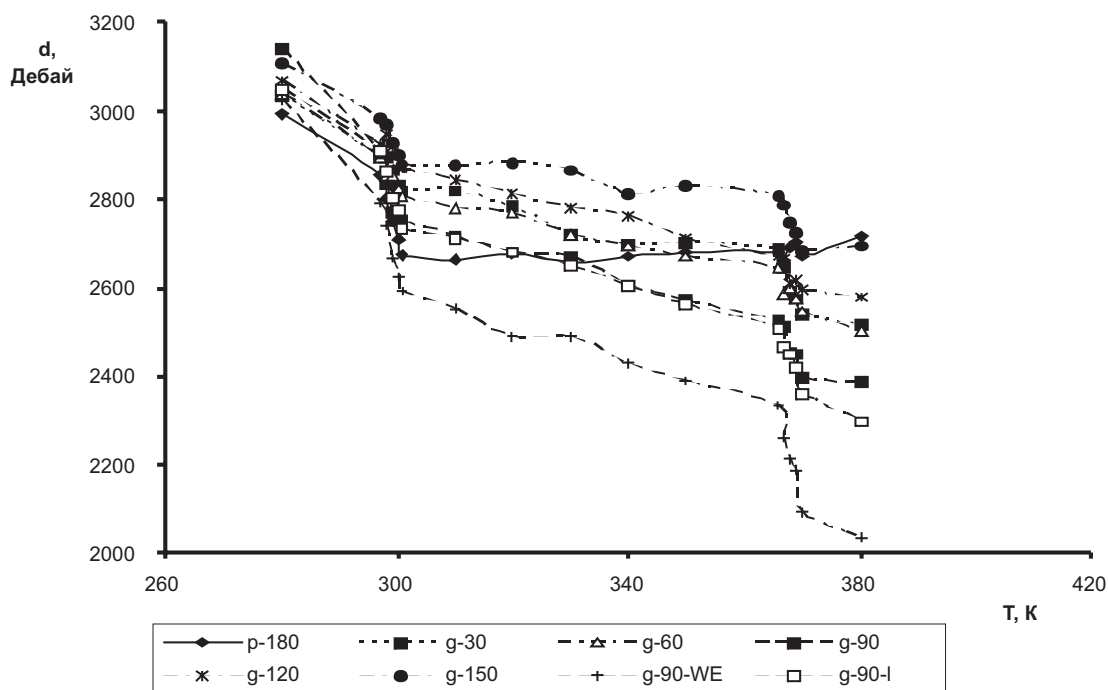


Рис. 5. Температурные зависимости суммарного дипольного момента молекул кластера при различных подложках

канавок гофрированной подложки, можно предположить «проникновение» молекул сквозь имеющиеся зазоры между плоскостями подложки. Действительно, дополнительные исследования, проведенные для случая угла в 30° , (см. в таблице 1 строку 8(30+)), показывают изменения знака давления при уменьшении расстояния между соседними молекулами подложки. В этом случае расстояние между центрами молекул подложки по X составляла 0,5 нм. Уменьшение расстояния привело к необходимости добавления 4 рядов молекул подложки (28 молекул ФЭФ и 28 молекул ФЭо). При этом наблюдается увеличение объема ячейки с ростом температуры.

Температурные зависимости информационной энтропии для всех рассмотренных случаев хорошо согласуются с соответствующими изменениями степени упорядоченности. Хотелось бы отметить наличие перегибов в области температур фазовых переходов, что еще раз подтверждает корректность выбранных условий моделирования.

Как видно на рис. 4, в случае гофрированных подложек энергия связи молекул в кластере существенно возрастает. Различная динамика

при волнообразном профиле позволяет, по-видимому, молекулам приобрести большее сцепление с молекулами подложки, а значит, иметь более плотную упаковку (см. рис. 2). Специфическое межмолекулярное взаимодействие между молекулами подложки и ближайшего слоя кластера при 90° , по всей видимости, является причиной наименьших значений энергии связи для случаев гофрированных подложек.

Изменение суммарного дипольного момента кластера при различных профилях подложек с ростом температуры отжига (рис. 5) хорошо согласуются с ранее рассмотренными зависимостями. Наиболее резко изменяются кривые в случае гофрированных подложек, чего нельзя сказать о случае плоской подложки. Можно предположить, что волнообразный профиль способствует большой подвижности молекул смеси, для которых характерна высокая степень ассоциативности за счет нитро- группы в орто- положении в молекуле ФЭо [5].

Как видно на рис. 6, температурные зависимости распределения пар молекул [3-4] представляют собой асимметричные, хорошо разрешенные кривые. Левая часть кривых практически

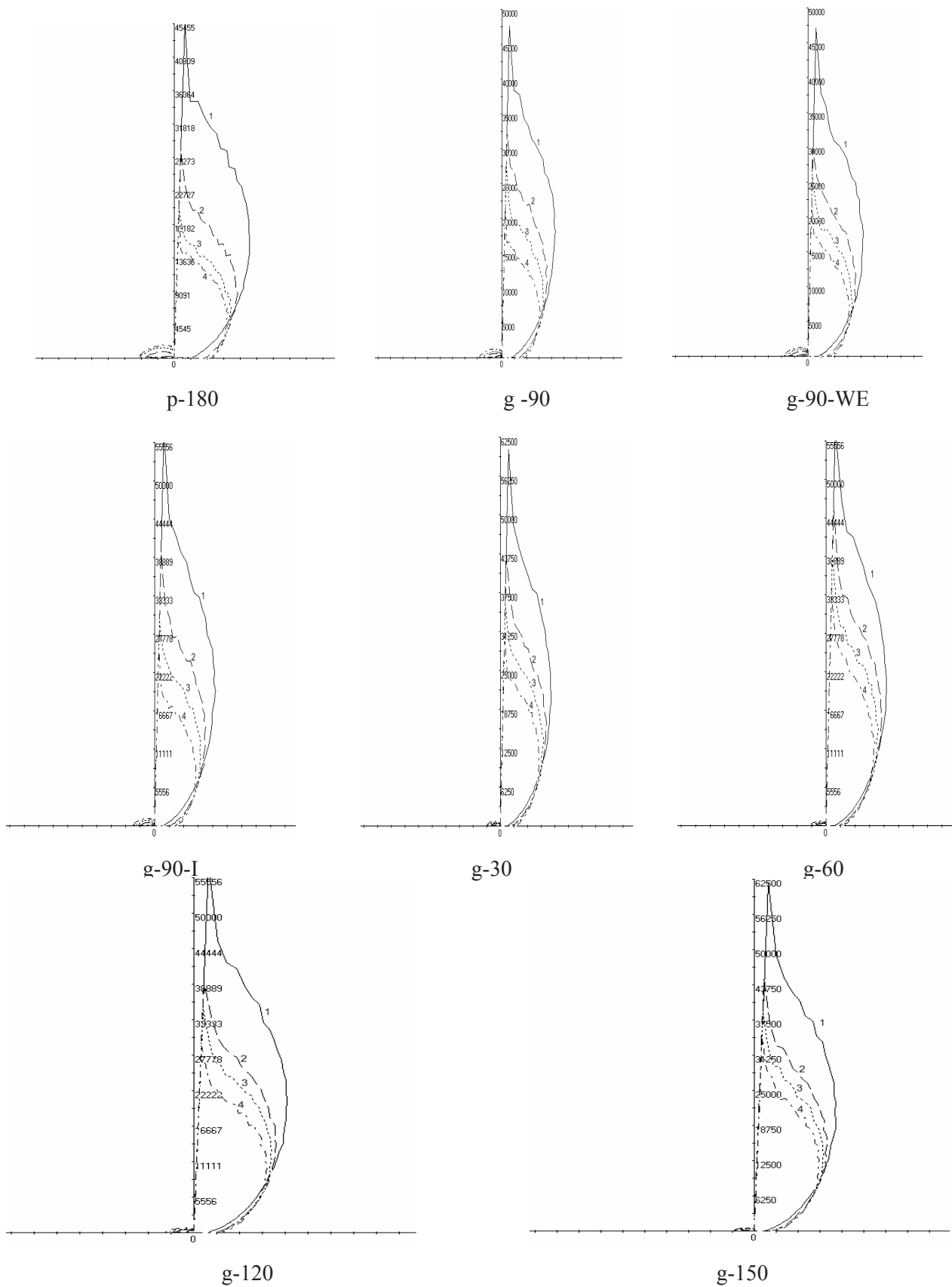


Рис. 6. Функции распределения D пар молекул в кристаллическом состоянии (1), плавлении (2), мезофазе (3) и просветлении (4) при различных подложках

отсутствует, что свидетельствует о высокой упорядоченности [6]. Все тенденции изменения упорядоченности от профиля поверхности, установленные на других характеристиках, имеют хорошее согласие с изменениями максимальных значений этой функции. Увеличение степени упорядоченности хорошо согласуется с ростом ее максимальных значений. Общая точка пересечения кривых в правой части лежит в области 54° .

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что волнообразный рельеф поверхности подложки при планарной ориентации приводит к усилению упорядоченности. Показано, что уменьшение давления вдоль направления директора приводит к более плотной упаковке кластера. Волнообразный профиль способствует увеличению энергии связи в кластере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жак Коньяр. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей // Пер. с англ. В.И. Науменко, А.З. Абдулина. Под ред. Г.П. Некрасова. Минск: Университетское, 1986. 104 с.
2. Лукьянченко Е.С., Козунов В.А., Григос В.И. // Успехи химии, 1985, Т. 54, №2. С.214-238.

3. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. // Molecular Crystals and Liquid Crystals- 2008-Vol. 494-p. 339–352.

4. Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Пак В.Г., Поликарпов В.В., Яковлева О.А. // Жур. физ. хим., 2008, Т. 82, №5, с. 902-907.

5. Агельменев М.Е. // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2002. – №6. – С.61-67.

6. Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Братухин С.М., Поликарпов В.В. // Доклады НАН РК, 2009, №6. С.46-51.

Резюме

Төсеністің әртүрлі пішіндердегі мезогенді фенолдардың арилпропаргил эфирлері бинарлы косылыстың іс-әрекетінің компьютерлік модельдеуінің нәтижелері ұсынылған. Төсеністің жазықтықтары арасындағы бұрыштың өзгеруі кезіндегі оның іс-әрекеті динамикасының ерекшеліктері анықталған.

Summary

The results of the computer modelling of the behaviour of the mezo-gen arylpropargyl ether of phenols at the different substrate profiles were obtained. The features of its behaviour dynamics at the change of the angle between substrate planes were determined.

Институт органического
синтеза и углеродных,
г. Караганда

Поступила 08.01.09 г.

УДК 546.236:[542.91+539.26:536.6]

К.Т. РУСТЕМБЕКОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО СЕЛЕНАТА МАГНИЯ-КАДМИЯ

Жидкофазным способом из карбонатов магния, кадмия и селеновой кислоты впервые синтезирован селенат $MgCd(SeO_4)_2$. Методом РФА определены тип сингонии и параметры элементарной ячейки. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15 - 673 К исследована изобарная теплоемкость, на основе которой выведены уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ и определены термодинамические функции. На графике зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ при 348 и 473 К наблюдаются резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами второго рода.

Селен и его соединения являются перспективными объектами для поиска новых полупроводниковых и сегнетоэлектрических материалов. Особенно это касается малоизученных сложных оксосоединений, в частности, двойных селенатов $s-d$ элементов, которые представляют определенный как теоретический, так и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами.

Цель данной работы – синтез и исследование рентгенографических и термодинамических свойств нового двойного селената магния-кадмия $MgCd(SeO_4)_2$.

Исследуемое соединение синтезировалось жидкофазным способом [1]. Исходными компонентами для синтеза служили карбонаты магния, кадмия и 68 %-я селеновая кислота марок «х.ч.» в стехиометрическом соотношении. Индивидуальность соединения контролировалась методами рентгенофазового, химического и атомно-эмиссионного анализов [2–5].

Рентгеновскую съемку образца осуществляли на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK_α – излучение). Дифрактограммы порошка нового селената индицировали методом гомологии [6]. Корректность индицирования подтверждена близким совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ (табл. 1) и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей. Данные рентгенографического исследования показывают, что синтезированное соединение кристаллизуется в структурном типе искаженного перовскита P_m3_m .

По результатам индицирования определено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: $a=13,25$; $b=14,23$; $c=5,35$ Å; $V_{\text{эл.яч.}}^0=1000,7$ Å³; $Z=4$; $c_{\text{рент.}}=3,98$; $c_{\text{пикн.}}=(3,87\pm 0,11)$ г/см³.

Плотность селената измеряли по методике [7] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости выбран тетрабромэтан, так как он хорошо смачивает исследуемое вещество, а также химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры. Плотность соединения измеряли 5 раз.

Теплоемкость селената исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15 - 673 К (табл. 2). Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [8, 9].

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности Δ^0 [10, 11]. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей не превышают пределы погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости $\alpha-Al_2O_3$. Найденное опытным путем значение $C_p^0(298,15)$ $\alpha-Al_2O_3$ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне соответствует справочному (79,0 Дж/(моль·К)) [12].

При исследовании зависимости теплоемкости $MgCd(SeO_4)_2$ от температуры при 348 и 473 К

Таблица 1. Индексирование рентгенограммы соединения $MgCd(SeO_4)_2$

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ выч.
18	4,6589	461	111	456
11	4,1494	581	201	578
18	3,8687	668	230	672
67	3,7920	695	320	709
40	3,5357	800	031	794
7	3,1279	1022	231	1022
9	3,0736	1059	321	1059
27	2,8321	1247	050	1235
24	2,7920	1283	150	1291
8	2,6140	1464	250	1462
18	2,4893	1614	202	1628
48	2,4609	1651	122	1654
7	2,2034	2060	441	2051
18	2,1709	2122	322	2110
9	1,9491	2632	052	2635
14	1,9029	2762	432	2755
14	1,7690	3196	013	3199
15	1,7278	3350	023	3348
8	1,6783	3550	452	3546
9	1,6189	3816	233	3822
12	1,5293	4276	423	4259
10	1,5133	4368	053	4383

Таблица 2. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям $MgCd(SeO_4)_2$

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	0,5468±0,0168	231±20	498	0,9088±0,0062	384±7
323	0,6106±0,0066	258±8	523	0,8382±0,0063	354±7
348	0,7303±0,0069	309±8	548	0,7688±0,0063	325±7
373	0,5983±0,0058	253±7	573	0,7262±0,0101	307±12
398	0,7375±0,0056	312±7	598	0,9026±0,0077	381±9
423	0,8694±0,0060	367±7	623	0,9961±0,0066	421±8
448	0,9541±0,0069	403±8	648	1,1039±0,0073	467±9
473	1,0159±0,0076	429±9	673	1,1870±0,0074	502±9

обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами второго рода (рис.). Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированного селената.

В связи с наличием фазового перехода зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ соединения описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 3.

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температур-

ной зависимости теплоемкости рассматриваемого соединения были рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$). Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов Кумока [13].

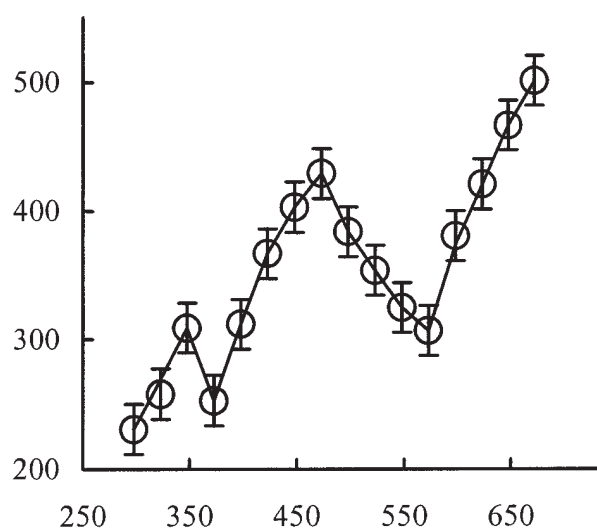
Таблица 3. Уравнения температурной зависимости теплоемкости $MgCd(SeO_4)_2$ в интервале 298,15 – 673 K

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			$\Delta T, K$
	a	b·10 ⁻³	c·10 ⁵	
$MgCd(SeO_4)_2$	-231,1±6,2	1551,0±41,7	-	298-348
	1085,1±29,2	-2231,2±60,0	-	348-373
	1495,7±40,2	-1217,5±32,8	-1097,3±29,5	373-473
	-520,6±14,0	718,9±19,3	1364,6±36,7	473-573
	1792,6±48,2	-830,6±22,3	-3315,4±89,2	573-673

Таблица 4. Термодинамические функции $MgCd(SeO_4)_2$ в интервале 298,15 – 673 K

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	231±6	237±7	-	237±13
300	234±6	238±14	465±13	237±13
325	273±7	259±15	6805±183	238±14
350	312±8	280±16	14114±380	240±14
375	248±7	299±17	21021±565	243±14
400	323±9	318±18	28330±762	247±14
425	371±10	339±19	37030±996	252±14
450	406±11	362±21	46762±1258	258±15
475	431±12	384±22	57242±1540	264±15
500	385±10	405±23	67352±1812	270±15
525	352±9	423±24	76543±2059	277±16
550	326±9	439±25	85002±2287	284±16
575	305±8	453±26	92883±2499	291±17
600	373±10	467±27	101475±2730	298±17
625	425±11	484±28	111469±2999	305±17
650	468±13	501±29	122645±3299	313±18
675	504±14	520±30	134812±3626	320±18

Таким образом, впервые синтезирован новый двойной селенат – тетраоксоселенат (VI) магния-кадмия $MgCd(SeO_4)_2$, определены его рентгенографические характеристики (сингония, параметры кристаллической решетки, пикнометрическая плотность). Впервые в интервале температур 298,15 - 673 K экспериментально определены изобарные теплоемкости нового селената магния-кадмия. Выведены уравнения, описывающие их зависимость от температуры. В ходе изменения теплоемкости от температуры у $MgCd(SeO_4)_2$ при 348 и 473 K обнаружены λ – образные эффекты, вероятно, относящийся к фазовому переходу II-рода, свидетельствующие о ценных электрофизических свойствах нового двойного селената. Рассчитаны значения термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$.

Зависимость теплоемкости $MgCd(SeO_4)_2$ от температуры

Результаты исследований могут представлять интерес для направленного синтеза халькогенатов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений селена, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по рентгенографическим и термодинамическим константам неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы // Отв. ред. Комиссарова Л.М. – М.: Наука, 1986. – 336 с.
2. X-ray powder data file American Society for Testing Materials (ASTM). – Philadelphia. – 1972.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1966. – 976 с.
4. Полуэктов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 184 с.
5. Химико-спектральные методы // Инструкция №155. – М., 1978.
6. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
7. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
8. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
9. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ИТ-С-400. – Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
10. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
11. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 184 с.
12. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington: United States Government Printing Office, 1978. – 456 p.
13. Кумок В.П. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108 – 123.

Резюме

Сұйық фазалық әдіспен магний, кадмий карбонаттары және селен қышқылының өрекеттесуі нәтижесінде алғашқы рет $MgCd(SeO_4)_2$ селенаты синтезделді. РФА әдісімен оның сингония түрі және элементар ұяшығының көрсеткіштері анықталды. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15 - 673 K температура аралығында изобарлық жылу сыйымдылығы зерттеліп, соның негізінде $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділігінің тендеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды. $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисығында 348 және 473 K температурада күрт аномальды секірулер байқалды, олар екінші текті фазалық түрленулерімен байланысты болуы мүмкін.

Summary

For the first time the selenate $MgCd(SeO_4)_2$ has been synthesised from carbonates of magnesium, cadmium and selenic acid by liquid-phase method. Type of singony and parametres of elementary cell were defined by roentgen-phase analysis. The isobar thermal capacity was investigated by dynamic calorimetry method in the range of 298,15 - 673 K on which basis the dependence equations $C_p^0 \sim f(T)$ are deduced and thermodynamic functions are defined. It was found out that at 348 and 473 K the sharp abnormal steps connected, probably, with phase transitions of the second order were observed on dependence diagram $C_p^0 \sim f(T)$.

Қарагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,
г. Караганда
Поступила 25.01.2010 г.

УДК 543.51:547.912

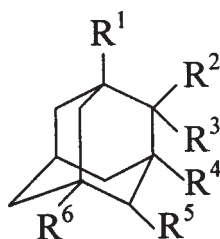
С.Ж. ЖУМАГАЛИЕВ

ФРАГМЕНТАЦИЯ 1-, 2-МОНО-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,4- И 2,5 - ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИИ

Изучены масс-спектры 1-, 2- моно - и 1,3-, 1,4 -, 2,2-, 2,4- и 2,5- дизамещенных некоторых производных адамантана под действием электронной ионизации (ЭИ).

Установлены основные пути фрагментации молекулярных ионов (МИ). Показано, что устойчивость МИ ($W_{\text{ми}}$) к ЭИ и процесс фрагментации МИ зависит не только от природы заместителей, но и от их местоположения, а также от их количества. Введение электронодонорных заместителей ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) в молекулу адамантана подавляет процесс образования катиона-адамантила (m/z 135) и напротив, введение электроноакцепторных заместителей ($-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{Br}$) приводит к образованию катиона - адамантила ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$).

Настоящее исследование является продолжением масс-спектрометрического изучения некоторых алкилзамещенных адамантанов [1-3] и посвящено сравнительному изучению поведения некоторых моно- и дизамещенных адамантанов (I – XVIII) под действием электронной ионизации (ЭИ):



- I: $\text{R}^1 = -\text{NH}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 II: $\text{R}^1 = -\text{OH}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 III: $\text{R}^1 = \text{R}^4 = -\text{NH}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 IV: $\text{R}^1 = \text{R}^4 = -\text{OH}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 V: $\text{R}^1 = -\text{COOH}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 VI: $\text{R}^1 = -\text{OH}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = -\text{H}, \text{R}^5 = -\text{Cl}$;
 VII: $\text{R}^1 = -\text{C}(\text{O})\text{Cl}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 VIII: $\text{R}^1 = \text{R}^4 = -\text{Cl}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 IX: $\text{R}^1 = -\text{C}(\text{O})\text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}, \text{R}^4 = \text{Cl}$;
 X: $\text{R}^1 = -\text{Br}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 XI: $\text{R}^1 = -\text{CH}=\text{CHBr}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;
 XII: $\text{R}^1 = -\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHCl}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}$;

- XIII: $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}, \text{R}^2 = \text{O}$;
 XIV: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}, \text{R}^2 = -\text{OH}$;
 XV: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = -\text{H}, \text{R}^2 = -\text{OH}, \text{R}^6 = -\text{NH}_2$;
 XVI: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = -\text{H}, \text{R}^2 = -\text{OH}, \text{R}^5 = -\text{Cl}$;
 XVII: $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = -\text{H}, \text{R}^2 = -\text{OH}, \text{R}^3 = -\text{C}_6\text{H}_5$;
 XVIII: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^6 = -\text{H}, \text{R}^2 = -\text{OH}, \text{R}^5 = -\text{Br}$.

Целью нашей работы является изучение влияния природы, местоположения, числа и взаимного расположения заместителей на реакции распада моно- и дизамещенных адамантанов (I – XVIII) при ЭИ. В работе использованы масс-спектры адамантанов, имеющиеся на сервере NIST (США) [4].

Распад молекулярного иона (МИ) изученных некоторых производных адамантана идет в основном по двум конкурентным направлениям:

1) отрыв R от МИ с последующим распадом образующегося иона $[\text{M} - \text{R}]^+$, где R = $-\text{NH}_2$ для (III), R = $-\text{OH}$ для (IV) и (XIV), R = $-\text{COOH}$ для (V), R = $-\text{Cl}$ для (VI), (VIII) и (XVI), R = $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ для (VII), R = $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ для (IX), R = $-\text{Br}$ для (X), R = $-\text{CH}=\text{CHBr}$ для (XI), R = $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHCl}_2$ для (XII);

2) распад адамантанового скелета с образованием как четноэлектронных ионов с m/z 121, 107, 93, 91, 79, 77, 67, 57, 55, 43, 41, так и нечетноэлектронных ионов с m/z 94, 92, 82, 80, 78, 56, 42.

Интенсивность того или иного направления фрагментации МИ зависит от природы, числа, местоположения и взаимного расположения заместителей в молекуле адамантана.

Интенсивность пика МИ (табл. 1) определяется структурой, числом и местом положения заместителя. Как видно из табл. 1, интенсивность пика МИ для моно- и дизамещенных адамантанов (I – XVIII) с электронодонорными заместителями (I–IV) одного порядка, в то время как для с электроноакцепторными заместителями

Таблица 1. Масс-спектры соединений I – XVIII

соединение	m/z (относительная интенсивность, %)
I	151 (23.7), 108 (4.3), 95 (10.0), 94 (100), 91 (1.7), 79 (1.5), 77 (3.0), 67 (1.4), 58 (6.0), 57 (10.3), 42 (2.3), 41 (3.0)
II	152 (21.4), 109 (4.5), 96 (8.4), 95 (100), 94 (10.5), 79 (5.0), 77 (4.7), 67 (3.7), 55 (2.7), 43 (2.7), 41 (6.8)
III	166 (18.4), 151 (23.7), 149 (5.2), 134 (2.0), 123 (4.2), 110 (19.0), 109 (100), 107 (6.8), 106 (4.5), 94 (20.3), 93 (6.8), 91 (4.0), 82 (4.4), 77 (4.0), 67 (3.0), 57 (10.3), 55 (5.5), 42 (16.0), 41 (14.8)
IV	168 (14.0), 112 (14.4), 111 (100), 110 (8.7), 96 (10.8), 81 (8.8), 79 (4.0), 77 (4.2), 67 (5.5), 43 (26.0), 42 (9.0), 41 (17.0)
V	180 (7.0), 136 (10.0), 135 (100), 107 (12.0), 93 (22.8), 91 (8.7), 81 (6.0), 79 (23.5), 77 (8.0), 67 (8.4), 41 (8.3)
VI	188 (9.0), 186 (27.5), 151 (6.6), 131 (3.5), 129 (10.0), 107 (3.5), 96 (8.5), 95 (100), 94 (15.0), 93 (8.0), 91 (6.0), 79 (7.0), 77 (9.6), 67 (4.7), 57 (6.8), 55 (5.8), 53 (5.5), 43 (6.5), 41 (12.8)
VII	198 (1.0), 173 (1.2), 136 (11.4), 135 (100), 107 (10.0), 105 (2.4), 94 (2.4), 93 (21.5), 92 (4.7), 91 (11.3), 79 (26.0), 78 (4.0), 77 (12.6), 67 (8.8), 65 (5.4), 55 (5.5), 41 (14.0)
VIII	204 (2.7), 172 (3.6), 171 (32.8), 170 (11.4), 169 (100), 134 (2.0), 133 (15.6), 127 (4.0), 115 (4.3), 113 (9.5), 93 (8.5), 92 (4.0), 91 (16.4), 79 (11.0), 78 (2.8), 77 (11.3), 67 (2.6), 65 (6.0), 53 (3.6), 51 (3.4), 41 (5.8)
IX	212 (10.2), 171 (31.6), 170 (10.3), 169 (93.2), 134 (12.0), 133 (69.8), 127 (10.0), 119 (5.8), 115 (7.7), 113 (16.8), 105 (24.0), 93 (26.8), 92 (15.4), 91 (59.0), 81 (4.8), 80 (4.0), 79 (36.7), 78 (13.3), 77 (39.8), 65 (18.0), 55 (13.2), 53 (17.0), 51 (15.0), 43 (100), 42 (8.3), 41 (29.0)
X	214 (отс.), 136 (10.8), 135 (100), 107 (9.3), 93 (19.6), 92 (3.3), 91 (9.0), 81 (6.3), 79 (24.7), 78 (4.3), 77 (10.4), 67 (8.0), 65 (4.5), 55 (3.7), 51 (3.0), 41 (8.0)
XI	242 (20.0), 240 (20.0), 185 (10.0), 183 (10.0), 162 (13.0), 161 (100), 149 (7.0), 136 (5.0), 135 (15.0), 133 (9.0), 119 (16.0), 105 (23.0), 104 (16.0), 95 (120), 94 (17.0), 93 (30.0), 91 (25.0), 81 (18.0), 79 (42.0), 77 (14.0), 67 (21.0), 65 (11.5), 57 (14.0), 55 (11.0)
XII	244 (2.0), 242 (3.2), 209 (33.0), 208 (14.3), 207 (100), 171 (40.3), 165 (18.0), 153 (11.4), 151 (21.7), 143 (15.5), 141 (11.3), 139 (11.5), 129 (40.3), 128 (21.1), 127 (19.0), 125 (10.5), 117 (13.6), 116 (11.4), 115 (42.7), 105 (11.7), 93 (32.5), 92 (10.4), 91 (38.0), 91 (20.7), 81 (20.7), 80 (20.4), 79 (54.5), 77 (30.0), 67 (20.0), 65 (13.0), 63 (13.8), 55 (13.2), 53 (14.4), 51 (15.3), 41 (36.3)
XIII	151 (11.3), 150 (100), 117 (14.8), 93 (10.0), 91 (9.0), 81 (25.2), 80 (40.0), 79 (40.3), 78 (11.5), 77 (8.0), 67 (9.0), 41 (12.0)
XIV	152 (4.6), 135 (11.4), 134 (100), 119 (13.3), 93 (26.7), 92 (51.4), 91 (22.0), 81 (12.2), 80 (23.0), 79 (47.5), 78 (14.0), 77 (9.3), 67 (15.6), 56 (9.4), 55 (8.0), 41 (15.0)
XV	167 (19.0), 110 (23.0), 95 (11.4), 94 (100), 91 (4.7), 79 (5.0), 77 (7.7), 58 (21.3), 57 (17.0), 55 (5.3), 43 (6.0), 42 (12.2), 41 (23.7)
XVI	186 (1.6), 170 (26.2), 169 (10.3), 168 (85.4), 133 (39.2), 132 (14.2), 126 (14.5), 119 (14.2), 117 (11.0), 105 (16.4), 93 (17.0), 92 (24.6), 91 (100), 81 (17.4), 80 (18.4), 79 (80.4), 78 (20.0), 77 (43.0), 67 (28.0), 65 (18.4), 57 (15.5), 55 (26.5), 54 (11.7), 53 (23.4), 51 (15.2), 43 (13.7), 41 (51.5)
XVII	228 (41.0), 211 (10.3), 210 (40.3), 151 (9.4), 150 (9.3), 133 (7.0), 107 (35.4), 106 (14.4), 105 (100), 93 (6.5), 92 (5.8), 91 (13.4), 81 (13.3), 80 (14.8), 79 (23.0), 78 (6.2), 77 (22.3), 67 (8.4), 55 (14.0), 51 (4.0), 41 (9.4)
XVIII	230 (0.3), 151 (29.2), 134 (11.9), 133 (100), 107 (8.0), 105 (14.0), 95 (5.0), 93 (7.5), 92 (9.4), 91 (87.3), 81 (12.7), 80 (6.4), 79 (39.4), 78 (6.6), 77 (16.0), 67 (20.2), 65 (7.2), 57 (7.0), 55 (16.5), 53 (8.4), 51 (5.3), 43 (6.8), 41 (21.8)

ми (V, IX, XV, XVI) она падает в два и более раза, для (VII, VIII, XII, XIV, XVII, XVIII) ничтожно мала, для (X) вообще отсутствует, а для (XIII) самый максимальный.

В (I–IV), (VI) и (XI) распад МИ протекает в основном по второму направлению, в (V, VII–X, XII) – по первому направлению, аналогично описанному ранее для 2-моноалкиладамантанов [5] и в их масс-спектрах максимальную интенсивность имеет пик иона $[M - R^1]^+$ (табл. 1, 2), а в (XIV–XVIII) распад МИ протекает в основном по первому направлению элиминированием молекулы воды в результате синхронного отрыва -ОН из положения 2 и -Н из положения 1 или 3.

Для рассмотренных соединений устойчивость к ЭИ (w_{MI}) МИ изменяется в широком интервале $0,03 \div 23,8$ (табл. 2).

1-Аминоадамтанан (I). Масс-спектр (I) содержит, как и следовало ожидать, мало интенсивных пиков по сравнению с адамантаном, значительный пик молекулярного иона с m/z 151, и максимальный пик иона Φ_2 (схема 1) с 94, который может образоваться при распаде адамантанового скелета и в результате потери изобутильного радикала (табл. 1, схема 1). Из остальных пиков незначительной интенсивности – пик иона Φ_1 с m/z 108, образующийся при отрыве пропила (C_3H_7) в результате сложных тройных разрывов

Таблица 2. Устойчивость молекулярных ионов ($w_{\text{ми}}$) и относительная интенсивность пиков основных ионов (% от полного ионного тока) в масс-спектрах соединений I – XVIII

Соединение	$w_{\text{ми}}$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7
I	12,4	2,3	52,6	-	-	-	0,8	1,5
II	10,0	2,1	47,6	-	-	-	2,55	2,2
III	5,6	1,3	31,25	6,3	-	-	-	1,25
IV	4,5	0,7	32,25	1,5	-	-	1,5	1,35
V	2,5	37,0	-	4,7	8,4	3,0	8,7	3,0
VI	8,0	1,9	3,0	29,4	-	-	4,4	2,8
VII	0,03	31,25	-	3,1	6,7	3,5	8,1	4,0
VIII	0,8	31,25	-	4,8	3,0	5,0	3,4	305
IX	1,2	11,4	-	8,5	2,0	7,0	4,5	12,2
X	-	41,6	-	3,8	8,1	3,8	10,3	4,3
XI	3,2	16,0	1,6	2,4	2,6	-	-	2,2
XII	0,3	10,0	-	4,0	1,8	4,0	5,4	3,0
XIII	23,8	1,2	2,5	1,2	2,25	10,5	10,0	2,0
XIV	0,9	19,2	2,6	-	-	2,6	9,6	1,8
XV	5,5	6,6	29,0	-	-	1,4	1,45	2,2
XVI	0,2	8,9	4,1	1,5	-	10,5	8,4	4,5
XVII	7,4	7,5	1,3	18,5	-	2,5	4,25	4,1
XVIII	0,05	5,8	20,0	2,8	-	17,5	7,8	3,2

адамантанового скелета, а пик с m/z 57 соответствует иону C_4H_9 (схема 1). Таким образом, введение сильной электронодонорной аминогруппы в молекулу адамантана существенно влияет на пути распада.

Адамантанол-1 (II). Так же как и в случае амина (I), наиболее важным первичным процессом, протекающим под действием ЭИ в молекуле спирта (II), является потеря изобутильного радикала при распаде трициклического скелета адамантана, что приводит к максимальному пику иона Φ_2 с m/z 95 (табл. 1, схема 1). В масс-спектре (II) наблюдаются незначительные пики ионов с m/z 109 ($[M - C_3H_7]^+$) и m/z 91, 79, 77, 67, 55, 41 характерные для адамантана.

1,3-диаминоадамантан (III). Введение электронодонорной аминогруппы в качестве второго заместителя в ядро 1-аминоадамантана (I) существенно не меняет характер фрагментации. Первыми шагами в данном случае являются элиминирование метила и молекулы аммиака с образованием незначительных пиков ионов с m/z 151 и 149 (табл. 1). Как и следовало ожидать, основным направлением является разрушение адамантанового скелета с отрывом изобутильного радикала (C_4H_9). Действительно, максимальный пик в масс-спектре диамина (III), МИ которого имеет 166 массовое число, отвечает иону ($[M - C_4H_9]^+$) с m/z 109 (табл. 1, схема 1), причем далее из этого иона образуется фрагмент с m/z 94

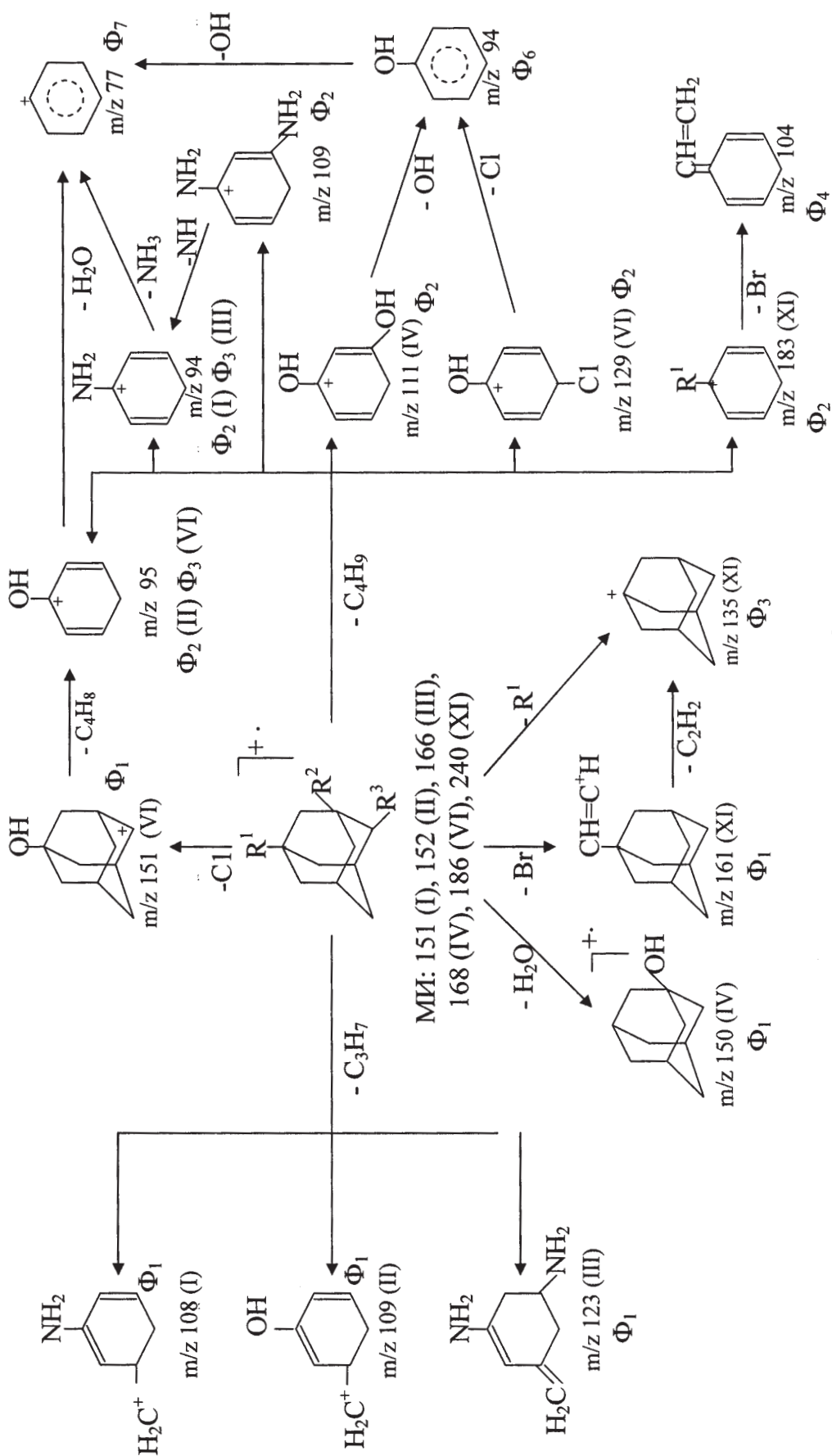
аналогично, как и в случае 1-аминоадамантана (I).

Адамантандиол-1,3 (IV). Введение второй OH группы в положение 3 молекулы адамантанола-1 (II) не меняет характера его фрагментации. Распад диола (IV) идет аналогично и приводит к максимальному пику иона ($[M - C_4H_9]^+$) с m/z 111 (табл. 1, схема 1, Φ_2). Однако, имеются незначительные отличия: в масс-спектре (IV) не проявляется ион ($[M - C_3H_7]^+$) (отрыв пропила подавлен), наблюдается отрыв молекулы воды с образованием иона ($[M - H_2O]^+$) с m/z 150 небольшой интенсивности (табл. 1, схема 1).

Адамантан-1-карбоновая кислота (V). Замена электронодонорных заместителей ($-NH_2$ и $-OH$) на электроноакцепторный ($-COOH$) приводит к образованию адамантил иона с m/z 135 (табл. 1, схема 2, Φ_2). Далее в масс-спектре имеются фрагменты с m/z 107, 93, 79, 67, 55, 43, аналогичные фрагментам адамантана.

4-Хлорадамантанол-1 (VI). Введение в молекулу адамантанола (II) в положение 4 электроноакцепторного заместителя – атома хлора не вносит неожиданных изменений в картину его масс-спектра. В масс-спектре (VI) имеются пики фрагментов, образующихся в результате последовательного выброса атома хлора с образованием иона ($[M - Cl]^+$) m/z 151, а затем молекулы бутена с образованием максимального пика иона циклогексадиенола с m/z 95 (табл. 1, схема 1, Φ_1 ,

Схема 1 – Фрагментация моно- и дизамещенных адамантанов I, II, III, IV, VI, XI



I: $R^1 = NH_2, R^2, R^3 = H$; II: $R^1 = OH, R^2, R^3 = H$; III: $R^1 = R^2 = NH_2, R^3 = H$;
 IV: $R^1 = R^2 = OH, R^3 = H$; VI: $R^1 = OH, R^2 = H, R^3 = Cl$; XI: $R^1 = CH=CHBr, R^2, R^3 = H$

Φ_2). Однако, введение хлора оказывает определенное влияние на фрагментацию МИ: наибольшую интенсивность в масс-спектрах соединений I-IV имеет фрагмент ($[M - C_4H_9]^+$), образующийся в результате разрыва адамантанового ядра, имеют более низкую интенсивность (табл. 1, схема 1, Φ_2 , m/z 129).

Хлорангидрид-1-адамантановой кислоты (VII). Введение атома хлора к атому углерода карбоксильной группы кислоты (V) не меняет характера его фрагментации. Самый интенсивный пик в масс-спектре хлорангидрида (VII) отвечает адамантил-катиону (m/z 135), образующемуся за счет элиминирования хлорформильной группы из МИ (табл. 1, схема 2, Φ_2). Далее распад идет аналогично.

1,3-Дихлорадамантан (VIII). Замена аминокислотных групп в диамине (III) или гидроксильных групп в диоле (IV) на атомы хлора также не вызывает трудностей при интерпретации масс-спектра (VIII). Основное направление фрагментации начинается с отрыва хлора из МИ с образованием иона хлорадамантил-катиона с m/z 169 (табл. 1, схема 2, Φ_1). Последующее элиминирование хлористого водорода из иона ($[M - Cl]^+$) (m/z 169) приводит к образованию адамантенилкатиона с m/z 133 (табл. 2, Φ_4).

Аналогичный путь фрагментации наблюдался в случае 1-(3,3-дихлорпропин-1-ил) адамантана (XII).

1-Ацетил-3-хлорадамантан (IX). Максимальный пик в масс-спектре (IX) отвечает ацильному (оксониевый) иону ($H_3C-C \equiv O^+$) с m/z 43, образующемуся в результате α -разрыва связи между адамантильной и ацетильной группами.

Второй по интенсивности ион отвечает хлорадамантил-катиону (схема 2, Φ_1) с m/z 169, который распадается далее в направлении, описанном выше для случая 1,3-дихлорадамантана (VIII).

1-Бромадамантан (X). В масс-спектрах (X) практически нет ионов, содержащих атом брома, даже отсутствует молекулярный ион (МИ, 214). Это объясняется высоким сродством брома к электрону. Введение в молекулу адамантана атома брома приводит к появлению максимального пика – адамантил-катиона с m/z 135 (схема 2, Φ_2), образующемуся за счет элиминирования атома Br из МИ. Далее масс-спектр

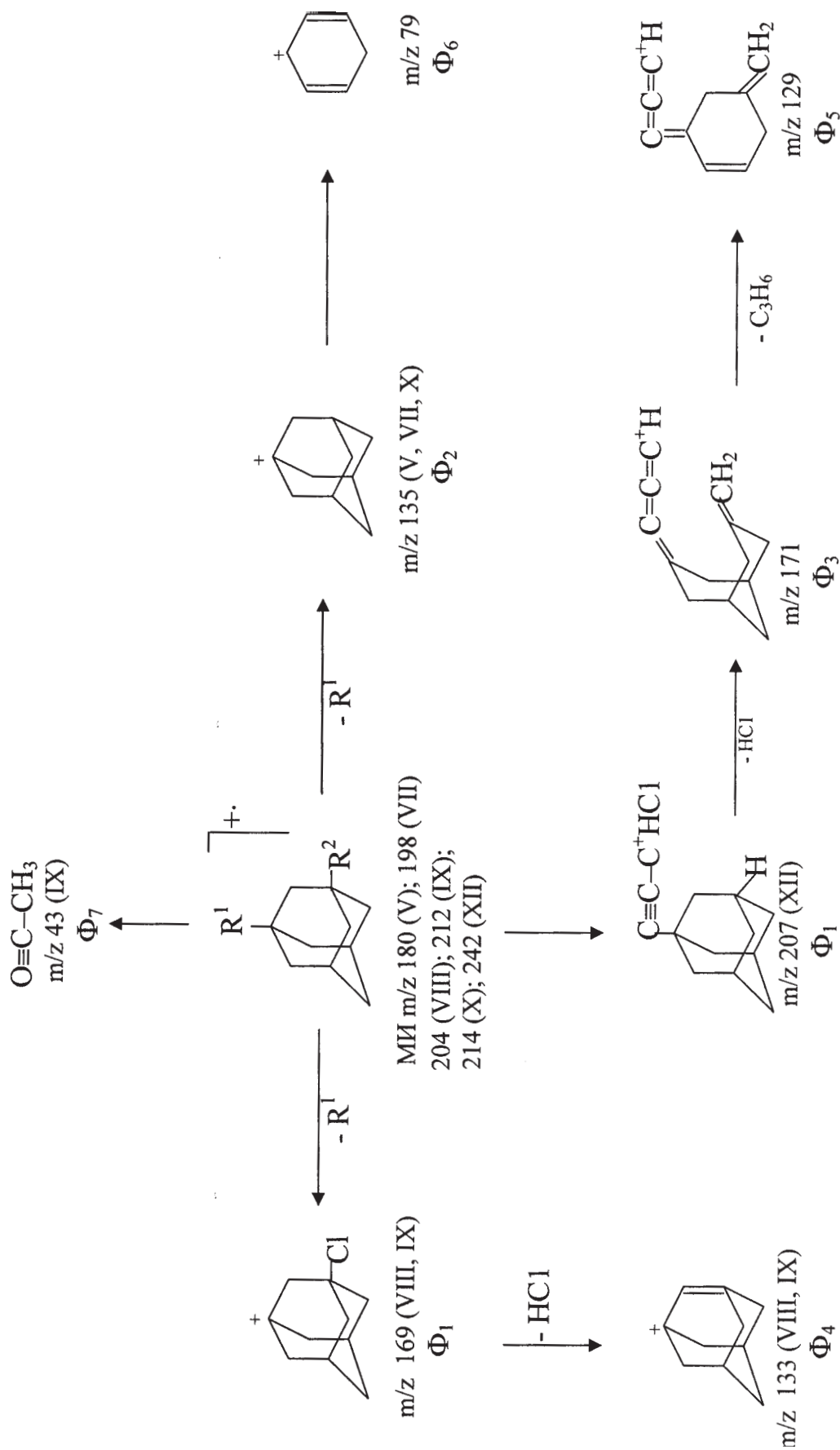
бромадамантана становится почти аналогичным масс-спектру адамантана (табл. 1).

1-(2-Бромэтинил)адамантан (XI). Масс-спектр (XI) относительно прост, основные ионы образуются за счет первоначального разрыва связей C-Br (отрыв брома) и C-C связей адамантанового скелета (отщепление C_4H_9). При элиминировании атома брома из МИ возникает ион ($[M - Br]^+$) с m/z 161 максимальной интенсивности (табл. 1, схема 1, Φ_1), из которого далее происходит выброс этинильного радикала с образованием уже неоднократно упоминавшегося адамантил-катиона с m/z 135 (схема 1, Φ_3). Возможно также элиминирование изобутильного радикала из МИ (XI) за счет разрыва нескольких C-C связей адамантанового скелета с миграцией водорода с образованием пика с m/z 183 (схема 1, Φ_2).

1-(3,3-дихлорпропин-1-ил)адамантан (XII). Как и следовало ожидать, самый интенсивный пик в масс-спектре (XII) отвечает фрагменту ($[M - Cl]^+$) с m/z 207 (схема 2, Φ_1), образующемуся в результате отрыва атома хлора из МИ. Дальнейшее элиминирование молекулы HCl из фрагмента ($[M - Cl]^+$) приводит к образованию иона ($[M - Cl - HCl]^+$) (схема 2, Φ_3) с m/z 171. Из других довольно интенсивных пиков, содержащих в масс-спектре (XII) пики с m/z 165, 151, 129 и 115 отвечает пикам, образовавшимся путем сложного разрыва C-C связей адамантанового скелета с отрывом C_3H_6 и C_4H_8 частиц из ионов ($[M - Cl]^+$) и ($[M - Cl - HCl]^+$) (схема 2, Φ_1 , Φ_3). А также имеются пики с m/z 93, 91, 79, 77, 67 аналогично масс-спектру адамантана.

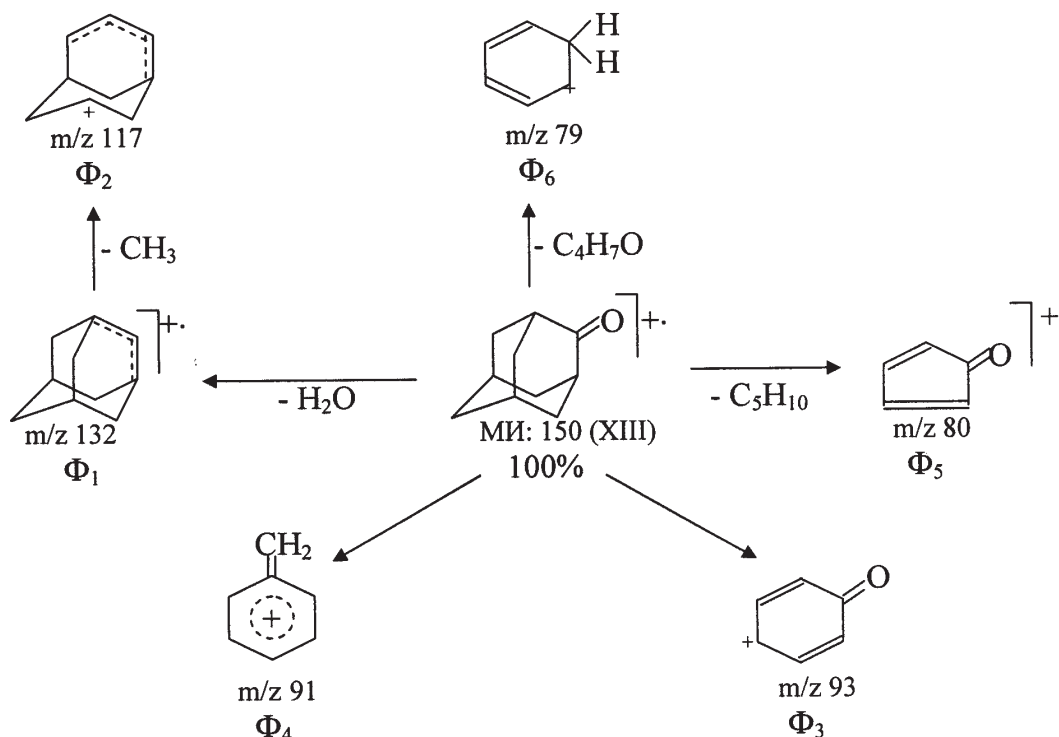
Адамантанон-2 (XIII). Введение кислорода во вторичный атом углерода адамантанового ядра существенно меняет характер фрагментации. В масс-спектре кетона (XIII) имеется самый интенсивный пик МИ (табл. 1, m/z 150), утойчивость которого к ЭИ наиболее высокий (табл. 2, $W_{MI} = 23,8$). Второй по интенсивности пик в масс-спектре отвечает иону Φ_5 с m/z 80 (табл. 1, схема 3), который образуется в результате распада трициклического скелета адамантана и выброса C_5H_{10} группы, сопровождающейся сложной перегруппировкой. Ион Φ_5 с m/z 80 имеет, по-видимому, структуру циклопентадиенона – катион-радикала или иона, содержащего полностью со-

Схема 2 – Фрагментация моно- и дизамещенных адамантанов V, VII, VIII, IX, X, XII



V: $\text{R}^1 = \text{COOH}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; VII: $\text{R}^1 = \text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; VIII: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}$; IX: $\text{R}^1 = \text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$;
 X: $\text{R}^1 = \text{Br}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$; XII: $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{C}-\text{CHCl}_2$

Схема 3 – Фрагментация адамантанона-2



пряженную систему двойных связей $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (схема 3).

Второе направление фрагментации связано с элиминированием изобутильного радикала из МИ с образованием катиона циклогексадиенона с m/z 93 (схема 3, Φ_3).

Следует отметить, что в масс-спектре (XIII) имеются незначительные пики с m/z 132 и 122 (табл. 1, обусловленные потерей молекулярного иона H_2O и CO соответственно).

Адамантанол-2 (XIV). В отличие от адамантанол-1 (II), самый интенсивный пик в масс-спектре (XIV) отвечает фрагменту $([\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+)$ с m/z 134 (схема 4), который образуется за счет потери молекулы воды из МИ.

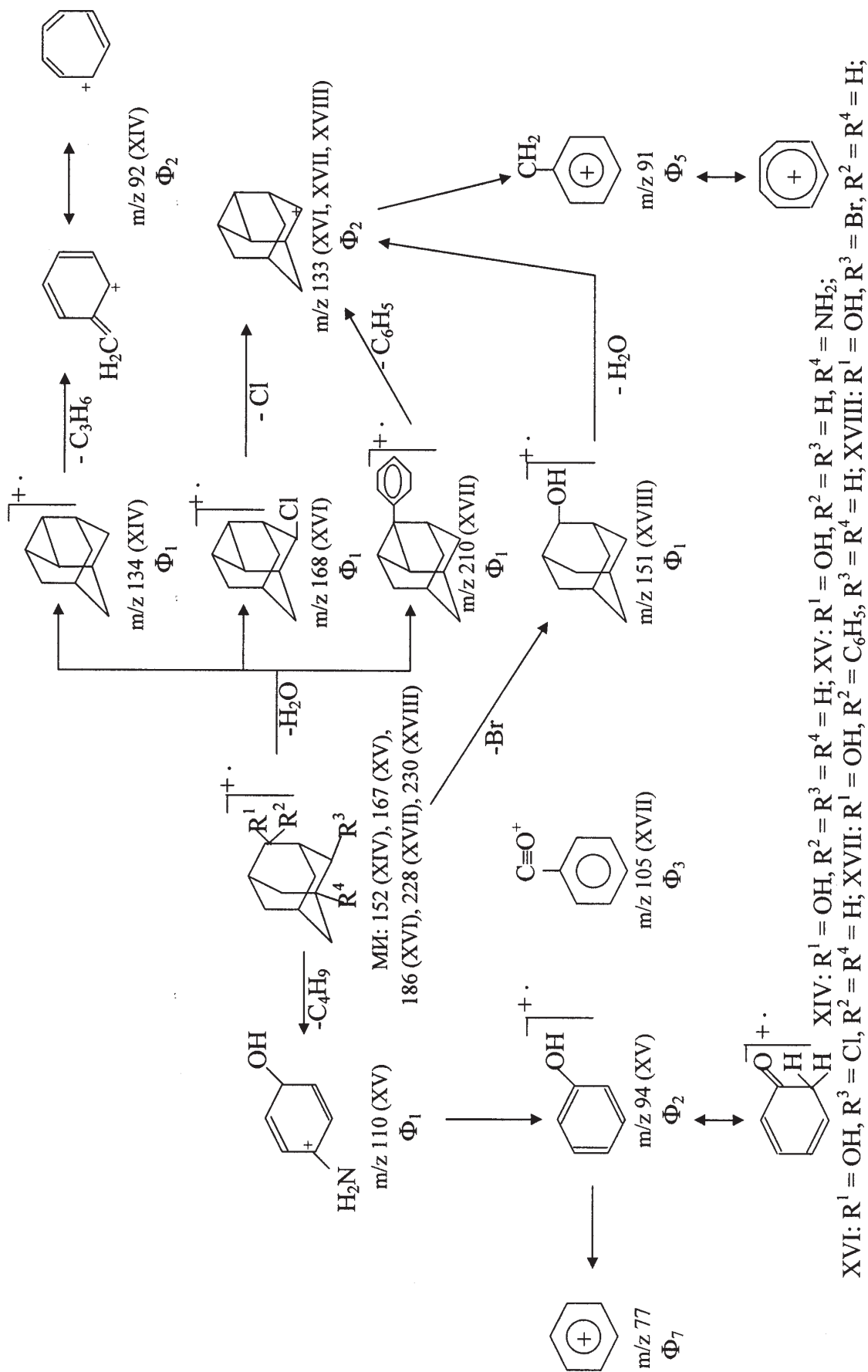
Причиной такого резкого различия является более эффективная стабилизация катион-радикала дегидроадамантила или адамантенилия (схема 4, Φ_1) благодаря отрыву оксигруппы и водорода из положения 1 и 3, распадающемуся далее по описанному выше пути как для катиона адамантила (m/z 135) на примерах соединений V, VII, X, XI (схема 2, 3).

5-Аминоадамантанол-2 (XV). Введение еще одного электронодонорного заместителя – ами-

ногруппу в молекулу адамантанол-2 (XIV) осложняет картину масс-спектров аминоспирта (XV). Основное направление фрагментации связано с разрушением трициклического скелета (XV), выбросом изобутильного радикала и образованием иона $([\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9]^+)$ с m/z 110 (табл. 1, схема 4, Φ_1). Далее наблюдается элиминирование аминогруппы, приводящее к образованию иона Φ_2 (самого интенсивного пика в масс-спектре), который затем в результате элиминирования гидроксильной группы приводит к фенилкаатиону с m/z 77 (таблица 1, схема 4, Φ_7). Следует отметить, что самый максимальный пик в масс-спектре может соответствовать МИ фенола или иону циклогексадиенона (m/z 94, схема 4, Φ_2).

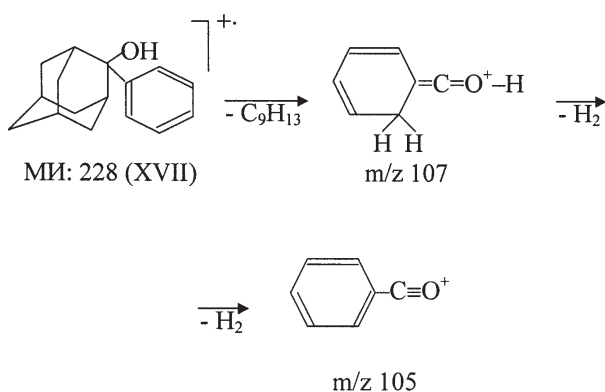
4-Хлорадамантанол-2 (XVI). Введение электроноакцепторного заместителя – атома хлора в молекулу спирта (XIV) существенно меняет характер фрагментации. Аналогично адамантанол-2 (XIV), как и следовало ожидать, первым шагом в данном случае является потеря H_2O (табл. 1, m/z 168). Ион $([\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+)$, вероятно, имеет структуру 4-хлордегидроадамантила или 4-хлорадамантенилия (схема 4, Φ_1), который далее превращается в ион дегидроадамантила или

Схема 4 – Фрагментация моно- и дизамещенных адамантанов XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XXVIII



адамантилия (схема 4, Φ_2) за счет элиминирования атома хлора. Самый максимальный пик в масс-спектре отвечает фрагменту с m/z 91 (табл. 1, схема 4, Φ_5), образуемому в результате элиминирования молекулы пропена или циклопропана из ион Φ_2 (m/z 133), который может иметь структуру катиона тропилия (схема 4, Φ_5). Далее из этих ионов Φ_1 (m/z 168), Φ_2 (m/z 133) и Φ_5 (m/z 91) образуются и другие фрагменты (m/z : 126, 119, 105, 79, 77, 67).

2-Фениладамнтанол-2 (XVII). Введение фенильной группы в качестве заместителя в положение 2 ядра адамнтанола-2 увеличивает интенсивность пика МИ (табл. 1) и устойчивость к ЭИ (W_{MI}) составляет 7,4 соответственно данным табл. 2. Элиминирование воды из МИ, столь характерное для адамнтанола-2 (XIV) (самый интенсивный m/z 134, табл. 1), наблюдается пиком средней интенсивности (m/z 210, табл. 1). Особенностью распада 2-фениладамнтанола-2 (XVII) является выброс фенильного радикала, как из МИ, с образованием иона ($[M - C_6H_5]^+$) (m/z 151), дающий мало интенсивный пик, так и из фрагмента ($[M - H_2O]^+$) (схема 4, Φ_1), причем образуется ион Φ_2 (m/z 133), пик которого отмечены в масс-спектрах соединений XVI и XVIII. Наиболее интенсивным является пик перегруппировочного устойчивого иона бензоила $C_6H_5-C\equiv O^+$ с m/z 105 (табл. 1, схема 4, Φ_3). Образование этого иона, по-видимому, протекает следующим образом:



4-Бромадамнтанол-2 (XVIII). В отличие от 4-хлорадамнтанола-2 (XVI) распад молекулярного иона (XVIII) начинается с потерей атома брома. Аналогичный тип фрагментации в начале распада были отмечены в соединениях VI, VIII, X-XII. Следует подчеркнуть, в масс-спектре по-

что отсутствует молекулярный ион аналогично масс-спектрам соединений VII и X.

Однако, обнаружены выброс молекулы воды как из МИ, с образованием иона ($[M - H_2O]^+$) (m/z 212), дающего еле заметного пика в масс-спектре, так и из иона ($[M - Br]^+$) (m/z 151), причем образуется ион Φ_2 , пик которого максимальный по интенсивности (табл. 1, схема 4, Φ_2 , m/z 133). Этот ион имеет структуру дегидроадамантила или адамнтилия, аналогичную фрагментасоединений XVI и XVII. Последний далее теряет C_3H_6 и превращается в катион тропилия (C_7H_7) с m/z 91 (табл. 1, схема 4).

Аналогичный процесс наблюдался при фрагментации соединений VII, VIII, XVI и XVII.

Таким образом, все изученные соединения дают заметные пики молекулярных ионов (МИ) (кроме 1-бромадамнтана), а в случае адамнтанола-2 – самый максимальный, что важно при установлении элементарной формулы соединения; на основе рассмотрения масс-спектров, предложены механизмы распада изученных соединений и установлены закономерности образования молекулярных, осколочных и основных перегруппировочных ионов, образующихся на первых стадиях электронной ионизации (ЭИ); показано, что устойчивость МИ к ЭИ зависит не только от природы заместителей, но и от местоположения, а также от их количества; введение электронодонорных заместителей ($-NH_2$, $-OH$) в молекулу адамнтана подавляет процесс образования катиона адамнтила (m/z 135) и, напротив, введение электроакцепторных заместителей ($-COOH$, $-COCl$, $-Br$) приводит к образованию катиона адамнтила ($[C_{10}H_{15}]^+$); в отличие от 1- и 2-алкиладамнтанов [6] устойчивость к ЭИ (W_M) адамнтанола-1 выше чем адамнтанола-2, а также самый интенсивный пик в масс-спектре адамнтанола-1 отвечает иону с m/z 95, образуемому в результате разрушения трициклического скелета и выбросом C_4H_9 из МИ и, напротив, в масс-спектре адамнтанола-2 самый интенсивный пик отвечает фрагменту, который возникает при выбросе молекулы воды из МИ. Эта особенность может служить удобным критерием для установления положения гидроксильного заместителя в адамнтанолах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Жумагалиев А.С., Сериков Т.П. Масс-спектрометрическое поведение некоторых алкиладамантанов // Журн. Нефть и газ. 2005. №3. С. 53-58.
2. Жумагалиев С.Ж. Масс - спектры и особенности фрагментации некоторых алкил- и алкениладамантанов / Изв. НАН РК. Сер. хим. 2006. №2. С. 33-38.
3. Сериков Т.П., Сагинаев А.Т., Куанышев Б.И., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектрометрическое исследование некоторых производных адамантанов // III Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы». Москва. 2009. С. 163-164.
4. NIST Chemistry Web Book. NIST standard Reference Database Number 69 - November 1998 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
5. Багрий Е.И., Соловьев В.Н., Заикин В.Г., Санин П.И. Алкилирование адамантана низшими олефинами и хроматомасс – спектрометрическое исследование состава продуктов реакции. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. №1. С. 88-94.
6. Фрид Т.Ю., Соловьев В.Н., Заикин В.Г. и др. Алкилирование адамантанов изооктаном в присутствии алюмоокисных катализаторов. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. №1. С. 39-43.

Резюме

Электронды ионданудын (ЭИ) әрекетінен адамантаның 1-, 2-моно-масс-спектрлері және 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,4- және 2,5-қос орнын басқан кейбір туындылары зерттелген.

Молекулярлық иондарды (МИ) фрагменттердің негізгі жолдары анықталған. ЭИ-ға МИ(W_{mi}) тұрақтылығы және МИ фрагменттеу процесі орынбасарлардың табиғатына ғана емес, олардың орнына да, сондай-ақ олардың санына да тәуелді. Адамантаның молекуласына электрон-донорлық орынбасарларды ($-NH_2$, $-OH$) енгізу катион - адамантилдің (m/z 135) пайда болу процесін басып тастайды және, керісінше, электрон-акцепторлық орынбасарларды ($-COOH$, $-COCl$, $-Br$) енгізу катион-адамантилдің ($[C_{10}H_{15}]^+$) пайда болуына әкеледі

Summary

Mass spectra of 1-,2-mono- and 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,4- and 2,5- disubstituted some derivatives of adamantane under the influence of electronic ionisation (EI) are studied.

The basic ways of fragmentation of molecular ions (MI) are established. It is shown that stability MI (W_{mi}) to EI and process of fragmentation of MI depends not only on assistants nature but also on their site and also on their quantity. Introduction of electronodonor assistants ($-NH_2$, $-OH$) in adamantane molecule suppresses the process of formation of cation - adamantyle (m/z 135) and on the contrary introduction of electronoacceptor assistants ($-COOH$, $-COCl$, $-Br$) leads to formation of of cation - adamantyle ($[C_{10}H_{15}]^+$).

Атырауский институт нефти
и газа МОН РК,
г. Атырау.

Поступила 12.08.2009 г.

УДК 665.637.88; 665.775

Е.К. ОНГАРБАЕВ

ОКИСЛЕНИЕ КАРАЖАНБАССКОЙ НЕФТИ С ДОБАВКОЙ КАТАЛИЗАТОРОВ И СЕРЫ

Проведено окисление нефти месторождения Каражанбас с добавкой катализаторов и серы для получения битумов различных марок. Показано, что добавка хлорида железа (III) позволяет получить битумы с широким интервалом пластичности. Добавка серы позволила проведению процесса окисления нефти при сравнительно низких температурах и за короткое время.

В последнее время во всем мире сокращается объем легких и средних нефтей, в связи с чем возрастает интерес к переработке тяжелых и сверхтяжелых нефтей. Особенностью этих нефтей является значительное содержание высокомолекулярных компонентов (до 50 % и более): смол, асфальтенов, полиароматических углеводородов, высокие концентрации гетероатомов – серы, азота, кислорода, низкое содержание фракций моторных и реактивных топлив – не более 30-35 %, во многих тяжелых нефтях - не превышает 18-20 %; бензиновых фракций содержится 5-10 % или они отсутствуют [1, 2].

Наиболее рациональным способом переработки тяжелых нефтей является их окисление с получением дорожно-строительных материалов, в частности нефтяных битумов. Совершенствование процесса получения дорожных битумов из высоковязких и тяжелых нефтей является на сегодняшний день важной задачей.

Для получения нефтяных битумов улучшенного качества, с требуемыми эксплуатационными свойствами также необходимо модифицирование свойств окисленных битумов различными добавками. В данной работе рассмотрены различные пути получения окисленных битумов из

Таблица 1. Физико-механические показатели продуктов окисления Каражанбасской нефти

Наименование показателя	Температура и время			Норма для марки		
	250°C	250°C	270°C	БНД	БНИ	БНД
	8 ч	18 ч	5 ч	200/300	IV	130/200
Пенетрация, 0,1 мм						
- при 25 °С	217	30	149	201-300	25-40	131-200
- при 0 °С	49	-	33	> 45	> 15	> 35
Температура размягчения, °С	38	80	41	> 35	75-85	> 40
Растяжимость, см						
- при 25 °С	> 100	7	> 100	-	> 3	> 70
- при 0 °С	70	-	19	> 20	-	> 6
Температура хрупкости, °С	- 28	-	- 23	< -20	-	< -18
Температура вспышки, °С	265	260	270	> 220	> 250	> 220
Индекс пенетрации	- 0,6	-	- 0,8	-	-	- 1?1
Адгезия к металлу и полипропилену, кгс/см ² :						
- при 20 °С		>10 / 8			> 5	
- при 40 °С		10 / 2,5			-	
- при 60 °С		0,5/0,5			-	

высоковязкой нефти месторождения Каражанбас с использованием добавок-катализаторов и модификатора.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовалась нефть месторождения Каражанбас. В качестве катализаторов при окислении нефти использовались $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 , в качестве модификатора была использована элементная сера.

В реакторе с электрическим нагревом каражанбасская нефть подвергалась окислению воздухом при температурах 250-270 °С, в присутствии катализаторов при температурах 190-250 °С до 18 часов. Расход воздуха поддерживался на уровне 1 л/мин. на 1 кг сырья.

Окисление нефти способом скоростного окисления осуществлялось в реакторе с подогревом пламенем пропано-бутановой смеси при температурах 260-280 °С до 3-х часов. Расход подогретого воздуха составил 8 л/мин. на 1 кг сырья, которое механически перемешивается.

Окисление нефти с добавкой серы в количестве 3-20 мас. % проводилось при 160-280 °С в течение 4-х часов. При этом расход воздуха составил 4 л/мин. на 1 кг сырья.

Физико-химические, физико-механические характеристики сырья и продуктов были определены по методикам в соответствии с ГОСТ.

ИК-спектры нефти и продуктов ее окисления снимались в диапазоне 400-4000 см⁻¹ на спектрометре FTIR Satellite и UR-20. Компонентный

и фракционный состав сырья и продуктов окисления определены на хроматографе "Кристаллюкс-2000". Рентгенофазовый анализ проводился в дифрактометре ДРОН-3М.

Результаты и их обсуждение

Нефть месторождения Каражанбас – высокосмолистая (25,8 мас. %), сернистая (2,1 мас. %), характеризуется высокой плотностью (931,6 кг/м³) и вязкостью (97,5 мм²/с при 50 °С), отличается низким содержанием легких фракций (н.к.-200 °С - 5,3 мас. %).

Продукт окисления каражанбасской нефти на установке с электрическим нагревом при 250 °С в течение 8 соответствует марке дорожного битума БНД 200/300, а при 270 °С за 5 часов – марке БНД 130/200 по всем показателям, указанным в ГОСТ 22245-90 на соответствующие марки (табл. 1). По своим характеристикам и адгезии к металлу и полипропилену продукт окисления нефти при 250 °С за 18 часов относится к изоляционному битуму марки БНИ IV по ГОСТ 9812-90.

В проведенных экспериментах для получения битумов дорожных и изоляционных марок процесс окисления каражанбасской нефти проводился от 5 до 18 часов. Это невыгодно с энергетической, так и с экономической стороны, поэтому с целью повышения эффективности процесса были проведены эксперименты по окислению с добавкой катализаторов.

Добавка хлорида железа значительно понижает температуру хрупкости, при этом повыша-

Таблица 2. Характеристики продуктов окисления нефти при различных температурах в присутствии 1 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Температура окисления, °С	190	210	230	250
Время окисления, ч	7	5	5	4
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	79	61	46	24
Температура размягчения, °С	90	88	100	120
Температура хрупкости, °С	- 40	- 41	- 27	- 38
Интервал пластичности, °С	130	129	127	158
Марка битума	БНД 60/90		БНД 40/60	

Таблица 3. Характеристики продуктов окисления, полученных из нефти при температуре 250 °С в присутствии H_3PO_4

Время окисления (ввода кат), ч	12 (0)	11 (4)	10 (6)	12 (8)	17 (3)
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	18	4	1	6	8
Температура размягчения, °С	71	128	84	65	80
Температура хрупкости, °С	- 39	- 35	- 40	- 58	-
Интервал пластичности, °С	110	163	124	123	-
Индекс пенетрации	0,7	-	- 1,3	-	0,6

ется глубина проникания иглы (табл. 2). Это объясняется тем, что с введением добавки в битумах возрастает содержание масел. Продукты окисления соответствуют маркам битумов БНД 60/90 и БНД 40/60 и характеризуются высокими значениями температуры размягчения.

Действие фосфорной кислоты на скорость процесса окисления и качество готового битума зависит от времени ее введения в окисляемое сырье (табл. 3). Введение катализатора сокращает время окисления, при этом возрастает температура размягчения и увеличивается интервал пластичности. При этом полученные битумы характеризуются низкими значениями глубины проникания иглы. Наибольшими значениями интервала пластичности и температуры размягчения обладает продукт, при получении которого катализатор вводился через 4 часа после начала окисления. Температура хрупкости при этом выше, чем у остальных битумов, а интервал пластичности смещен в сторону более высоких температур [3].

Полученные результаты свидетельствуют о потенциальных возможностях каражанбасской нефти для получения битумов с широким диапазоном интервала пластичности. Однако специфика использования катализаторов имеет свои особенности: утилизация образовавшейся хлороводорода, необходимость использования кислотупорного оборудования и др. Поэтому окисление нефтяного сырья месторождения Каражанбас в

присутствии катализаторов может быть рекомендовано для использования в производстве битумов специального назначения.

Способ скоростного окисления осуществляется загрузкой нефтяного сырья в реактор с одновременной подачей подогретого воздуха и их непрерывного механического перемешивания [4]. Физико-механические характеристики продуктов, полученных данным способом из нефти месторождения Каражанбас, соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к маркам БНД 200/300, БНД 130/200 и БНД 90/130 вязких дорожных битумов по ГОСТ 22245-90 (табл. 4). При этом продолжительность окисления составляет всего 1-2 часа. Это объясняется увеличением поверхности контакта и улучшением перемешивания жидкой фазы. Первая стадия процесса – взаимодействие кислорода с битумом имеет гетерогенный характер и зависит от величины поверхности контакта. Последующие стадии, связанные с реакциями дегидрирования, крекинга и уплотнения, являются гомогенными, где скорость мономолекулярного взаимодействия находится в определенной зависимости от условий перемешивания.

Были приготовлены асфальтобетонные смеси с использованием битумов, полученных окислением каражанбасской нефти при 280 °С за 2-3 часа. Асфальтобетонные смеси представляют собой горячие мелкозернистые смеси типа В со следующим составом: щебень из гравия фрак-

Таблица 4. Физико-механические характеристики продуктов окисления Каражанбасской нефти при различных температурах и времени

Наименование показателя	T = 260°C		T = 280°C		Норма для марки БНД		
	1 ч	2 ч	1 ч	2 ч	200/300	130/200	90/130
Пенетрация, 0,1 мм							
- при 25 °С	236	200	159	96	201-300	131-200	91-130
- при 0 °С	108	57	75	30	> 45	> 35	> 28
Температура размягчения, °С	36	40	41	43	> 35	> 40	> 43
Растяжимость, см							
- при 25 °С	84	76	>100	100	-	> 70	> 65
- при 0 °С	21	16	9,5	5,5	> 20	> 6,0	> 4,0
Температура хрупкости, °С	-25	-27	-20	-23	< -20	< -18	< -17
Температура вспышки, °С	265	260	285	268	> 220	> 220	> 230
Индекс пенетрации	-1,2	0	-0,6	-1,6	-	-1,0 ÷ +1,0	

Таблица 5. Физико-механические характеристики продуктов окисления Каражанбасской нефти при 200 °С с добавкой серы

Сера, мас. %	5			7			10		
Время, ч	3	3,5	4	3	3,5	4	3	3,5	4
Пенетрация при 25 °С, 0,1мм	295	205	156	206	180	116	27	24	14
Температура размягчения, °С	40	42	44	41	45	49	68	78	86
Температура хрупкости, °С	-	-21	-23	-25	-	-14	-	-	-
Индекс пенетрации	2,3	0,9	0,4	0,5	1,5	0,9	1,1	2,3	2,3
Марка битума	-	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 200/300	-	БН 90/130	-	БН 70/30	-

ции 5-15 мм Алексеевского карьера – 35 мас. %, отсев дробления щебня фракции 0-5 мм - 55 мас. %, активированный минеральный порошок – 5 мас. % и битум – 5 мас. %. Асфальтобетонные смеси на вяжущем, полученным из нефти месторождения Каражанбас, по всем показателям удовлетворяли требования ГОСТ 9128-97.

Для получения битумов из нефти более энергетически и экономически выгодными способами были проведены эксперименты по окислению с добавкой серы в качестве модификатора. При добавке серы и проведении процесса окисления при 220-270 °С наблюдается выделение дополнительных газообразных продуктов (H_2S , SO_2). Поэтому необходим поиск мягких условий проведения экспериментов с целью снижения и предотвращения выхода летучих сернистых соединений.

Все образцы продуктов, полученные путем окисления нефти при температурах 180-210 °С без добавки серы, оказались непригодными, так как основные характеристики не соответствовали требованиям стандарта. Эксплуатационные показатели продукта, полученного при окислении нефти при 180 °С в течение 3,5 часа с добавкой 20 мас. % серы, соответствуют стандартным

характеристикам дорожных битумов марки БНД 130/200.

Значения температур размягчения продуктов окисления нефти при 200 °С с серой оказались выше по сравнению со значениями продуктов окисления без добавки. Температуры размягчения продуктов, полученные с добавкой 5 и 7 мас. % серы близки, а при увеличении количества добавляемой серы до 10 мас. % температура размягчения образцов резко возрастает и находится в интервале от 70 до 80 °С (табл. 5). С увеличением продолжительности окисления пенетрация образцов понижается. При добавке 10 мас. % серы значения глубины проникания иглы на полученные продукты меняются незначительно. Повышение температуры размягчения и снижение глубины проникания иглы показывают увеличение доли смолисто-асфальтовых веществ в результате процесса окисления.

Установлено, что физико-механические характеристики образцов, полученных в результате окисления смесей нефти и 5-7 мас. % серы в течение 3-4 часов, соответствуют тем значениям, которые лежат в требуемом диапазоне для битумов дорожных марок БНД 200/300 и БНД

Таблица 6. Способы получения битумов окислением Каражанбасской нефти

Показатели	Обычное окисление	Окисление с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Скоростное окисление	Окисление с добавкой серы
Температура, °С	250-270	190-250	260-280	200-210
Время, ч	5-8	4-7	1-2	3-4
Расход воздуха, л/мин.	1	1	8	4
Кат. или сера, %	-	1	-	5-7
Марка битума	БНД200/300, БНД 130/200	БНД 60/90, БНД 40/60	БНД 200/300, БНД 130/200	БНД 200/300, БНД 130/200, БНД 40/60
Особенности процесса	-	Получаются битумы с широким интервалом пластичности.	Сырье постоянно перемешивается, время короткое.	Низкая температура, короткое время.
Недостатки процесса	Время окисления длительное	Выделение HCl , возможна коррозия установки	Высокая температура и расход воздуха выделяются	При высоких температурах H_2S , SO_2

130/200. Окисление нефти с добавкой 7 мас. % за 4 часа дает вязкий дорожный битум марки БН 90/130. Повышение содержания серы в смеси до 10 мас. % позволило получить битумы, которые по техническим показателям соответствуют требованиям строительной марки БН 70/30.

Результаты проведенных исследований показали, что при окислении высоковязкой нефти с добавкой элементной серы в количестве 5-10 мас. % при температурах 180-210 °С получают нефтяные битумы с показателями, удовлетворяющие требования на дорожные и строительные марки.

В таблице 6 сгруппированы все способы получения битумов окислением каражанбасской нефти в зависимости от условий проведения процесса.

Таким образом, установлено, что использование катализатора FeCl_3 для процесса окисления Каражанбасской нефти позволяет увеличить скорость процесса, снизить температуру процесса (190-250 °С), получить битумы с высокой температурой размягчения, низкой температурой хрупкости и широким интервалом пластичности.

Разработан новый способ скоростного окисления нефтяного сырья для получения битумов. Данный способ основан на окислении подогретым воздухом при постоянном перемешивании сырья, в результате чего продолжительность процесса сокращается в 3-4 раза.

Исследовано влияние серы на процесс окисления каражанбасской нефти и показано, что с добавкой серы можно получить дорожных битумов

проведением процесса окисления при низких температурах (200-210 °С) и за короткое время (3-4 ч).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Надиоров Н.К.* Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. – Алматы: Ғылым, 2001.
2. *Руныян Д.Ф.* Облагораживание тяжелых остатков и тяжелых нефтей. – М., РРВС, 2006. – 34 с.
3. *Акказин Е.А., Онгарбаев Е.К., Батырбаев А.Т., Мансуров З.А.* Каталитическое окисление нефти месторождения Каражанбас // Сборник статей Международной научной конференции «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». – Алматы, 12 декабря 2008 г. – Алматы, 2008. – С. 31-34.
4. Предпатент РК № 17992. Способ получения окисленных битумов и устройство для его осуществления. Тулеутаев Б.К., Мансуров З.А., Тулешов А.К., Акказин Е.А. Оpubл. 15.11.2006, бюл. № 11.

Резюме

Маркасы әртүрлі битумдар алу үшін Қаражанбас кен орнының мұнайын катализаторлар мен күкірт қосып тотықтыру жүргізілді. Темір (III) хлоридін қосу илгіштік ауқымы кен битумдар алуға мүмкіндік беретіні көрсетілді. Күкіртті қосу мұнайды тотықтыру процесін салыстырмалы төмен температурада және қысқа уақытта жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Summary

Oxidation of the Karazhanbas crude oil with addition of catalysts and sulfur for production of bitumens of various marks is carried out. It is shown, that the addition of iron (III) chloride allows to produce bitumens with a wide interval of plasticity. The addition of sulfur has allowed carrying out of the oxidation process of crude oil at rather low temperatures and for short time.

РГП «Институт проблем горения»,
г. Алматы

Поступила 25.18.09 г.

Г.С. ЛИТВИНЕНКО, Т.К. ИСКАКОВА

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

На основе разработанного нами ранее уравнивания стереоизомерных циклических 1-этинилкарбинолов, эпимерных по карбинольному центру (суперосновная среда, 50 °С) и проведенного в этой работе уравнивания соответствующих вторичных спиртов определены конформационные энергии гидроксильной, этинильной и фенилэтинильной групп. Для алкилзамещенных 4-пиперида найдено $-DG_{OH}^0 = 1,36$ ккал/моль. Для равновесия изомеров 2е-метил-4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолина и 4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолина конформационная энергия этинила $-DG_{C=CH}^0$ равна соответственно 0,55 и 0,58 ккал/моль. Практически то же значение получено для фенилэтинильного радикала: $-DG_{C=CPh}^0 = 0,56$ ккал/моль. Использование значения $-DG_{OH}^0 = 1,36$ ккал/моль 4-этинилпиперида с третичной аминогруппой (1,2,5-триметил-4-этинилпиперидол-4) дает несколько большее значение $-DG_{C=CH}^0$ (0,68 ккал/моль). Для равновесия изомеров карбоциклического ряда (1-фенилэтинил-4-метилциклогексанол) использовано значение $-DG_{OH}^0 = 1,12$ ккал/моль, полученное ранее при уравнивании изомеров вторичного спирта в системе натрий+бензол, что приводит для карбоциклического ряда к значению $-DG_{C=CPh}^0 = 0,64$ ккал/моль.

Разработанная нами [1–3] реакция изомеризации-уравнивания циклических этинилкарбинолов дала возможность провести их конформационный анализ. Знание значений величин конформационных энергий гидроксильной и этинильной групп позволило бы предсказывать соотношение эпимерных этинилкарбинолов при уравнивании, что может быть использовано для направленного синтеза изомеров заданной конфигурации.

Значение $-DG_{C=CH}^0$ было определено впервые Улеттом косвенным путем из конформационного равновесия 1-этинилциклогексанола ($-DG_{OH(aC=CH)e-OH(cC=CH)a}^0 = -0,60$ ккал/моль), определенного по химическим сдвигам гидроксильного протона в CCl_4 с использованием в качестве эталонных соединений цис- и транс-изомеров 4-*t*-бутил-1-этинилциклогексанола. Приняв для $-DG_{OH}^0$ значение 0,78 ккал/моль, он опреде-

лил конформационную энергию этинила как 0,18 ккал/моль (0,78–0,60=0,18) [4].

Более поздние конформационные исследования Шнайдера [5] с помощью низкотемпературной спектроскопии этинилциклогексана, соединения, не содержащего гидроксильной группы, приводят к значениям $-DG_{C=CH}^0 = 0,41$ (ЯМР 1H) и 0,52 ккал/моль (ЯМР ^{13}C), что заметно выше значения, найденного Улеттом.

Для определения конформационных энергий гидроксильной, этинильной и фенилэтинильной групп нами было проведено уравнивание 1-фенилэтинил-4-метилциклогексанола-1 (5, 6), 2е,5е-диметил-4-этинил-4-гидрокси-пиперидинов (7, 8), 4-этинил-4-гидрокси-транс-декагидрохинолинов (9, 10), 2е-метил-4-этинил-(11, 12) и 2е-метил-4-фенилэтинил-(13, 14) 4-гидрокси-транс-декагидрохинолинов [3].

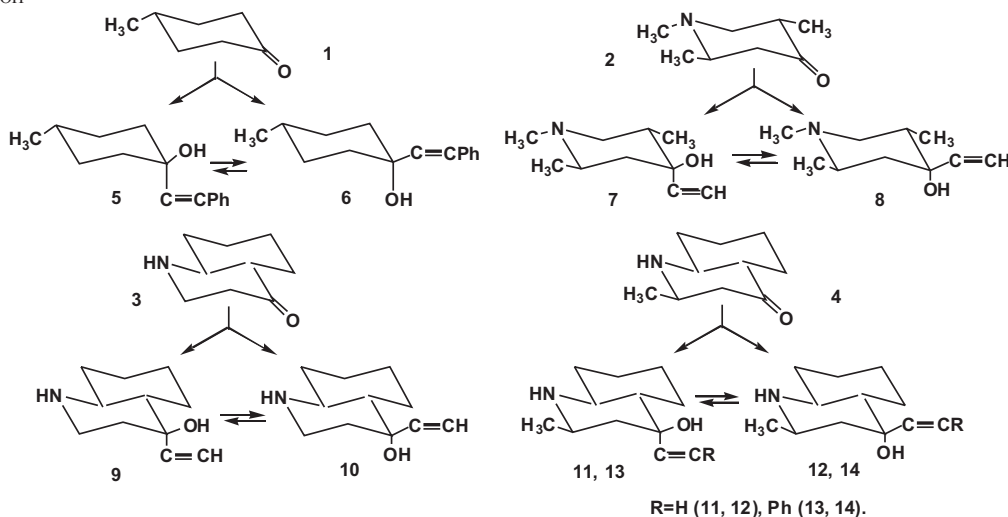


Таблица. Термодинамическое уравнивание эимерных этинилкарбинолов при температуре 50 °С

Равновесие	Растворитель	Мольное соотношение этинилкарбинол:КОН:кетон: RC≡CH:растворитель*	Время, мин.	Равновесное соотношение спиртов, %		K _{ОН_а ↔ ОН_е}	-ΔG ⁰ _{ОН_е-ОН_а}
				акс.	экв.		
5 ⇌ 6	диоксан	(е) 1:2:2:0:4,7	30	22	78	3,54	0,81
		(а) 1:2:2:0:4,7	30	22	78	3,54	0,81
7 ⇌ 8	диоксан	(е) 1:2:0: **:7,5	30	6	74	2,85	0,67
		(а) 1:2:2: **:7,5	30	26	74	2,85	0,67
9 ⇌ 10	диоксан	(е) 1:2:0: **:11,0	25	22	78	3,54	0,81
		(а) 1:2:2: **:11,0	25	22	78	3,54	0,81
	бензол	(а) 1:2:0: **:16,0	25	21	79	3,76	0,85
		(е) 1:2:2: **:16,0	25	22	78	3,54	0,81
11 ⇌ 12	ТГФ	(а) 1:2:2: **:11,0	25	22	78	3,54	0,81
		(е) 1:2:2:0:16,0	15	23	77	3,34	0,78
13 ⇌ 14	диоксан	(а) 1:2:2:0:16,0	15	23	77	3,34	0,78
		(е) 1:2:2:0:4,5	10	22	78	3,54	0,81
	бензол	(а) 1:2:2:0:4,5	10	22	78	3,54	0,81
		(е) 1:2:0:2:4,5	10	22	78	3,54	0,81
		(а) 1:2:0:2:4,5	10	22	78	3,54	0,81
		(е) 1:2:2:0:7,5	15	23	77	3,34	0,78
	ТГФ	(а) 1:2:2:0:7,5	15	23	77	3,34	0,78
		(е) 1:2:2:0:4,5	10	22	78	3,54	0,81
		(а) 1:2:2:0:4,5	10	22	78	3,54	0,81
		(а) 1:2:2:0:4,5	10	22	78	3,54	0,81

* растворитель в л/моль, в скобках ориентация исходного спирта;

** насыщение ацетиленом при атмосферном давлении.

Как показало исследование (табл.), конформационные энергии этинила и фенилэтинила близки и практически не зависят от используемого растворителя. Если принять значение $-\Delta G^0_{\text{ОН_е↔ОН_{а ккал/моль в циклогексаноле для найденных нами равновесий азациклических этинилкарбинолов, приведенных в таблице (в каждом случае оно эквивалентно разности двух 1,3-диаксиальных ОН/Н и С≡С/Н взаимодействий), то конформационная энергия этинила становится равной практически нулю, кроме равновесия 1,2,5-триметил-4-этинилпиперида-4, для которого она оказывается отрицательной, равной 0,10 ккал/моль.}$

Поскольку значение конформационной энергии этинила в циклических этинилкарбинолах определяется косвенным методом, для конформационного анализа этих соединений необходимо обосновать значение конформационной энергии гидроксила.

Для $-\Delta G^0_{\text{ОН}}$ имеется очень много определений, при этом ее величины различаются в широком интервале – от 0,3 до 1,5 ккал/моль [6] и сильно зависят от растворителя, способа уравнивания и метода оценки состава смеси. Так, например, для одного и того же соединения при

одном и том же методе анализа равновесной смеси конфигурационное уравнивание 4-*t*-бутилциклогексанола в системе изопропилат алюминия + изопропанол; натрий + бензол и H_2/Ni + спирт дает значения $-\Delta G^0_{\text{ОН}}$ соответственно $1,00 \pm 0,07$; $1,12 \pm 0,11$ и $0,49 \pm 0,04$ ккал/моль [7]. Использование в качестве критерия конформационного равновесия методов ЯМР ($D_{\text{ОН}}$, $D_{\text{СНОН}}$, $J_{\text{СНОН}}$, $J_{\text{кольца}}$) были найдены для циклогексанола значения $-\Delta G^0_{\text{ОН}}$ от 0,77 до 1,25 ккал/моль [8]. Также в широком интервале колебались значения $-\Delta G^0_{\text{ОН}}$ при использовании кинетических методов. Так, например, при использовании Иллием скоростей окисления спиртов были найдены разные конформационные энергии гидроксила для 2-, 3- и 4-замещенных циклогексанола, что привело его к необходимости дифференцировать синаксиальные 1,3-ОН/Н взаимодействия в цикле (0,45 ккал/моль) и в гош-1,2-взаимодействиях ОН^c/CH₃^c (0,45 ккал/моль) и ОН^e/CH₃^e (0,80 ккал/моль) [9].

С другой стороны, исследование величины $-\Delta G^0_{\text{ОН}}$ у производных пиперидина показало, что она зависит от заряженности атома азота: для *N-t*-бутилпиперида-4 $-\Delta G^0_{\text{ОН}}=+0,55$ ккал/моль, для *N*-метил-4-оксипиперидиния +0,2 ккал/моль,

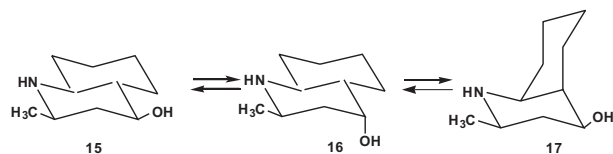
для N,N-диметил-4-оксиперидиния –0,3 ккал/моль [10]. Эти данные показывают, что на конформационную энергию гидроксильной группы могут оказывать существенное влияние электростатические взаимодействия в молекуле.

Поскольку уравнивание этинилкарбинолов производится в суперосновной среде (порошкообразный КОН в бензоле, диоксане или тетрагидрофуране), можно полагать, что спирт частично будет находиться в ионной форме алкоголята или в виде ионных пар анион-алкоголята + катион металла или их димеров или тримеров. Подтверждением этого является тот факт, что щелочь в реакционной смеси находится в растворенном состоянии. В случае этинилкарбинолов пиперидинового ряда это может привести к усилению отталкивания электроотрицательных центров – электроотрицательного азота и заряженного отрицательно кислорода, и соответственно к сдвигу равновесия $-O_a^- \leftrightarrow O_e^-$ в сторону экваториального кислорода. С другой стороны, вследствие ионизации кислорода радиус его по сравнению с неионизированной гидроксильной группой возрастает, что приводит к сдвигу равновесия в сторону экваториальной формы, независимо от электростатического взаимодействия кислорода с азотом (например, в случае карбоциклов $-DG_{COOH}^0 = 1,35$ ккал/моль, $-DG_{COO}^0 = 1,93$ ккал/моль) [4].

В связи с этим логично использовать, по крайней мере для карбоциклического этинилкарбинола, значение $-DG_{OH}^0$, полученное в суперосновной среде, например, при уравнивании замещенных циклогексанола в системе Na + бензол, где $-DG_{OH}^0 = 1,12$ ккал/моль [5]. Использование этого значения $-DG_{OH}^0$ для проведенного нами уравнивания эпимеров 1-фенилэтинил-4-метилциклогексанола приводит к значению $-DG_{C=Ph}^0 = 0,60$ ккал/моль (при расчете учтена конформационная неоднородность эпимеров, как это было сделано ранее для 4-метилциклогексанола Илиелом [11]).

Очевидно, что для конформационного анализа производных декагидрохинолина и пиперидина также необходимо знание $-DG_{OH}^0$ в суперосновной среде. С этой целью была проведена изомеризация-уравнивание соответствующих описанных ранее вторичных спиртов, эпимерных по карбинольному центру 2e-метил-4-окситранс-декагидрохинолинов [12]. При этом полу-

чена равновесная смесь, содержащая три спирта: 2e-метил-4e-окси-транс- (т.пл. 144 °С) (15), 2e-метил-4a-окси-транс- (т.пл. 158 °С) (16) и 2e-метил-4e-окси-цис-декагидрохинолин (т.пл. 115 °С) (17) в соотношении 80:15:5.



Для эпимерных по C₄ 2e-метил-4-окситранс-декагидрохинолинов рассчитано значение $-DG_{OH}^0 = 1,36 \pm 0,05$ ккал/моль. Исходя из этой величины, определено $-DG_{этинила}^0$ в ряду декагидрохинолиновых и пиперидиновых этинилкарбинолов. Для равновесия изомеров 2e-метил-4-этинил-4-окситранс-декагидрохинолина и 4-этинил-4-окситранс-декагидрохинолина $-DG_{ONa(C=CH)_e \leftrightarrow ONe(C=CH)_a}^0$ равны соответственно 0,78 и 0,81 ккал/моль, конформационная энергия этинила $-DG_{C=CH}^0$ равна соответственно $0,58 \pm 0,05$ и $0,55 \pm 0,05$ ккал/моль. Практически то же значение получено для равновесия 2e-метил-4-фенилэтинил-4-окситранс-декагидрохинолина: $-DG_{C=Ph}^0 = 0,55 \pm 0,05$ ккал/моль, что практически не отличается от значения, полученного для карбоциклического фенилэтинилкарбинола (0,60 ккал/моль).

Сравнение величин конформационных энергий этинила и фенилэтинила показывает, что они в пределах экспериментальных ошибок практически одинаковы и близки к значениям $-DG_{C=CH}^0$ 0,41 и 0,52 ккал/моль, полученным Шнайдером независимо от конформационной энергии гидроксила. Определение Улеттом $-DG_{C=CH}^0 = 0,18$, основанное на произвольном выборе величины $-DG_{OH}^0$ (0,78 ккал/моль), следует, по-видимому, считать ошибочно заниженным. В связи с этим примечательно, что если к найденному Улеттом конформационному равновесию 1-этинилциклогексанола ($-DG_{ONa(C=CH)_e \leftrightarrow ONe(C=CH)_a}^0 = 0,60$ ккал/моль) применить полученные в упомянутой выше работе Шнайдера [5] с монозамещенными циклогексана величины $-DG_{OH}^0$ для циклогексанола 0,97 и 1,11 ккал/моль, то получим значения $-DG_{C=CH}^0 = 0,18$ соответственно 0,37 и 0,51 ккал/моль, т. е. значения, близкие к значениям, найденным Шнайдером для этинилциклогексана (0,41 и 0,52 ккал/моль).

Найденные значения $-DG_{OH}^0$, $-DG_{C=CH}^0$ и $-DG_{C=Ph}^0$ позволяют предсказывать положение

равновесия для циклогексанового и пиперидинового рядов в суперосновной среде и использовать его для синтеза циклических этинилкарбинолов нужной конфигурации.

Экспериментальная часть

Газожидкостной хроматографический анализ (ГЖХ) проводился на хроматографе «Хром-41» с пламенно-ионизационным детектором.

ГЖХ анализ стереоизомерных карбо- и азациклических этинилкарбинолов и соответствующих кетонов проводился на стеклянных колонках диаметром 3 мм. Газ-носитель гелий. В случае фенилэтинилкарбинолов колонка (1,2 м) заполнялась хроматоном N-супер (0,20–0,25 мм) с нанесенным на него 5% SE-30 + 1% OV-225. Времена удерживания изомеров 2е-метил-4-фенилэтинил-4-окси-транс-декагидрохинолина (температура 190 °С и скорость газа-носителя 48 мл/мин.): **13** – 13,2; **14** – 15,4 мин.; изомеров 1-фенилэтинил-4-метилциклогексанола-1 (140 °С, 38 мл/мин.): **5** – 11,2; **6** – 12,6 мин. В случае этинилкарбинолов колонка (2,4 м) заполнялась хроматоном-N (0,20–0,25 мм) + 5% ПЭГ-6000. Времена удерживания изомеров 2-метил-4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолина (170 °С, 34 мл/мин.): **12** – 11,2, **11** – 13,6; изомеров 4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолина: **10** – 10,2, **9** – 11,4; изомеров 1,2е,5е-триметил-4-этинилпиперида-4 (140 °С, 38 мл/мин.): **8** – 11,2, **7** – 12,6 мин. Стандартные отклонения анализов не превышали 1,4 %.

ГЖХ анализ эпимерных вторичных спиртов – изомеров 2е-метил-4-оксидекагидрохинолина проводился раздельно на двух стеклянных колонках длиной 2,4 м, внутренним диаметром 3 мм. На колонке 7 % полиэтиленгликоля 6000 на хромосорбе W (фракция 0,20-0,25 мм) с предварительно нанесенным 3 % КОН от веса твердого носителя отделяется аксиальный спирт транс-ряда **16** (т.пл. 158 °С) от неразделяющихся экваториальных спиртов транс- (**15**) и цис-ряда (**17**) с т.пл. соответственно 144 и 115 °С. Температура термостата 170 °С, расход газа-носителя гелия 40 мл/мин. Время удерживания спирта (**16**) – 11,0 мин., спиртов **15** и **17** – 12,5 мин. [13]. На колонке 10 % апиезона L на хромосорбе W (фракция 0,20-0,25 мм) с предварительно нанесенным 1 % КОН от веса носителя отделяется экваториальный спирт цис-ряда (**17**) от неразделяющихся

аксиального (**16**) и экваториального (**15**) спиртов транс-ряда. Температура термостата 145 °С. Расход газа-носителя гелия 40 мл/мин. Время удерживания спиртов **15** и **16** – 19,2 мин., спирта **17** – 21,9 мин. [14].

Расчет состава смеси. Содержание компонента в смеси вычисляется по формуле:

$$P_i = \frac{K_i \cdot Q_i}{\sum K_i \cdot Q_i} \cdot 100,$$

где P_i – содержание компонента в смеси в мас. %; K_i – поправочный коэффициент; Q_i – площадь соответствующего пика на хроматограмме.

Для изомерных вторичных и ацетиленовых спиртов поправочные коэффициенты равны 1,0.

Методика кинетических расчетов. Кинетические кривые расходования исходных и накопления продуктов реакции строили по результатам анализа проб реакционной смеси через определенные промежутки времени. Стандартные отклонения анализов обычно не превышали 2 %.

Для расчета разности свободных энергий между эпимерными по гидроксилу спиртами (вторичными и ацетиленовыми) использовали уравнение:

$$(-\Delta G^0_{\text{ОНa} \leftrightarrow \text{ОНe}} = -RT \ln K_{\text{ОНa} \leftrightarrow \text{ОНe}} = RT \ln \frac{[\text{ОНe}]}{[\text{ОНa}]},$$

где T – температура изомеризации в °К, R – универсальная газовая постоянная (1,987 кал/(град·моль); $[\text{ОНe}]$, $[\text{ОНa}]$ – концентрации спиртов, содержащих экваториальную и аксиальную гидроксильную группу; $K_{\text{ОНa} \leftrightarrow \text{ОНe}}$ – константа равновесия между экваториальными и аксиальными спиртами, $-\Delta G^0_{\text{ОНa} \leftrightarrow \text{ОНe}}$ разность свободных энергий между ними. Концентрация $[\text{ОНe}]$ и $[\text{ОНa}]$ определяются на основании состава равновесной смеси.

Изомеры 1-фенилэтинил-4-метилциклогексанола (5, 6). К смеси 5,6 г (0,1 моля) порошкообразного КОН и 20 мл диоксана добавили при температуре 10 °С последовательно 10,2 г (0,1 моля) фенилацетилена и 11,2 г (0,1 моля) 4-метилциклогексанола (**1**) в 10 мл диоксана. После перемешивания еще в течение 20 мин. ГЖХ анализ показал, что реакция закончилась и смесь состоит из двух изомеров – 80 % (**5**) и 20 % (**6**). Реакционную смесь обработали 8 мл воды, экстрагировали эфиром, экстракт сушили сульфатом магния, растворитель отогнали. Кристаллизацией смеси из гексана выделили 10,8 г изомер-

ра 1-фенилэтинил-4-метилциклогексанола-1е (**5**) в виде бесцветных кристаллов с т.пл. 66–67 °С, Rf0,42 (силикагель марки «Silperl», эфир:бензол 1:5). ИК-спектр (CCl₄): ν_{OH} 3590 см⁻¹ (плечо 3592 см⁻¹).

Найдено: С – 84,0, Н – 8,1 %. С₁₅Н₁₆О.

Вычислено: С – 84,1, Н – 8,4 %.

Оставшуюся смесь делили препаративно на колонке, заполненной силикагелем марки «Silperl», элюент–эфир:бензол 1:10. Выделили 5,4 г того же изомера **5** с т.пл. 66–67° (общий выход 80,6 %) и 3,9 г (17,1 % от теорет.) изомера 1е-фенилэтинил-4е-метилциклогексанола-1а (**6**) с т.пл. 88–89°(из гексана), R_f 0,54 (эфир:бензол 1:5). ИК спектр (CCl₄): ν_{OH} 3607 см⁻¹.

Изомеризация-уравновешивание стереоизомерных этинилкарбинолов, эпимерных по карбинольному центру.

Используемые для исследований реакции изомеризации-уравновешивания изомеры 4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолина (**9**, **10**) [15], 2е-метил-4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолина (**11** и **12**) [16-19], 2е-метил-4-фенилэтинил-4-окси-транс-декагидрохинолина (**13** и **14**) [20, 21], 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидола-4 (**7**, **8**) [22] были синтезированы и разделены по известным методикам.

Общая методика исследования изомеризации-уравновешивания этинилкарбинолов. Изомеризацию-уравновешивания этинилкарбинолов проводили в термостатируемом с помощью водяной рубашки реакторе, снабженном обратным холодильником, термометром и мешалкой с затвором из вазелинового масла.

К смеси 0,05 моля порошкообразного КОН и 2 мл безводного растворителя (диоксана, тетрагидрофурана или бензола) прибавляли 0,0025 моля этинил- или фенилэтинилкарбинола и 0,005 моля соответствующего кетона или R–C≡CH с растворителем (соотношения кетон:фенилацетилен: КОН: растворитель указаны в табл.) и перемешивали смесь при заданной температуре в токе аргона (фенилэтинилкарбинолы) или ацетилена (этинилкарбинолы). Осадка при эпимеризации не образовывалось. Пробы для ГЖХ анализа отбирали с помощью стеклянной трубки в количестве 0,1–0,2 мл, обрабатывали небольшим количеством воды (0,1–0,2 мл), экстрагировали хлороформом, сушили сульфатом магния и анализировали.

Равновесие достигалось, исходя из каждого изомера ацетиленового спирта.

Изомеризация вторичных спиртов. Для изучения эпимеризации вторичных спиртов нами были получены и выделены в индивидуальном виде изомеры 2-метил-4-окси-декагидрохинолина [12]–2е,4е-транс- (т. пл. 143–144°) (**15**), 2е,4а-транс- (т. пл. 157–158°) (**16**) и 2е,4е-цис- (т.пл. 114–115°С) (**17**).

Общая методика исследования изомеризации вторичных спиртов. Эпимеризация вторичных спиртов изомеров 2е-метил-4-окси-транс-декагидрохинолина проводилась в термостатированной колбе, снабженной термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалкой с затвором из вазелинового масла. Равновесие достигалось, исходя из трех изомерных спиртов.

К раствору 0,005 молей металлического натрия в 2,4 мл абсолютного изоамилового спирта прибавили 0,001 моля вторичного спирта. Смесь нагревали с обратным холодильником при температуре 132 °С. Пробы для ГЖХ анализа отбирали с помощью стеклянной трубки в количестве 0,1 мл, обрабатывали 1 мл раствора соляной кислоты (10 мл воды и 1,5 мл концентрированной HCl). Изоамиловый спирт удаляли в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяли в воде и обрабатывали K₂CO₃. Выделившееся основание экстрагировали этиловым спиртом. После отгонки большей части спирта и сушки сульфатом магния пробу анализировали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Litvinenko G.S., Iskakova T.K. // Abstr. of VI International Conference on Organic Synthesis: Moscow. 1986. P.133.
2. Литвиненко Г.С., Искакова Т.К. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 92.
3. Литвиненко Г.С., Искакова Т.К. // ХГС. 1991. № 8. С. 1072–1076.
4. Ouelette R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1964 V. 86. № 15. P. 3089–3090.
5. Schneider H.-J., Hoppen V. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 20. P. 3866–3873.
6. Хирш В. Таблицы конформационных энергий // Избранные проблемы стереохимии: Пер. с англ. / Под ред. Соколова В.И. М.: Мир, 1970. С. 199–216.
7. Chiurdoglu G., Mosschelein W. // Bull. Soc. Chim. Bela. 1961. V.70. P. 767–781.
8. Uebel J.J., Goodwin H.W. // J. Org. Chem. 1966. V. 313. P.2040–2042.
9. Eliel E.L., Schrocter S.H., Brett T.J., Biros F.J., Richer J.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 14. P. 3327–3333.
10. Stein M.L., Chiurdoglu G., Offinger R., Reisse J. // Tetrahedron. 1971. V. 27. № 2. С. 411–423.

11. *Elie E.L. Ro R.S. J.* // Am. Chem. Soc. 1957. 79. №22. P.5992–5994.
12. *Соколов Д.В., Литвиненко Г.С., Хлуднева К.И.* // Журн. общ. хим. 1959. Т. 29. С. 3555–3564.
13. *Исакова Л.А., Литвиненко Г.С.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 74–75.
14. *Исакова Л.А., Литвиненко Г.С.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 68–69.
15. *Ахрем А.А., Ухова Л.И., Куксо Г.А., Волков С.М., Гарбуз Н.И., Соловей Л.А.* // Химия гетероцикл. соединений. 1976. № 11. С. 1529–1536.
16. *Унковский Б.В., Малина Ю.Ф., Бойко И.П., Зайцева М.Г.* // Журн. орган. химии. 1967. –Т. 3. № 4.– С. 757–765.
17. *Соколов Д.В., Пралиев К.Д.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1973. № 5. С. 54–60.
18. *Соколов Д.В., Пралиев К.Д.* // Химия ацетилена. М.: Наука. 1972. – С. 235–238.
19. *Ахрем А.А., Ухова Л.И., Ускова Н.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 4. – С.900–904.
20. *Литвиненко Г.С., Исакова Т.К.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1985. № 6. – С. 62–69.
21. *Литвиненко Г.С., Исакова Т.К.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1984. № 1. С. 73–77.
22. *Назаров И.Н., Мохир И.А., Унковский Б.В., Гусакова Г.С.* // Ж. общ. химии. 1959. Т. 29. Вып. 6. С. 1867–1874.

Резюме

Бұрын жасалған карбинол центрі бойынша эпимерлі (жоғары негіздік орта, 50°C), стереоизомерлі циклді 1-этинилкарбинолдарды теңестіру негізінде және осы жұмыста жүргізілген сәйкес екіншілік спирттерді теңестіруде гидроксил, этинил, фенилэтинил топтарының конформациялық энергиялары анықталды. Алкилорынбасқан 4-пиперидол үшін $-DG_{OH}^0 = 1,36$ ккал/моль табылды. 2e-метил-4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолин мен 4-этинил-4-окси-транс-декагидрохинолин изомерлерін теңестіру үшін этинилдің конформациялық

энергиясы $-DG_{C=CH}^0$ 0,55 және 0,58 ккал/мольге тең. Фенилэтинил радикалы үшін де осындай мән табылды: $-DG_{C=CPh}^0 = 0,56$ ккал/моль. 4-этинилпиперидолдың $-DG_{OH}^0 = 1,36$ ккал/моль мәнін (1,2,5-үшметил-4-этинилпиперидол-4) үшіншілік амин тобымен қолдану біршама үлкен мән береді $-DG_{C=CH}^0$ (0,68 ккал/моль). Бұрын натрий+бензол жүйесінде екіншілік спирт изомерлерін теңестіруде алынған $-DG_{OH}^0 = 1,12$ ккал/моль мәні (1-фенилэтинил-4-метилциклогексанол) карбоцикл қатарының изомерлерін теңестіру үшін қолданылды, ол карбоцикл қатары үшін $-DG_{C=CPh}^0 = 0,64$ ккал/моль мәніне әкеледі.

Summary

Previously an equilibration of stereoisomeric cyclic 1-ethynylcarbinols as epimers of carbinol center (superbasic media, 50°C) had been carried out by us. At this Research an equilibration of corresponding secondary alcohols are studied. As results the conformational energy of hydroxy, ethynyl and phenylethynyl groups is determined. It was found, that $-DG_{OH}^0 = 1,36$ kkal/mole for alkyl substituted 4-piperidols. For the equilibrium of the isomers of 2e-methyl-4-ethynyl-4-hydroxy-trans-decahydroquinoline and 4-ethynyl-4-hydroxy-trans-decahydroquinoline $-DG_{C=CH}^0$ is 0,55 and 0,58 kkal/mole, respectively. Practically the same level is received for phenylethynyl radical ($-DG_{C=CPh}^0 = 0,56$ kkal/mole). Using $-DG_{OH}^0 = 1,36$ kkal/mole of 4-ethynylpiperidol with tertiary amino group (1,2,5-trimethyl-4-ethynylpiperidol-4) gives more larger quantity $-DG_{C=CH}^0$ (0,68 kkal/mole). Previously obtained value of $-DG_{OH}^0 = 1$ by the equilibration of isomers of secondary alcohol in the sodium+benzene, 12 kkal/mole was used for the equilibrium carbocyclic isomers (1-phenylethynyl-4-methylcyclohexanol-1). Therefore the conformational energy of phenylethynyl group of carbocyclic family is 0,64 kkal/mole.

АО «Институт химических наук

им. А.Б. Бектурова», г. Алматы Поступила 26.01.10 г.

Д.М.-К. АРТЫКОВА, К.Б. МУСАБЕКОВ

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛАТИНА НА СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОСУСПЕНЗИИ КОСКУДЫКСКОГО КАОЛИНИТА

Изучено влияние желатина на структурно-реологические свойства концентрированных водных суспензий коскудыкского каолинита. Установлено, что желатин существенно влияет на реологические свойства и структурно-механический тип глинистой суспензии.

Введение

Коскудыкская каолинистая глина является важным источником сырья для производства строительных материалов. Она используется, в частности, для производства строительного кирпича. Однако, этим не ограничивается спектр стройматериалов, которые могут быть произведены на основе этой глины – она может быть использована также для производства облицовочных плит, различных предметов домашнего обихода, сосудов для выращивания цветов, цветочных ваз, предметов искусства. Однако, для этого необходимо разработать научно-технологические основы управления структурно-механическими свойствами водных суспензии коскудыкского каолинита, основываясь на общих принципах коллоидной химии и физико-химической механики [1,2]. Это связано с тем, что процесс обезвоживания предметов формованных из концентрированных гидросуспензии (паст) глинистых минералов сопровождается неравномерным по сечению тела усадочными напряжениями, приводящими к образованию трещин, снижению прочности материала [3]. Причиной усадки материала является рост капиллярных давлений в процессе его термической обработки. Эта проблема может быть решена с помощью различных химических добавок, регулирующих процесс структурообразования в коагуляционных структурах гидродисперсий и опирающихся в реологических свойствах таких систем.

В связи с этим в настоящей работе изучено влияние природного полиамфолита – желатина на

структурно-реологические свойства концентрированных гидросуспензии Коскудыкского каолинита.

Экспериментальная часть

В работе использован пищевой желатин (ПЖ) без дополнительной очистки. В качестве глинистого минерала использована каолинистая глина, извлеченная из II карьера Коскудыкского месторождения Алматинской области. Химический состав глины, определенный в лаборатории физико-химических методов анализа химического факультета КазНУ им. аль-Фараби, приведен в табл. 1.

Структурно-механические свойства пасты каолинистой глины и ее смесей желатином определены по методу Вейлера-Ребиндера [4,5].

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты представлены в таблице 2.

Из таблицы видно, что желатин способствует укреплению коагуляционной структуры глинистой суспензии и при концентрации желатина $10^{-1}\%$ вязкость (ζ) системы достигает максимального значения, а ее текучесть ($1/\zeta$) минимального значения. В интервалах концентрации желатина $10^{-5}\%$ – $10^{-2}\%$ наблюдается рост вязкости и уменьшение текучести системы. Также можно заметить, что при концентрации желатина $10^{-1}\%$ истинный предел текучести $P_{к1}$ имеет максимальное значение. При последующем уменьшении концентрации желатина постепенно уменьша-

Таблица 1. Химический состав коскудыкского каолинита

Образец глины	Содержание компонентов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	п.п.п
Коскудыкская	30	13	6	15	4	2,3	4,3	24	1,4

Таблица. 2. Структурно-механические свойства пасты коскудыкской глины и ее смесей с желатином

Реологические параметры	Глинистая суспензия	Глинистая суспензия - ПЖ $C_{ПЖ}=10^{-5}\%$	Глинистая суспензия - ПЖ $C_{ПЖ}=10^{-4}\%$	Глинистая суспензия - ПЖ $C_{ПЖ}=10^{-3}\%$	Глинистая суспензия - ПЖ $C_{ПЖ}=10^{-2}\%$	Глинистая суспензия - ПЖ $C_{ПЖ}=10^{-1}\%$
Структурно-механические константы						
E_1 , дин/см ²	$1,9 \cdot 10^5$	$3,96 \cdot 10^6$	$7,16 \cdot 10^6$	$3,71 \cdot 10^6$	$2,55 \cdot 10^6$	$4,48 \cdot 10^6$
E_2 , дин/см ²	$4,7 \cdot 10^5$	$1,08 \cdot 10^6$	$1,56 \cdot 10^6$	$8,01 \cdot 10^4$	$1,083 \cdot 10^5$	$3,99 \cdot 10^6$
E_3 , дин/см ²	$1,35 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^6$	$7,8 \cdot 10^4$	$1,03 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^6$
$P_{к1}$, дин/см ²	110	95	135	160	161	255
α , пуаз	$1,53 \cdot 10^8$	$2,29 \cdot 10^8$	$1,64 \cdot 10^8$	$1,63 \cdot 10^7$	$2,17 \cdot 10^7$	$1,23 \cdot 10^9$
Структурно-механические характеристики						
n , с	1133,29	269,6	127,3	208,1	209,2	581,1
l	0,288	0,82	0,82	0,98	0,96	0,53
$1/E_1$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-7}$
$1/E_2$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
$1/E_3$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$11,7 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$9,63 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$
$1/\alpha$, пуаз ⁻¹	$6,54 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$8,13 \cdot 10^{-10}$
P , дин/см ²	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	$8,24 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$7,36 \cdot 10^{-4}$	$2,073 \cdot 10^{-5}$
K_p , %	0,892	0,123	0,092	0,015	0,03	0,55

ется значение истинного предела текучести ($P_{к1}$), что свидетельствует об увеличении прочности системы. Так как прочность системы зависит от прочности элементарного контакта и их числа, то можно предположить, что желатин при концентрации 0,1%, стабилизируя элементарные частицы глины, способствует увеличению числа контакта частиц. Малая прочность глинистой пасты при концентрациях желатина $10^{-5}\% \sim 10^{-2}\%$, по-видимому, связано с недостаточной толщиной адсорбционного слоя белка на поверхности глинистых частиц, что не способствует их стабильности. Это может привести к флокуляции глинистых частиц, следствием которой является уменьшение числа частиц глины и, следовательно, концентрация контактов в единице объема пасты. Причиной этому может быть также наличие некоторого количества свободной воды, которая ослабевает ван-дер-ваальсовы силы сцепления частиц.

По значениям структурно-механических констант рассчитаны величины быстрой (γ_0) и медленной (γ_2) эластических деформации, а также пластической деформации ($\gamma' \phi$) водной дисперсии глины и ее смесей с желатином. Результаты представлены на рисунке 1.

Глинистая суспензия в отсутствие желатина формирует нулевой структурно-механический тип, характеризующийся слабо развитой эластичностью и пластичностью [6]. В присутствии же-

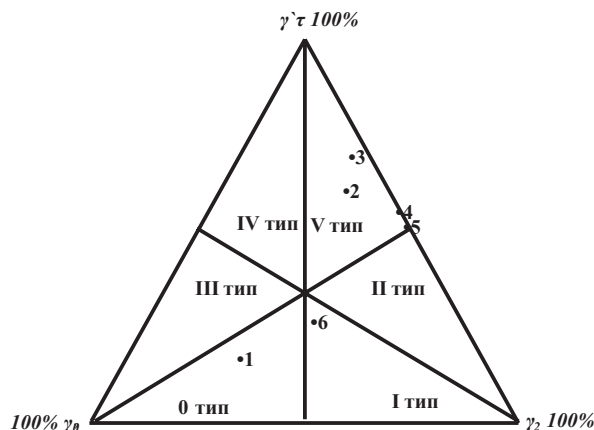


Рис. 1. Быстрая эластическая деформация (γ_0), медленная эластическая деформация (γ_2) и пластическая деформация ($\gamma' \phi$) водных дисперсии глины и ее смесей с желатином. 1 – глинистая суспензия без добавки; 2 – суспензия, содержащая $C=10^{-5}\%$ желатина; 3 – суспензия, содержащая $C=10^{-4}\%$ желатина; 4 – суспензия, содержащая $C=10^{-3}\%$ желатина; 5 – суспензия, содержащая $C=10^{-2}\%$ желатина; 6 – суспензия, содержащая $C=10^{-1}\%$ желатина

латины при концентрациях $10^{-5}\% \sim 10^{-2}\%$ суспензия переходит к пятому типу, а при концентрации $10^{-1}\%$ суспензия переходит к первому типу. Системы, относящиеся к пятому типу, характеризуются наиболее низкой величиной периода истинной релаксации, что качества керамических масс. А массы, относящиеся к первому типу, отвечают всем требованиям, предъявляемым к керамическим массам для удачного формо-

вания и последующей термообработки керамических изделий.

Таким образом, установлено, что с помощью желатин можно существенно изменять структурно-реологические свойства и структурно-механический тип пасты коскудыкского каолинита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артыкова Д.М.-К., Мусабеков К.Б. Структурообразование в суспензии каолиновой глины Коскудыкского месторождения // Вестник КазНУ, серия химическая, 2008, №1(49), 197 с.
2. Артыкова Д.М.-К. Сазбалшық сулы суспензиясының реологиясы // Химия және химиялық технология бойынша VI Халықаралық Бірімжанов съезінің еңбектері. -Қарағанды, 2008. 579 б.
3. Гамаюнов Н.И. Исследование процесса структурообразования в дисперсных и высокомолекулярных материалах. Получение и применение промывочных тампонажных дисперсии в бурении. Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1984. 48 с.
4. Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б., Артыкова Д.М.-К. Структурообразование и реологические свойства дис-

персных систем // Учебное пособие. Алматы: Казак университеті, 2009. – 73 с.

5. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. // Изд. 3-е, испр. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.

6. Мусабеков К.Б., Әбдиев Қ.Ж. Коллоидтық химияның негіздері. Алматы: Казак университеті, 2008. –178 б.

Резюме

Коскұдық каолинитінің қоюланған сулы суспензиясының құрылымдық-реологиялық қасиеттеріне желатиннің әсері зерттелді. Желатин сазбалшық суспензиясының реологиялық қасиеттері мен құрылымдық-механикалық типіне елеулі әсер ететіні анықталды.

Summary

Influence of gelatin on structural-rheological properties of the concentrated water suspensions Koskudyk kaolinite is studied. It is established that gelatin essentially influences on rheological properties and structural-mechanical type of clay suspension.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Поступила 20.01.10 г.

УДК 661.666.14

Н.Г. ПРИХОДЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ФУЛЛЕРЕНОВ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ПРОДУКТОВ

Исследован температурный диапазон сублимации фуллеренов при нагреве в вакууме. Эксперименты, проведенные в диапазоне 100-300 °С при давлении 40 Торр, показали, что при 200 °С наряду с фуллеренами начинают испаряться и полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ). Термические методы воздействия на продукты горения в динамике, показали, что метод термической обработки продуктов на выходе из горелочного устройства позволяет снизить выход ПЦАУ. Исследован процесс разделения фуллеренов от ПЦАУ с применением сорбента на основе карбонизированного органического отхода – рисовой шелухи. Экспериментально показано, что сорбент на основе карбонизированной рисовой шелухи позволяет в некоторой степени отделить фуллерены от ПЦАУ, но в связи с их близкими сорбционными свойствами (например, время удерживания) необходима специальная подготовка этого сорбента.

Наряду с переворотом, который открытие фуллеренов произвело в фундаментальной науке, весьма многообещающим выглядит их промышленное применение в первую очередь в качестве новых высокотехнологичных материалов. Областью возможного применения фуллеренов может являться энергетика (источники тока, сверхпроводники, добавки в топливо), материаловедение (оптические, магнитные, фотоэлектрические и

изоляционные материалы, тонеры, композиты, мембраны), сенсорика, биология и медицина и др. Однако широкое применение фуллеренов сдерживается низкой производительностью методов их получения.

Получение фуллеренов в пламени является наиболее перспективным методом для решения проблемы масштабного производства по сравнению с испарением графита в дуговом разряде

[1, 2]. В связи с его отличительными особенностями (непрерывность, экономичность и технологичность) он интенсивно развивается именно в направлении увеличения масштабов производства [3]. Полученная в пламени сажа, наряду с фуллеренами, содержит полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ). Из исходной сажи фуллерены могут быть выделены либо сублимацией, либо экстракцией органическими растворителями [4, 5]. Однако в состав экстракта наряду с фуллеренами входят и побочные продукты [6]. Последующее разделение фуллеренов хроматографическим методом с применением сорбентов, довольно трудоемкое и дорогостоящее мероприятие, на которое приходится почти 85 % стоимости фуллеренов.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является исследование различных способов очистки фуллеренов, получаемых при низком давлении в бензол/кислород/аргонном пламени при воздействии газового разряда.

Экспериментальная часть

Фуллеренсодержащую сажу получали при горении предварительно перемешанного бензол/кислород/аргонного пламени при следующих условиях: $C/O=1,0$, 10 % аргона, давление 40 Торр. Горелочное устройство было выполнено из кварцевого стекла (рис. 1), внутри которого размещалась горелка.

С целью интенсификации выхода фуллеренов, на пламя накладывалось электрическое поле, образующее тлеющий разряд между двумя электродами (см. рис. 1).

Полученная сажа исследовалась на предмет отделения фуллеренов от ПЦАУ методом сублимации. Колба, с помещенной в нее сажей, вакууммировалась до 40 Торр и нагревалась до температуры 100-300 °С с интервалом в 50 °С. Испаряющиеся вещества улавливались криогенной ловушкой и частично осаждались на стенках колбы. Сублимат, собранный со стенок колбы и уловленный криогенной ловушкой, растворяли в бензоле и исследовали на спектрометре ИК-Фурье фирмы «Perkin Elmer».

Термическое воздействие на продукты горения, с целью снижения образования ПЦАУ, осуществлялось двумя способами: непосредственно в горелочном устройстве, путем помещения над пламенем цилиндрического обогрева-



Рис. 1. Фотография горелочного устройства с тлеющим разрядом

теля (нагрев до 1200 °С) и организацией прохода продуктов горения через него, без воздействия электрического поля; вне горелочного устройства с использованием трубчатого обогревателя (нагрев до 600, 800 и 1000 °С) с воздействием на пламя электрического поля. Экстракты сажи, полученные в бензоле, исследовали на спектрометре.

Для хроматографического разделения фуллеренов и ПЦАУ в качестве сорбента применялась предварительно карбонизованная рисовая шелуха (сорбент Института проблем горения, г. Алматы). Для получения исходного раствора образцы сажи в количестве $m_c=100$ мг подвергались холодной экстракции в среде бензола в течение 72 часов. Полученный экстракт пропускали через предварительно подготовленный сорбент с последующей промывкой чистым элюентом под давлением. Пробы, взятые с различными интервалами времени, исследовали на спектрометре.

Результаты и их обсуждение

Выделение фуллеренов сублимацией. Для выделения фуллеренов из сажи методом сублимации были проведены эксперименты в температурном диапазоне 100-300 °С с интервалом в 50 °С при давлении 40 Торр. Анализ спектров поглощения сублимата сажи проводился в диапазоне длин волн, соответствующих фуллеренам и ПЦАУ (табл. 1).

ИК-спектроскопия испарившегося сажевого вещества, уловленного криогенной ловушкой и осевшего на стенках нагреваемой колбы (рис. 2), показала присутствие фуллеренов.

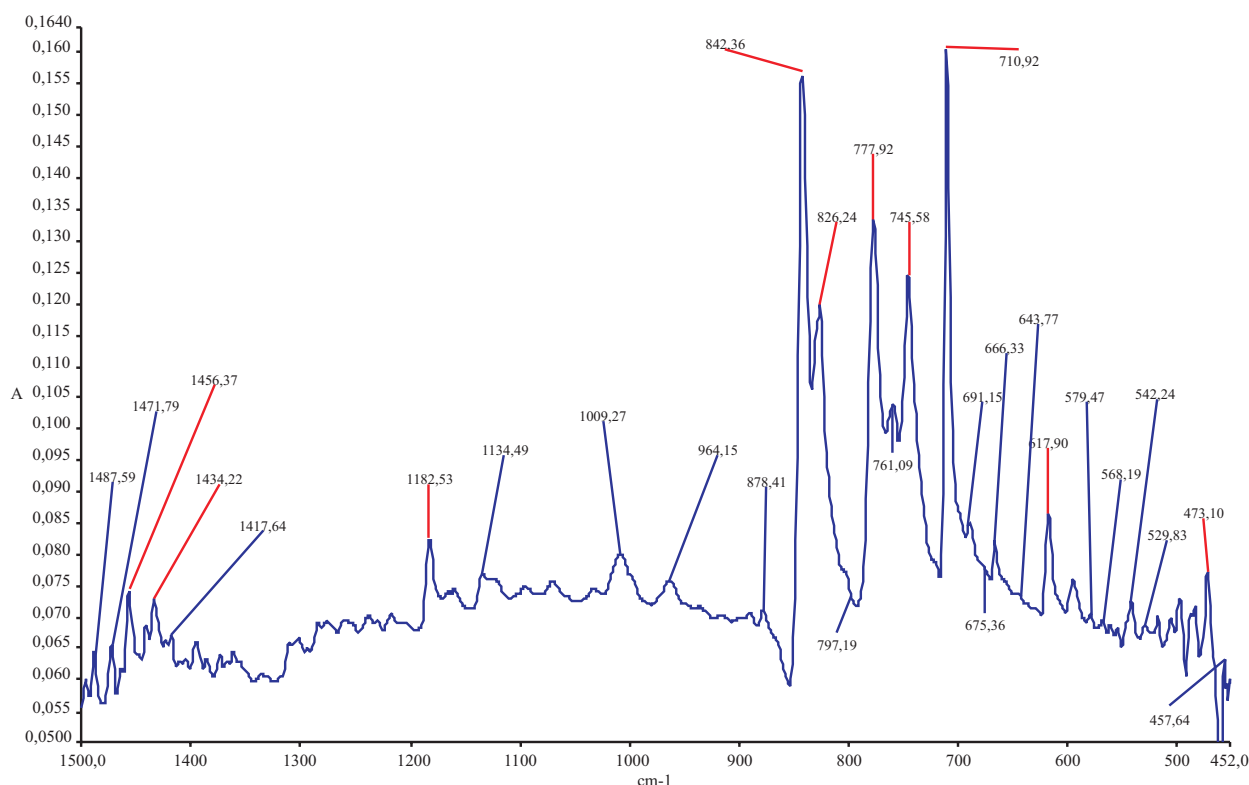


Рис. 2. ИК-спектр экстракта сублимата сажи со стенок колбы

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и эталонных волновых чисел спектров фуллеренов и ПЦАУ

Вещество	Величина волнового числа λ , cm^{-1}	
	экстракт	эталон
Фуллерен C_{60}	528, 578, 1183, 1429	528, 577, 1183, 1429
Фуллерен C_{70}	457, 538, 563, 578, 679, 798, 1136, 1414, 1430, 1460.	458, 535, 565, 578, 642, 674, 795, 1134, 1414, 1430, 1460.
Пирен	711, 755, 842, 1183	710, 750, 840, 1190
Флуорантен	618, 755, 775, 827	615, 750, 775, 825
Коронен	543, 842, 1314	545, 850, 1313
Антантрен	690, 775, 880	690, 762, 877
1,12-бензперилен	755, 775, 817, 842	645, 750, 765, 817, 845

При этом было отмечено значительное уменьшение количества ПЦАУ, содержащегося в веществе, уловленном криогенной ловушкой, по сравнению с содержанием ПЦАУ в исходной саже и в веществе, осевшем на стенках нагреваемой колбы. Эксперименты также показали, что температурный диапазон испарения некоторых ПЦАУ (в частности, пирена: λ - 710, 750, 840, 1190 cm^{-1}) соответствует температурному диапазону испарения фуллеренов, что препятствует полному их выделению. Оптимизация метода сублимации фуллеренов показала, что наилучшее отделение фуллеренов с наименьшим содержанием

ПЦАУ находится в температурном диапазоне 200-250 $^{\circ}\text{C}$.

Оценка влияния термического метода на отжиг ПЦАУ. Эксперименты, проведенные с дополнительным прогревом продуктов горения при температуре 1200 $^{\circ}\text{C}$, позволили продлить время их нахождения в высокотемпературной зоне до 0,8 с. Однако это не привело к существенному уменьшению выхода ПЦАУ (рис. 3).

При этом практически отсутствуют пики, характеризующие фуллерены C_{60} и C_{70} . Сажеобразование возрастает до величины 36,5 мг/мл, а выход ПЦАУ достигает значения 28,5 % от образующейся сажи. Так как воздействию высо-

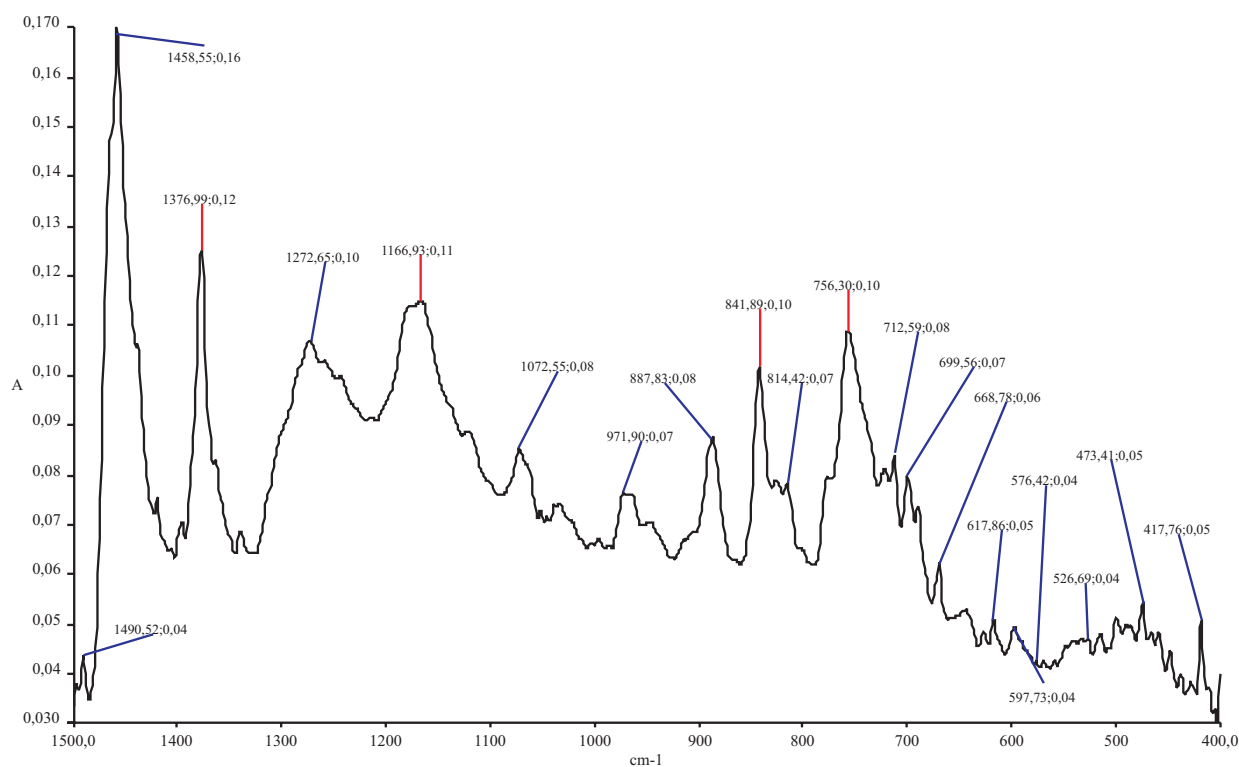


Рис. 3. ИК-спектр экстракта сажи (нагрев продуктов горения внутри горелочного устройства без электрического поля)

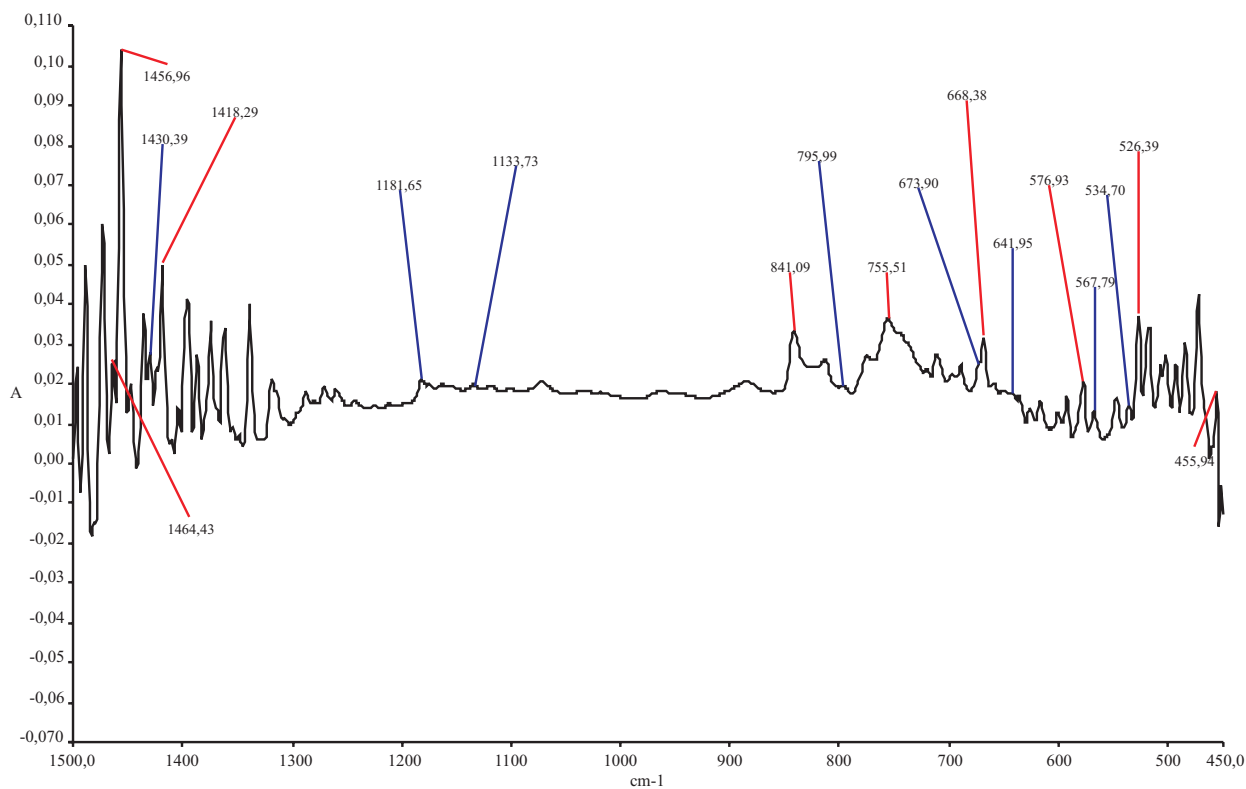


Рис. 4. ИК-спектр сухого экстракта сажи (нагрев продуктов горения до 1000°С вне горелочного устройства с воздействием тлеющего разряда)

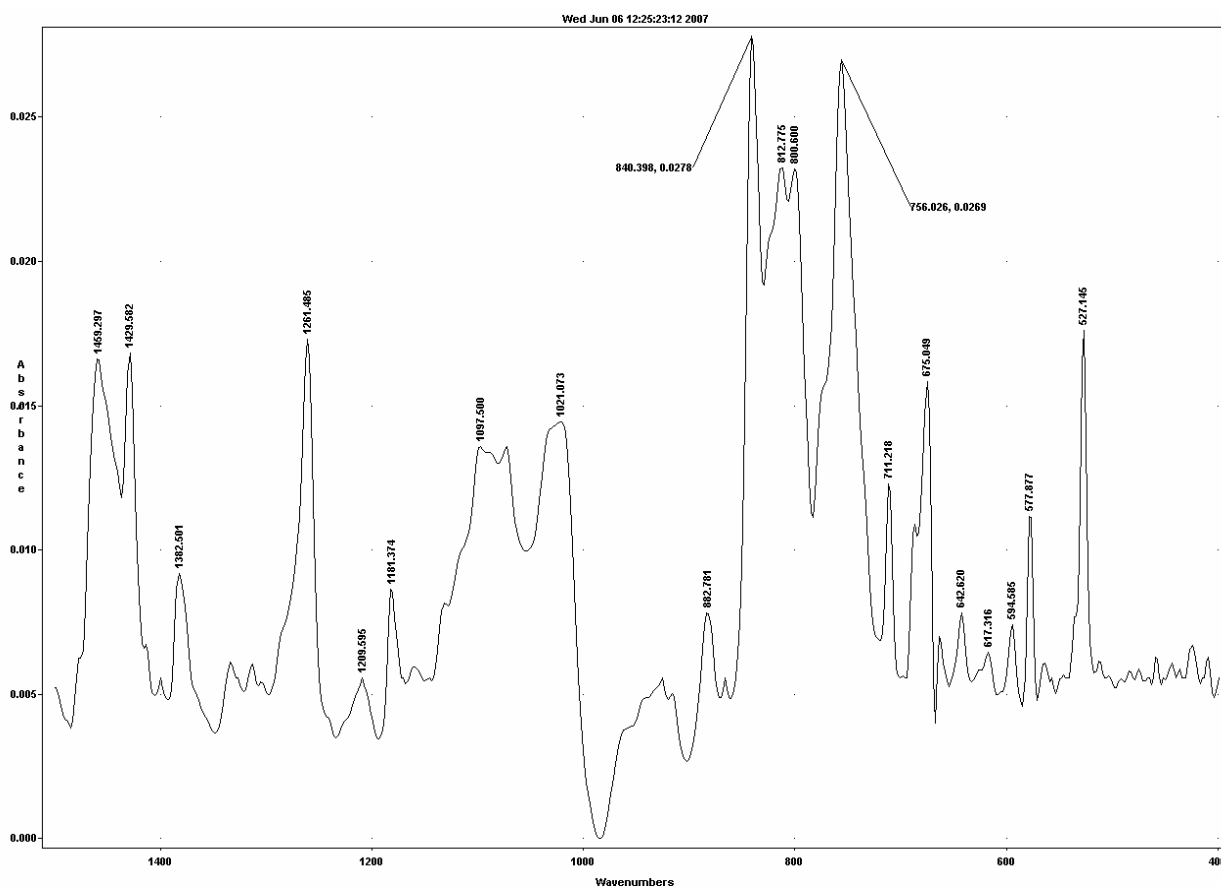


Рис.5. ИК-спектр экстракта сажи после разделения на сорбенте (рисовая шелуха), $t=15$ мин

кой температуры подвергаются практически сформировавшиеся продукты горения, то в дальнейшем происходит доокисление непрореагировавшей части топлива в сторону формирования сажевых частиц.

Дальнейший ход работы был направлен на использование метода термической обработки сажи после выхода из горелочного устройства. Проведенные эксперименты, с нагревом кварцевой трубки до температуры 600, 800 и 1000 °С, показали перспективность данного метода. Анализ ИК-спектров показал, что по мере повышения температуры содержание ПЦАУ уменьшается (рис. 4).

При этом с повышением температуры пики, соответствующие фуллерену C_{60} , проявляются более явно (см. рис. 4), а выход ПЦАУ снижается.

Выделение фуллеренов хроматографическим методом. Экстракт фуллеренов в бензоле, получаемый из образцов сажи, содержит ПЦАУ, которые всегда присутствуют в ней и обладают хорошей растворимостью. Сухие экс-

тракты, после удаления растворителя методом выпаривания, представляют собой неокристаллизованное маслообразное вещество в отличие от фуллеренов, которые в данной ситуации образовали бы кристаллический порошок. Выделить фуллерены из данной смеси – довольно сложная задача и на сегодняшний день до конца нерешенная.

Присутствие значительного количества ПЦАУ, которые имеют близкие сорбционные характеристики с фуллеренами, приводит к большим ограничениям при выборе сорбента. Пробы, получаемые после определенного времени прокачивания элюента, исследовали на спектрометре (рис. 5).

Анализ ИК-спектров показал, что карбонизированная рисовая шелуха обладает некоторой задерживающей способностью. Однако разделение фуллеренов C_{60} от ПЦАУ на этом сорбенте низкая, так как, например, пирен (см. рис. 5, $\lambda - 710, 750, 840, 1190 \text{ см}^{-1}$) обладает практически таким же временем задерживания.

Заклучение

1. Показано, что при сублимации фуллеренов испаряются также и ПЦАУ. Наилучшее отделение фуллеренов находится в температурном диапазоне 200-250 °С.

2. Термическая обработка продуктов горения на выходе из горелочного устройства, с одновременным воздействием электрического поля на пламя, влияет на выход ПЦАУ по сравнению с термическим воздействием на них внутри горелочного устройства. С повышением температуры нагрева содержание ПЦАУ уменьшается.

3. Показано, что ПЦАУ имеют близкие сорбционные свойства к фуллеренам (например, время удерживания). Для качественного отделения фуллеренов от ПЦАУ необходима специальная подготовка, как сорбента, так и элюента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovskiy Y., Mitra S., Pope C.J., Yadav T.K. Fullerenes synthesis in combustion // Carbon. 1992. Vol. 30. N 8. Pp. 1183-1201.

2. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва, 2005, т. 41, №6, С. 137-156.

3. Takehara H., Fujiwara M., Arikawa M., Diener M.D., Alford J.M. Experimental study of industrial scale fullerene production by combustion synthesis // Carbon 2005. Vol. 43. Pp. 311-319.

4. Фуллерены: Учебное пособие / Л.Н. Сидоров, М.Ю. Юровская и др. – М.: «Экзамен», 2005. 688 с.

5. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах. УФН. 1998, 168, с. 1195-1220.

6. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А. Сажеобразование при горении бензол-кислородной смеси в электрическом поле при давлении 40 Торр. // Горение и плазмохимия, 2004, Т.2, №1, с. 59-71.

Резюме

Фуллерендерді вакуумде қыздыру кезіндегі сублимациялаудың температуралық диапазоны зерттелді. 100–300 °С аралығында 40 Торр қысымда жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде 200 °С кезінде фуллерендермен бірге полициклді ароматты көмірсутектер (ПЦАК) де булана бастайтыны анықталды. Жану өнімдеріне динамикада термиялық әсер ету әдістерін зерттеу барысында өнімдерді термиялық өңдеу нәтижесінде жандырғы құрылғыдан шығару кезінде өнім құрамындағы ПЦАК азаятындығы анықталды. Карбонизделген органикалық қалдық-күріш қауызының негізінде жасалған сорбент көмегімен фуллерендерді ПЦАК-ден бөлу процесі зерттелді. Тәжірибе жүзінде күріш қауызының негізінде жасалған сорбенттерді қолдану фуллерендерді ПЦАК-тардан белгілі бір дәрежеге дейін бөлуге мүмкіндік беретіндігі анықталды. Алайда олардың сорбциялану қасиеттері жақын болғандықтан (мысалы, сорбентте ұстау уақыты), сорбентті қолдану алдында арнайы дайындықтан өткізу қажет.

Summary

The temperature range of sublimation of fullerenes when heated in vacuum is investigated. The experiments conducted in temperature range of 100-300 °C at pressure of 40 Torr have shown that at 200 °C the evaporation of fullerenes begins along with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Exposure of combustion products to thermal methods in dynamics has shown that the method of thermal treatment of the products outgoing from combustion chamber allows to lower yield of PAH. The process of fullerenes separation from PAH by application of the sorbent based on carbonized rice husk (vegetable raw material) has been investigated. It is experimentally shown that the sorbent based on carbonized rice husk allows, to some degree, to separate fullerenes from PAH, but because of their similar sorption properties (e.g.: retention time), the special pretreatment of this sorbent is essential.

РГП «Институт проблем горения»

г. Алматы

Поступила 25.01.10 г.

УДК 665.656.2:66.694

Н.А. ЗАКАРИНА, М.М. МАЛИМБАЕВА, А.А. ШАПОВАЛОВ, В.П. ГРИГОРЬЕВА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА СТОЛБЧАТЫЙ Zr-МОНТМОРИЛЛОНИТ

Изучены структурные, кислотные и каталитические свойства Pd-катализаторов на нанесенных на столбчатый монтмориллонит (ММ), пилларированный различными концентрациями Zr в реакции изомеризации н-гексана. Показано, что формирование столбчатой Zr-структуры сопровождается увеличением удельной поверхности и объема пор ММ, увеличением относительного содержания мезопор и изменением кислотных характеристик. Выявлена зависимость между распределением пор по размерам, силой кислотных центров и изомеризирующей способностью катализаторов.

Введение

Известно, что пилларирование природных глинистыми оксидами металлов способствует формированию термостабильных материалов с устойчивой мезопористой структурой и определенными кислотными свойствами. В настоящее время большой интерес вызывают цирконийсодержащие катализаторы низко- и среднетемпературной изомеризации н-алканов с использованием природных глини [1, 2].

Целью работы являлось исследование структурных, кислотных и каталитических свойств Pd катализаторов на основе столбчатого Zr-монтмориллонита из обменной Na-формы ММ (NaMM), реакции изомеризации н-гексана в зависимости от содержания Zr.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовался природный ММ в Na-форме, активированный серной кислотой по методике [3,4]. Полученный NaНММ пилларировали циркониевым комплексом ($ZrOCl_2$) с концентрацией Zr^{4+} : 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г глины. Pd (0,35 мас. %) вводился методом пропитки в носитель (ZrNaНММ).

Изменение структуры катализаторов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон – 4-07 с кобальтовым антикатодом K_α -излучением и методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции N_2 (Accusorb).

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммируемой десорбции NH_3 (ТПД).

Изомеризацию н-гексана проводили в лабораторной проточной установке со стационарным

слоем катализатора в интервале температур от 250 до 400 °С и атмосферном давлении водорода, мольном соотношении H_2 : н- C_6H_{14} = 3,5 и объемной скорости по н-гексану 1,87 ч⁻¹.

Анализ продуктов реакции проводили газохроматографическим методом на хроматографе «МОДЕЛЬ 3700» с капиллярной колонкой, заполненной сепароном.

Результаты и их обсуждение

Данные рентгенофазового анализа показали, что структура исходного NaMM в процессе активации серной кислотой претерпевает значительные изменения, в результате чего происходит увеличение базального рефлекса [d_{001}] монтмориллонита с 13,3 Е до 14,7 Е, что может свидетельствовать о раздвижении слоев монтмориллонита (рис.1 а, б). Основные рефлексы монтмориллонита (1,46, 1,68, 2,55 Е) при активации не изменяются. Исходный ММ содержит небольшие количества кварца. Модифицирование активированного NaНММ Zr с содержанием $Zr=2,5$ ммоль/г глины ведет к снижению базального рефлекса до 13,7Е (рис. 1, в). С увеличением концентрации Zr до 5,0 и 7,5 ммоль/г базальный рефлекс снижается до 13,2 и 12,6 Е. Основные рефлексы монтмориллонита (1,46, 1,68, 2,55 Е) сохраняются. Рефлексы 3,34, 4,44 Е отражают наличие кварца в ММ.

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота было найдено, что при активации природного Na монтмориллонита серной кислотой удельная поверхность увеличивается в 5 раз с 48,2 до 245,1 м²/г. Эффективный объем пор при этом почти не изменяется. С введением Zr (2,5 ммоль/г) в NaНММ наблюдается снижение

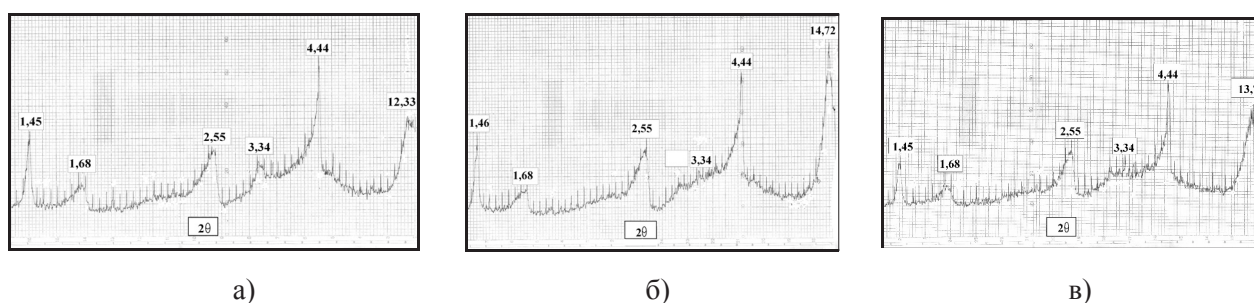


Рис. 1. Дифрактограммы а) исходного NaMM; б) NaHMM; в) Zr(2,5)NaHMM

удельной поверхности по сравнению с активированной формой MM в 5 раз, эффективного объема пор в 2 раза. (табл. 1).

Увеличение концентрации Zr до 5,0-7,5 ммоль/г вызывает увеличение удельной поверхности до 86,9 и 102,7 м²/г, эффективный объем пор незначительно увеличивается для Zr(7,5)NaHMM до 0,292 мл/г по сравнению с 0,263 мл/г для Zr(2,5)NaHMM.

С введением Pd в пилларированный Zr (2,5) монтмориллонит удельная поверхность увеличивается до 190,7 м²/г, а эффективный объем пор возрастает до 0,498 мл/г. С увеличением содержания Zr в Pd/ZrNaHMM-образцах удельная поверхность снижается до 161,4 м²/г, а эффективный объем пор увеличивается до 0,551 мл/г для Zr(7,5)NaHMM.

Формирование столбчатой Zr-MM структуры характеризуется перераспределением пор по

размерам (рис. 2). Активация кислотой природного монтмориллонита приводит к увеличению количества микропор (<20E) с 12,1 до 15,2% (рис. 2 а, б). Введение Zr вызывает уменьшение количества микропор до 12,5 % по сравнению с активированным монтмориллонитом. С увеличением концентрации Zr количество микропор растет до 16 %, а мезопор снижается до 83,3 % для Zr(7,5)NaHMM (рис. 2, в, г, д). При введении Pd наблюдается обратная зависимость – с увеличением количества вводимого Zr количество микропор снижается с 15,1 % (2,5) до 11,3 % (7,5), а содержание мезопор растет с 84,9 до 88,7 % (рис. 2, е, ж, з).

Кривые термодесорбции NH₃ Pd/Zr/NaHMM-катализаторов характеризуются тремя пиками десорбции NH₃ (табл. 2). Максимумы пиков десорбции NH₃ активированного NaHMM расположены при температурах 148, 300 и 441 °С. Вве-

Таблица 1. Удельная поверхность и эффективный объем пор ZrNaHMM

Катализатор	d001, E	Δd, E	S, м ² /г	V _{ADSm_{max}} , мл/г	Количество пор, %	
					микропоры (0-20 E)	мезопоры (20-90E)
NaMM	12,3	-	48,2	0,478	12,1	88,2
NaHMM	14,7	2,4	245,1	0,468	15,2	84,8
Zr(2,5)NaHMM	13,7	1,4	49,2	0,263	12,5	87,5
Zr(5,0)NaHMM	13,2	0,9	86,9	0,266	13,6	86,4
Zr(7,5)NaHMM	12,6	0,3	102,7	0,292	16,7	83,3
Pd/Zr(2,5)NaHMM	-	-	190,7	0,498	15,1	84,9
Pd/Zr(5,0)NaHMM	-	-	178,0	0,438	14,3	85,7
Pd/Zr(7,5)NaHMM	-	-	161,4	0,551	11,3	88,7

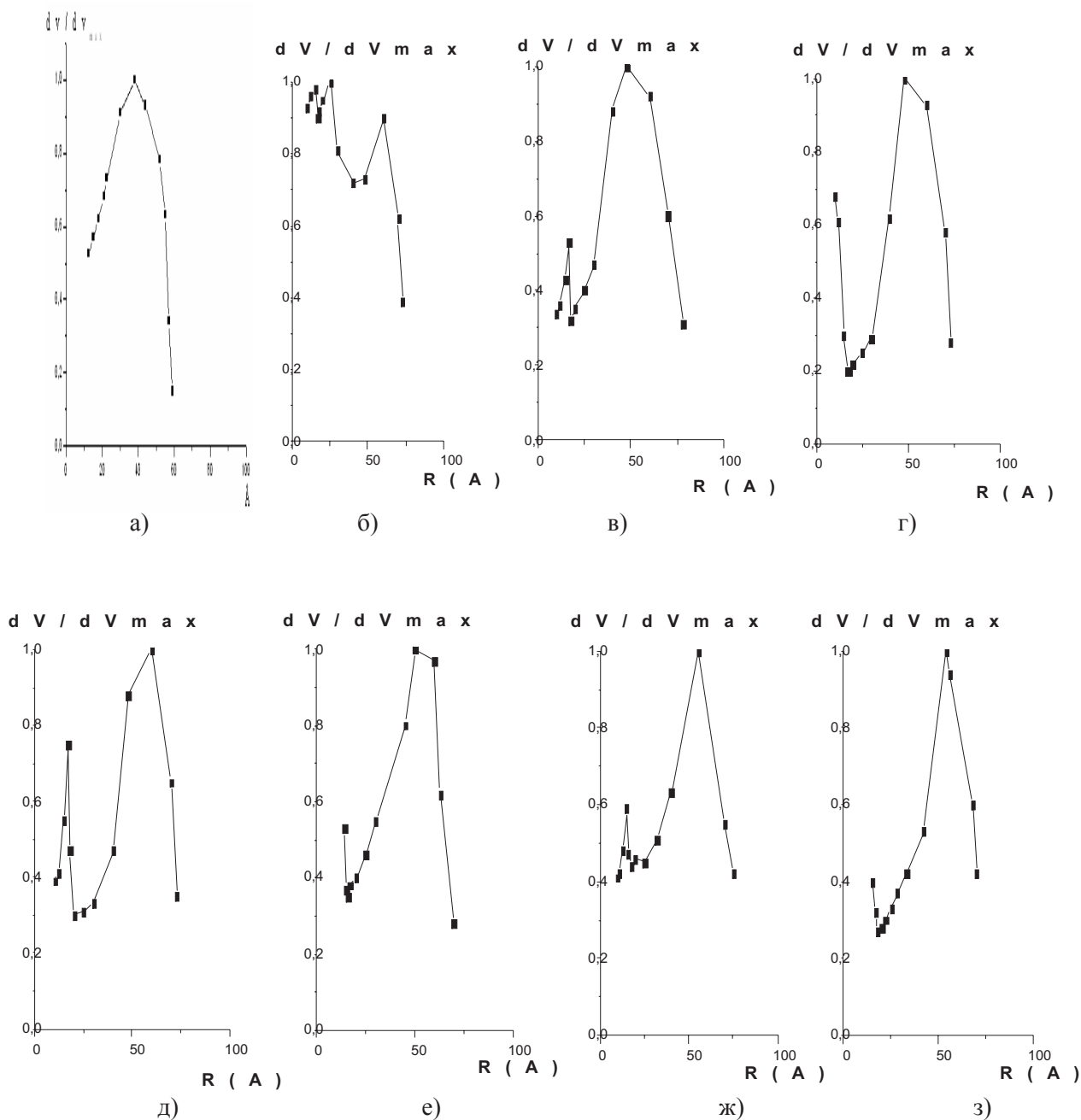


Рис. 2. Кривые распределения объема пор по размерам: а) NaMM; б) NaHMM; в) Zr(2,5)NaHMM; г) Zr(5,0)NaHMM; д) Zr(7,5)NaHMM; е) Pd/Zr(2,5)NaHMM; ж) Pd/Zr(5,0)NaHMM; з) Pd/Zr(7,5)NaHMM

дение Zr с содержанием 2,5 ммоль Zr/г глины приводит к сдвигу всех пиков десорбции NH_3 в низкотемпературную область. Общее количество кислотных центров (к.ц.) снижается с 518,7 до 251,3 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ кат. Увеличение концентрации Zr вызывает сдвиг пиков десорбции NH_3 в более высокотемпературную область. Введение 5,0 ммоль Zr/г глины приводит к снижению общего числа кислотных центров до 124,7 мкмоль

$\text{NH}_3/\text{г}$ кат, исчезновению сильных кислотных центров, при этом количество средних кислотных центров возрастает до 76,3 % по сравнению с 70 % в Zr(2,5)NaHMM-образце. На Pd-содержащих катализаторах наибольшее количество кислотных центров средней силы (59,2%) также обнаружено на образцах, содержащих 5,0 ммоль Zr/г.

В процессе изомеризации н-гексана на Pd/ZrNaHMM-катализаторах их активность и селек-

Таблица 2. Влияние концентрации Zr на распределение кислотных центров по силе для Pd/ZrNaНММ катализаторов

№ п.п.	Образец	Распределение К.Ц.						Σ Кол-к.ц.
		<200 °С		200-300 °С		>300 °С		
		мкмоль NH ₃ /г. Кг	%	мкмоль NH ₃ /г. Кг	%	мкмоль NH ₃ /г. Кг	%	
1	NaНММ	58,6	11,3	235,7	45,4	224,5	43,3	518,7
2	Zr2,5/NaНММ	40,9	16,3	176	70	34,4	13,7	251,3
3	Zr5,0/NaНММ	29,6	23,7	95,1	76,3	-	-	124,7
4	Zr7,5/NaНММ	30	19,9	81,1	53,6	40	26,5	151,1
5	Pd/Zr2,5/NaНММ	17,3	10,4	52,1	31,3	97,1	58,3	166,5
6	Pd/Zr5,0/NaНММ	22	8,7	148,7	59,2	80,6	32,1	251,3
7	Pd/Zr7,5/NaНММ	24,4	15,6	86,7	55,5	45,1	28,9	156,2

Таблица 3. Влияние содержания Zr на активность Pd/ZrNaНММ-катализаторов в процессе изомеризации н-гексана

Кол-во Zr, ммоль/г глины	T, °С	α, %	S _{C₄₊}	S _{C₆}	Состав продуктов, мас. %						
					ΣC ₁ -C ₄	i-BUT	ΣPEN-i-PEN	2,2-DMB	2,3-DMB	3-MPEN	i-HEP
2,5	250	14	100	85	-	-	-	-	8,9	3,0	2,1
	300	17,6	100	88,1	-	-	-	0,4	8,9	6,2	2,1
	350	32,1	97,8	91,0	0,7	0,3	0,3	1,7	17,2	10,3	1,6
5,0	400	44,9	96,2	88,9	1,3	0,4	0,9	2,0	23,7	14,2	2,4
	250	5,1	100	70,6	-	-	-	-	1,0	2,6	1,5
	300	17,3	100	80,3	-	-	-	1,6	6,5	5,8	3,4
7,5	350	35,5	98,9	97,5	0,2	0,1	0,2	1,1	21,0	12,5	1,4
	400	45,4	97,6	93	0,5	0,6	0,6	1,9	25,0	15,3	1,5
	250	10,9	100	83,5	-	-	-	-	5,0	4,1	1,8
	300	19,9	99,5	89,9	0,1	0,3	-	0,2	11,0	6,7	1,6
	350	34,9	96,6	89,9	0,9	0,3	0,5	2,1	17,6	11,7	1,8
400	45,8	93,9	86,9	2,1	0,5	1,1	0,9	23,8	15,1	2,3	

тивность изменяются в соответствии со структурными и кислотными характеристиками (табл. 3).

При 250 °С на Pd/Zr(2,5)NaНММ-катализаторе конверсия н-гексана составила 14 %. Селективность по C₆-изомерам равна 85 %. В продуктах обнаружены 2,3-диметилбутан, 3-метилпентан и изогептаны. С увеличением температуры процесса степень превращения н-гексана растет и при 400 °С составляет 44,9 %, селективность по C₄₊-изомерам составляет 96,2 а по C₆-изомерам – 88,9 %. В продуктах преобладают 2,2- и 2,3-диметилбутаны, 2- и 3-метилпентаны и изогептаны. Количество продуктов гидрокрекинга при 350-400 °С не превышает 0,7 – 1,3 %.

На Pd/Zr(5,0)NaНММ-катализаторе при 350-400 °С степень превращения н-гексана составляет 35,5-45,4%, селективность по C₆-изомерам – 97,5-

93 %. На данном катализаторе образуются максимальные количества 2,3-диметилбутана – 21-25 %, и 3-метилпентана – 12,5-15 %. Помимо ди- и монозамещенных изогексанов и изогептанов, при высоких температурах появляются продукты гидрокрекинга (C₁-C₃-углеводороды), также найдены небольшие количества изобутана и изопентанов. Это коррелирует с данными по кислотности катализатора (Табл. 2). Pd/Zr(5,0) NaНММ-катализатор имеет наибольшее общее количество к.ц., причем количество средних кислотных центров с пиком десорбции аммиака при 227 °С значительно больше, чем у катализаторов с 2,5 и 7,5 ммоль Zr/г.

Дальнейшее увеличение содержания Zr не влияет на конверсию н-гексана, при 350-400 °С она составляет 34,9-45,8 %. Селективность же

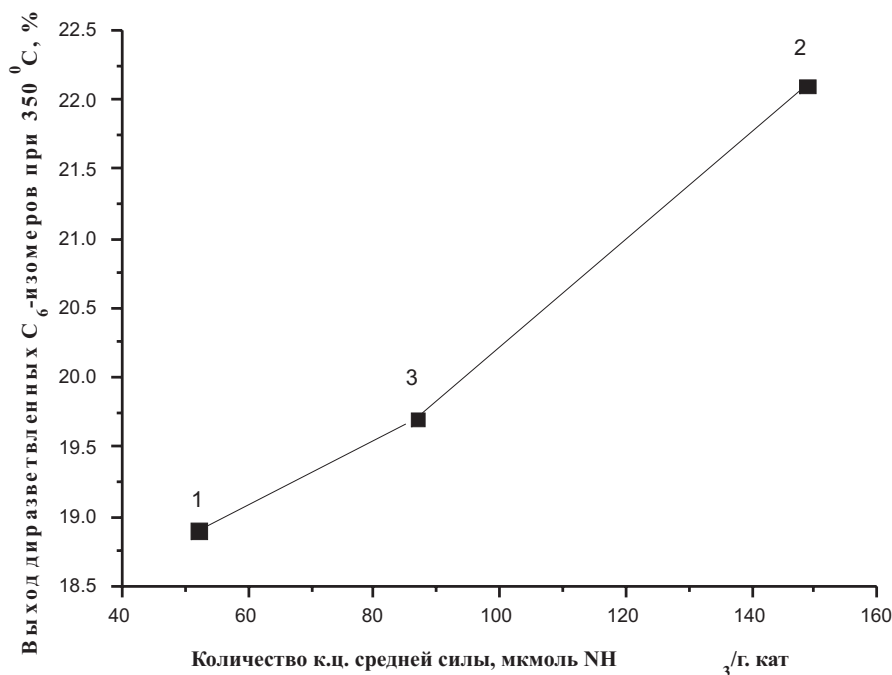


Рис. 2. Влияние количества кислотных центров средней силы (%) на выход диразветвленных C₆-изомеров при 350°C: 1- Pd/Zr(2,5)NaНММ; 2- Pd/Zr(5,0)NaНММ; 3- Pd/Zr(7,5)NaНММ

по C₆-изомерам снижается до 89,9-86,9 %, по сравнению с Pd/Zr(5,0)NaНММ. В продуктах преобладают 2,3-диметилбутан – 17,6-23,8 %, 3-метилпентан – 11,7-15,1%. Но в отличие от Pd/Zr(5,0)NaНММ при 350-400 °C на Pd/Zr(7,5)NaНММ-катализаторе образуется больше продуктов гидрокрекинга – 0,9-2,1 %.

С введением Zr изменяется не только активность катализатора, но и соотношение продуктов изомеризации. Обнаружена корреляция между силой кислотных центров и изомеризующей способностью катализаторов: формирование средних кислотных центров приводит к увеличению содержания C₆ изомеров (рис. 2).

Анализ полученных данных показал, что модифицирование цирконием Pd-катализаторов на основе природного монтмориллонита увеличивает количество мезопор носителя. Пилларирование NaНММ Zr-комплексом изменяет кислотные характеристики монтмориллонита. Совокупность этих факторов способствует образованию дизащенных изомеров n-гексана.

Статья подготовлена при финансовой поддержке по проекту МНТЦ №К-1476 и Министерства образования и науки РК по Программе фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas Buchholz, Ute Wild, Martin Muhler. Hydroisomerization of n-hexane over Pt/sulfated zirconia: activity, reversible deactivation, and surface analysis // Applied Catalysis A: 1999, General 189, p. 225-236.
2. Акурпекова А.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А. Изомеризация n-гексана на бещеолитных Pt-, Pd- и Ni- катализаторах на активированном кислотой монтмориллоните // Известия НАН РК, сер. хим. – 2009. – №2. – С. 9-15.
3. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонита. // Алма-Ата: Наука КазССР, 1986. 167 с.
4. Закарина Н.А., Малимбаева М.М., Акулова Г.В. Шаповалов А.А., Григорьева В.П. Изомеризация n-гексана на Pd-катализаторах, нанесенных на цирконийсодержащий монтмориллонит // Известия НАН РК, сер. хим. – 2008. – №4. – С. 7-12.

Резюме

N-гексанның изомеризация реакциясындағы цирконийдің пилларирленген әртүрлі концентрациясындағы бағаналы монтмориллонитке енгізілген Pd катализаторларының құрылымдық, қышқылдық және каталиттік қасиеттері зерттелді. Бағаналы цирконийі құрылымының қалыптасуы монтмориллониттің бос аралық көлемі мен меншікті үстіңгі қабатының ұлғаюымен, мезопорлардың салыстырмалы ұлғаюы және қышқылдық сипаттасының өзгеруімен жарыса жүретіні көрсетілген. Бос аралықты көлеміне қарай бөлу, қышқылдық ортаның күші мен катализаторлардың изомерлеу қабылеттері арасындағы тәуелділік анықталды.

Summary

The purpose of this study was the investigation of texture, acid and catalytic characteristics of Zr-pillared-acid-activated Na montmorillonite (ZrNaHMM). The starting clay mineral was an Tagan montmorillonite in Na-form. Natural montmorillonite (NaMM) was activated by sulfuric acid and then pillared by Zr hydrocomplexes with different concentration of Zr: 2,5; 5,0 and 7,5 mmol/g. clay.

The catalysts were studied by X-ray diffraction (XRD) method, specific surface area, total volume pores and their distribution by sizes was determined using the BET method.

The total acidity of the solids was evaluated by temperature programmed desorption (TPD) of NH_3 adsorbed at 110°C.

The n-hexane hydroisomerization reaction was carried out in a tubular quartz reactor under atmospheric pressure using n-hexane as reactant in the reaction temperature range 250-400°C. Space velocities of n-hexane submission was 1,74 hour⁻¹, molar ratio of H_2 : n- C_6H_{14} = 3:5. The products were analyzed by gas chromatographically.

This work reports the preparation of Zr pillared acid activated montmorillonites with stable microporous structure and different acidities.

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

Поступила 29.01.2010 г.

УДК 661.634

Ш.У. МЫРЗАБЕКОВА, Б.К. МУСТАХИМОВ, Ш.Н. КУБЕКОВА, Ж.А. АЛЫБАЕВ

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследован процесс очистки экстракционной фосфорной кислоты методом жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов смесей трибутилфосфата, керосина и изоамилового спирта. С использованием метода симплекс-решетчатого планирования эксперимента выбрана область оптимальных составов экстрагентов, обеспечивающая высокую степень очистки H_3PO_4 при однократном контакте фаз.

Ортофосфорная кислота является основой производства не только фосфорных удобрений, в том числе и комплексных, но и целого ряда продуктов и фосфатных материалов различного назначения. При этом особую актуальность приобретает как себестоимость, так и качество фосфорной кислоты. Самым дешевым способом производства ортофосфорной кислоты на сегодняшний день является сернокислотный метод разложения фосфатного сырья, в результате которого получают так называемую экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК). Однако в процессе кислотного разложения в ЭФК переходят такие примеси, как соединения фтора, кальция, магния, алюминия, железа. Себестоимость ЭФК в 5-6 раз ниже себестоимости термической фосфорной кислоты, получаемой абсорбцией P_2O_5 , образующегося при сжигании элементного фосфора и содержащей существенно меньшее коли-

чество примесей по сравнению с ЭФК. Поэтому представляется перспективным и экономически эффективным разработку технологически и экономически обоснованных технологий очистки ЭФК от примесей и получение на основе очищенной кислоты фосфатных продуктов полифункционального действия.

Одним из возможных методов очистки ЭФК от примесей является ее извлечение из раствора с помощью органических растворителей [1-3]. При этом в органическую фазу переходит в основном фосфорная кислота, тогда как примеси остаются в водной фазе. Из органического растворителя фосфорная кислота далее вымывается водой по принципу противотока [4]. Наибольшее практическое применение в качестве экстрагентов получил три-*n*-бутилфосфат. Однако, очищенная по такому способу ЭФК все же содержит некоторое количество катионов железа и

алюминия и применяется в основном в производстве моющих средств или идет на дальнейшую очистку для получения кормовых фосфатов и технических солей.

Учеными ЮКГУ им. М. Ауэзова разработаны физико-химические и технологические основы глубокой очистки ЭФК от примесей с использованием в качестве экстрагента ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты с добавками 2-этилгексилового спирта и трибутилового эфира фосфористой кислоты [5 - 6]. Однако использование значительного количества дорогостоящих органических реагентов и снижение степени извлечения примесей с ростом концентрации ЭФК, ограничивает промышленное использование разработанной технологии.

Нами ранее в работах [7 - 8] проведены исследования процесса очистки ЭФК методом жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов три-*n*-бутилфосфата (разбавитель – керосин) и органических спиртов и выбраны оптимальные условия ведения процесса экстракции.

В данной работе представлены результаты исследований по оптимизации составов органических экстрагентов для процесса очистки ЭФК от примесей катионов кальция, алюминия и железа.

Для оптимизации составов органических реагентов для жидкостной экстракции ортофосфорной кислоты и сокращения числа экспериментов при одновременном обеспечении достоверности получаемых результатов использовали методы математического планирования эксперимента, а именно, симплекс-решетчатые планы Шеффе [9 - 10], согласно которым зависимость степени извлечения ортофосфорной кислоты от состава органического реагента можно описать приведенным полиномом общего вида:

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i x_j^2 x_k + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} b_{ijkl} x_i x_j x_k x_l$$

Поскольку в работе предполагается исследовать влияние добавок три-*n*-бутилфосфата в растворе керосина и изоамилового спирта на степень извлечения ЭФК в органическую фазу, то в качестве уравнения регрессии в данном случае был выбран приведенный полином четвертого порядка, для построения которого использовали матрицу планирования с числом опытов, равным 15:

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + b_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + b_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + b_{1233} x_1 x_2 x_3^2$$

Для исследований использовали растворы фосфорной кислоты с концентрацией H_3PO_4 10 и 40 масс. %, содержащие (масс. %): 0,4Ca⁺²; 0,1Fe⁺²; 0,1Al⁺³. В качестве функции отклика была выбрана степень извлечения H_3PO_4 в органическую фазу (Y, %). Независимыми факторами в данном случае являлись содержания три-*n*-бутилфосфата, керосина и изоамилового спирта. Время экстракции – 10 минут, соотношение объемов фаз $V_{\text{орг}}:V_{\text{вод}} = 1:2$. Матрица планирования эксперимента и полученные результаты приведены в таблице.

По полученным результатам были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии:

- для концентрации H_3PO_4 10 масс. %:

$$\begin{array}{lll} b_1 = 4,8 & b_2 = 2,9 & b_3 = 7,8 \\ b_{12} = 75,6 & b_{23} = 27,1 & b_{13} = 45,8 \\ g_{12} = 112 & g_{23} = -8,2 & g_{13} = 24,1 \\ d_{12} = 101,3 & d_{23} = -29,3 & d_{13} = 390,7 \\ b_{1123} = 242,3 & b_{1223} = 760 & b_{1233} = 645,3 \end{array}$$

- для концентрации H_3PO_4 40 масс. %:

$$\begin{array}{lll} b_1 = 53,5 & b_2 = 14,1 & b_3 = 33,7 \\ b_{12} = 159 & b_{23} = 71 & b_{13} = 81 \\ g_{12} = 93,3 & g_{23} = 61,3 & g_{13} = -26,6 \\ d_{12} = 87,5 & d_{23} = -215,7 & d_{13} = 586,6 \\ b_{1123} = 120 & b_{1223} = 405,3 & b_{1233} = 837,8 \end{array}$$

Было установлено, что для всех контрольных точек значения *t*-отношения не превышает табличного критерия Стьюдента, следовательно,

Таблица. Матрица планирования эксперимента и степень извлечения ЭФК в органическую фазу в зависимости от ее концентрации и состава экстрагентов

Номер опыта	Факторы в безразмерной системе координат			Степень извлечения H_3PO_4 в органическую фазу (%)		
	X_1	X_2	X_3	Y_{10}	Y_{40}	
1	1	1	0	0	18,6	47,6
2	0	0	1	0	10,7	13,7
3	0	0	0	1	8,3	9,4
4	$1/4$	$1/4$	$1/4$	0	23,0	58,9
5	$1/4$	0	0	$1/4$	17,5	57,5
6	0	0	$1/4$	$1/4$	10,6	26,6
7	$1/4$	$1/4$	0	0	20,2	41,2
8	$1/4$	$1/4$	$1/4$	0	19,6	44,1
9	$1/4$	0	0	$1/4$	27,7	27,7
10	$1/4$	$1/4$	0	$1/4$	22,5	26,5
11	0	0	$1/4$	$1/4$	13,1	33,1
12	0	0	$1/4$	$1/4$	11,7	25,7
13	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	31,6	69,6
14	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	30,8	63,7
15	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	27,7	66,6

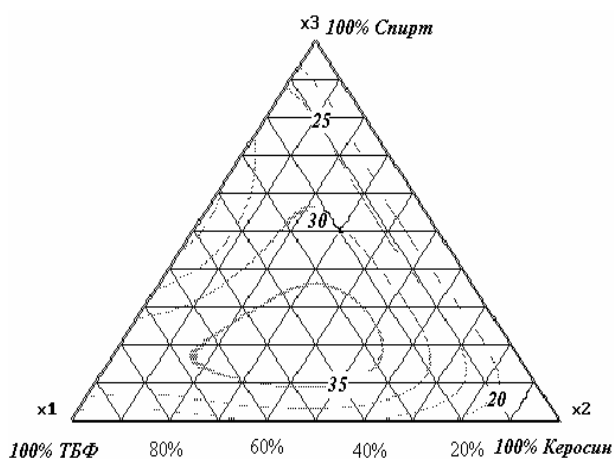


Рис. 1. Изолинии степени извлечения фосфорной кислоты из ее 10 %-ного раствора в органическую фазу в процессе жидкостной экстракции. Цифры у кривых отвечают значениям степени извлечения, %

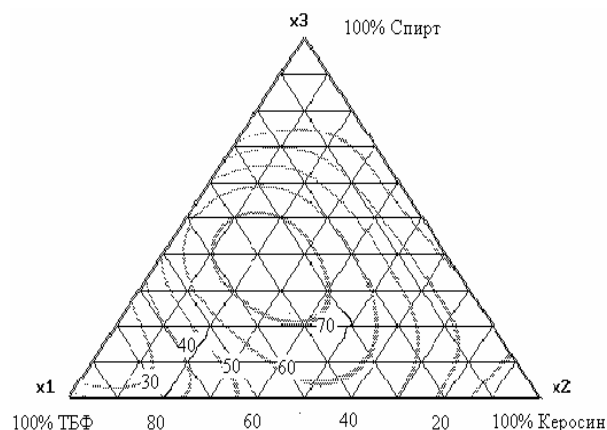


Рис. 2. Изолинии степени извлечения фосфорной кислоты из ее 40 %-ного раствора в органическую фазу в процессе жидкостной экстракции. Цифры у кривых отвечают значениям степени извлечения, %

уравнение регрессии адекватно описывает проведенный эксперимент, и зависимости степени извлечения фосфорной кислоты в органическую фазу от ее состава может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned}
 Y = & 4,8x_1 + 2,9x_2 + 7,8x_3 + 75,6x_1x_2 + 27,1x_2x_3 + \\
 & + 45,8x_1x_3 + 112x_1x_2(x_1 - x_2) - 8,2x_2x_3(x_2 - x_3) + \\
 & + 24,1x_1x_3(x_1 - x_3) + 101,3x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - \\
 & - 29,3x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 390,7x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \\
 & + 242,6x_1^2x_2x_3 + 760x_1x_2^2x_3 + 645,3x_1x_2x_3^2
 \end{aligned}$$

- для концентрации H_3PO_4 40 масс. %:

$$\begin{aligned}
 Y = & 53,5x_1 + 14,1x_2 + 33,7x_3 + 159x_1x_2 + 71x_2x_3 + \\
 & + 81x_1x_3 + 93,3x_1x_2(x_1 - x_2) + 61,3x_2x_3(x_2 - x_3) - \\
 & - 26,6x_1x_3(x_1 - x_3) + 87,5x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - \\
 & - 215,7x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 586,6x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 120x_1^2x_2x_3 + \\
 & + 405,3x_1x_2^2x_3 + 837,8x_1x_2x_3^2
 \end{aligned}$$

По данным уравнения регрессии были рассчитаны изолинии степени извлечения H_3PO_4 в органическую фазу и нанесены на соответствующие диаграммы состав – свойство (рис. 1-2).

Анализ диаграмм «состав – свойство» (рисунки 1-2) свидетельствует, что зависимость степени извлечения фосфорной кислоты в органическую фазу от состава экстрагента имеет сложный экстремальный характер и увеличивается с ростом концентрации кислоты от 10 до 40 масс. % от 35 до 70 % соответственно.

Областью оптимальных составов, обеспечивающих максимальное извлечение фосфорной кислоты в органическую фазу, для 40 %-ной H_3PO_4 является смесь реагентов, содержащая (масс. %): три-*n*-бутилфосфат – 30÷50; керосин – 10÷40; изоамиловый спирт – 20÷50. Эффекта синергизма при использовании данной смеси экстрагентов отмечено не было, хотя в целом степень извлечения H_3PO_4 в органическую фазу выше, чем в случае использования каждого из экстрагентов в отдельности.

Аналитическое определение примесей в фосфорной кислоте, рекстрагированной водой из органической фазы, показало существенное снижение их содержания, которое для катионов кальция, алюминия и железа составило соответственно (масс. %): 0,05; 0,02 и 0,01.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность качественной очистки ЭФК от катионов металлов смесью три-*n*-бутилфосфата (разбавитель керосин) и изоамилового спирта, при этом число ступеней экстракции может быть сокращено вдвое по сравнению с очисткой индивидуальными экстрагентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сабаев И.Я., Шокин И.Н., Крашенинников С.А.* Экстракция фосфорной кислоты *n*-бутиловым и изоамиловым спиртами / ЖПХ. – 1964. – Т. 37. – С. 874-880.
2. *Бектуров А.Б., Литвиненко В.И., Исабекова К.У.* Концентрирование фосфорной кислоты методом экстракции органическими растворителями // Изв.АН КазССР. Сер. хим. – 1969. - №1. – С. 1-8.
3. *Жекеев М.К., Оспанова Р.Д.* Современное состояние вопроса производства, очистки и потребления экстракционной фосфорной кислоты // Сб. трудов междунар. научно-практич. конференции «Ауэзовские чтения – 3». – Шымкент, 2002. – т. 9. – С. 10-14.
4. *Гриневич А.В., Кармышов В.Ф., Ласкорин Б.Н. и др.* Очистка ЭФК из апатитового концентрата экстракцией три-

n-бутилфосфатом/Хим. промышленность. – 1986. - № 7. – С. 405-407.

5. *Жекеев М.К., Молдабеков Ш.М., Жекеева Н.Б.* Физико-химические основы и технология получения чистых и особо чистых фосфорсодержащих веществ. – Алматы: Гылым, 2000. – 184 с.

6. *Жекеев М.К., Молдабеков Ш.М., Оспанова Р.Д.* Разработка и оптимизация процесса глубокой очистки фосфорной кислоты методом экстракции. Сообщение 1./Сб. трудов междунар. научно-практич. конференции «Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров». – Шымкент, 2002. – С. 129-138.

7. *Мырзабекова Ш.У., Мазалов И.Ф., Утемуратова Г.* Оптимизация условий процесса очистки экстракционной фосфорной кислоты органическими растворителями / Сб. трудов IV междунар. научно-практич. конференции «Естественно-гуманитарные науки и их роль в реализации программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан». – Алматы, 2009. – Ч.1. – С. 347-349.

8. *Мырзабекова Ш.У., Бондаренко И.В.* Очистка экстракционной фосфорной кислоты / Сб. материалов IV междунар. научно-техн. конференц. «Новое в охране труда и окружающей среды». – Алматы, 2000. – С. 222 – 225.

9. *Новиков Ф.С., Миңц Р.С., Малков Ю.С.* Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав - свойство // Заводская лаборатория. – 1967. – XXXIII, 7. – С. 840-847.

10. *Нахимов В.В., Чернов Н.А.* Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М., 1965. – 340 с.

Резюме

Экстракциялык фосфор кышкылын сүйыктык экстракция тәсілімен экстрагенттер ретінде үшбутилфосфат, керосин және изоамил спирті қоспаларын қолдана отырып тазалау үрдісі зерттелді. Экспериментті симплекторлы жоспарлау тәсілімен H_3PO_4 -ын бір реттік фазалар жанасуында жоғары дәрежелі тазалауды қамтамасыз ететін экстрагенттердің оңтайлы құрамдар саласы таңдап алынды.

Summary

The process of the cleaning of the extractive phosphorus acid by the method of the liquid extraction with mixtures of the threebutylphosphate, petroleum and isoamil alcohol was investigated. The area of the optimal compositions was selected by using of the method of the simplex-grating plan of the experiment. These compositions provide with the high degree of the cleaning for the one contact of the phase.

КазНТУ им. К.И. Сатпаева,
г. Алматы

Поступила 29.01.2010 г.

Е.К. ОНГАРБАЕВ

ОКИСЛЕНИЕ КАРАЖАНБАССКОЙ НЕФТИ И ЕЕ МАЗУТА С ДОБАВКОЙ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III)

Проведено окисление нефти месторождения Каражанбас и ее мазута в присутствии хлорида железа (III) для получения битумов. Показано, что добавка катализатора позволяет получить битумы с высокой температурой размягчения, низкой температурой хрупкости и проводить процесс окисления при низких температурах за короткое время.

Эксплуатационные свойства битумов определяются природой используемого сырья и технологии. Одним из путей совершенствования процесса получения битумов является применение катализаторов окисления.

В данной работе исследовалось влияние хлорида железа (III) на процесс получения битумов окислением каражанбасской нефти и ее мазута. При этом была сделана попытка оценить потенциальные возможности сырья для получения битумов с большими интервалами пластичности. Это возможно с использованием катализатора окисления, в качестве которого на основе литературных данных [1-3] было выбрано шестиводное хлорное железо.

В реакторе с электрическим подогревом каражанбасская нефть или ее мазут подвергается

окислению воздухом в присутствии хлорида железа (III) при температурах 190-250 °С до 20 часов. Расход воздуха поддерживался на уровне 1 л/мин. на 1 кг сырья.

Физико-механические характеристики сырья и продуктов были определены по методикам в соответствии с ГОСТ.

На рисунке 1 показана зависимость температуры размягчения продуктов окисления нефти от времени процесса для различных концентраций хлорида железа (III). При содержании катализатора, равном 0,2 мас. %, эта зависимость имеет практически линейный характер. При повышении количества катализатора выше 0,5 мас. % уже через 3-4 часа достигаются максимальные значения температуры размягчения продуктов окисления.

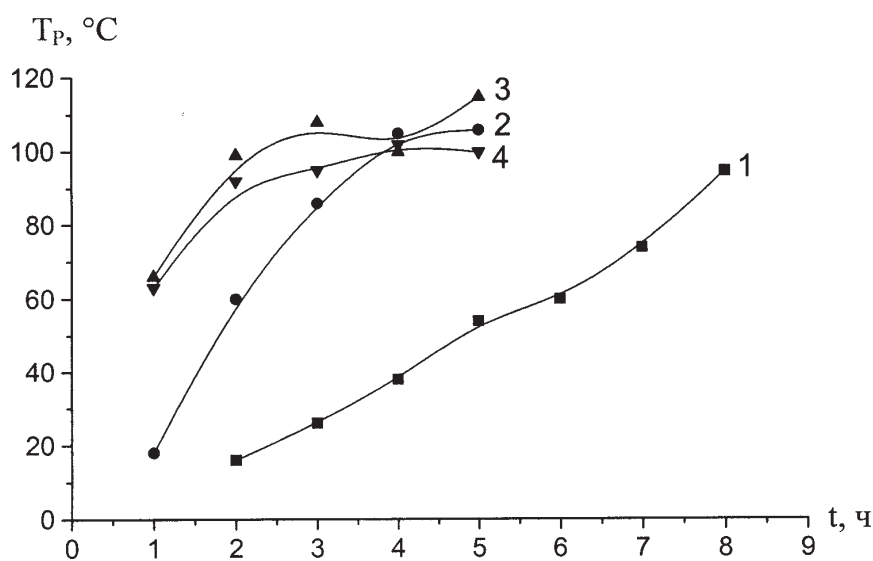


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти при 230 °С от времени.

Концентрация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0

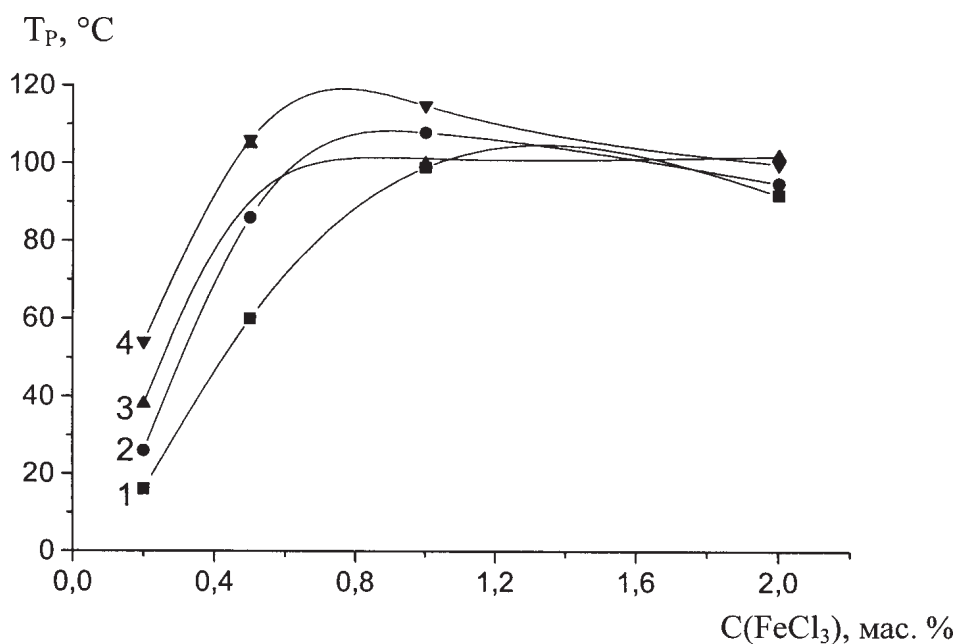


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти при 230 °С от концентрации хлорида железа (III). Время окисления: 1 – 2 ч; 2 – 3 ч; 3 – 4 ч; 4 – 5 ч

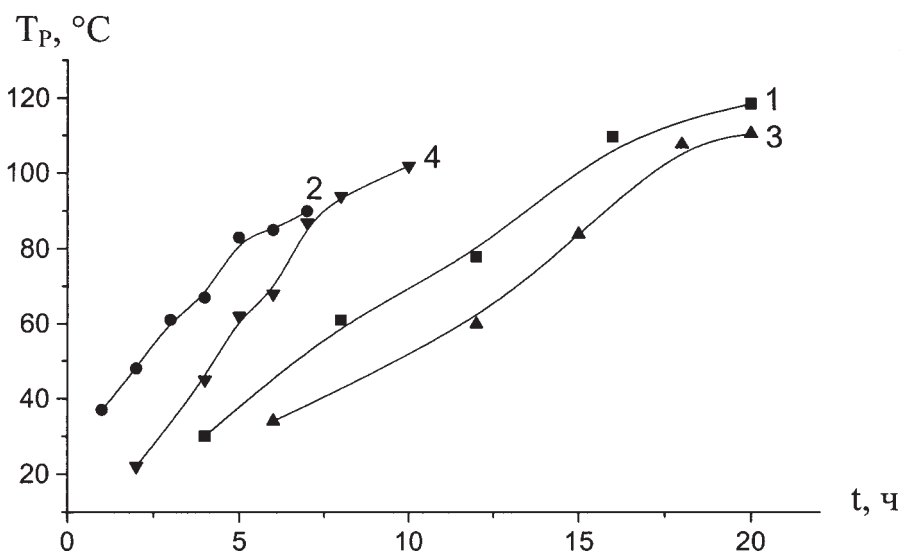


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти и ее мазута от времени. 1 – нефть, 230 °С; 2 – нефть с 1 мас. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 190 °С; 3 – мазут, 230 °С; 4 – мазут с 1 мас. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 190 °С

При получении окисленных битумов практический интерес представляет определение необходимого минимального количества применяемого катализатора. Данные, приведенные на рисунке 2, свидетельствуют о том, что наиболее оптимальной является концентрация катализатора в пределах 0,5-1 мас. %. Дальнейшее увеличение его количества приводит к снижению термостойкости продуктов.

На рисунке 3 приведены зависимости температуры размягчения продуктов окисления нефти и ее мазута от времени. Видно, что по сравнению с мазутом окисление нефти протекает более интенсивно при одинаковых температурах процесса. Добавка хлорида железа (III) позволила получать продукты с высокой температурой размягчения в течение 7-8 часов, тогда как при окислении нефти и мазута без катализатора та-

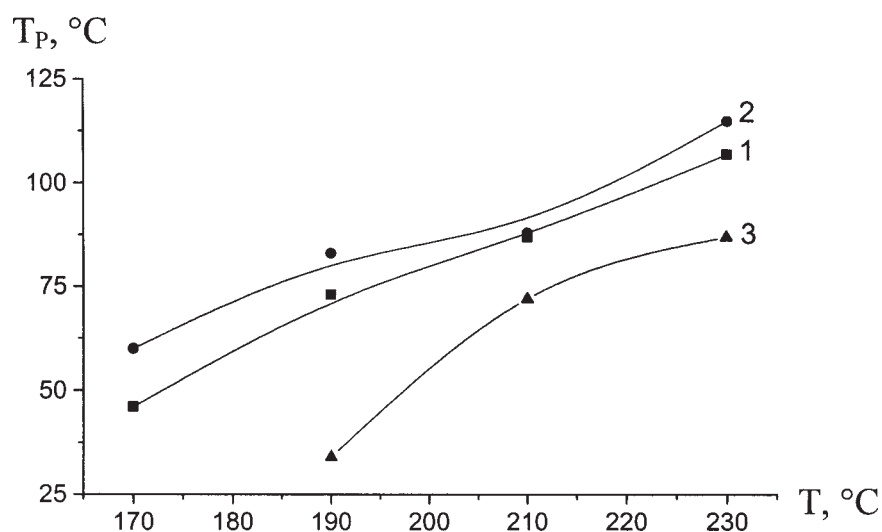


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения продуктов окисления каражанбасской нефти и ее мазута от температуры процесса. 1 – нефть, 4 ч; 2 – нефть, 5 ч; 3 – мазут, 5 ч. Концентрация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 1 мас. %

Таблица 3. Характеристики продуктов окисления каражанбасской нефти при различных температурах в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Температура окисления, °C	190	210	230				250
			8	5	5	5	
Время окисления, ч	7	5	8	5	5	5	4
Концентрация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %	1,0	1,0	0,2	0,5	1,0	2,0	1,0
Глубина проникания иглы при 25 °C, 0,1 мм	79	61	15	26		46	24
Температура размягчения, °C	90	88	95	106	109	100	120
Температура хрупкости, °C	-40	-41	-21	-30	-22	-27	-38
Интервал пластичности, °C	130	129	116	136	131	127	158

Таблица 4. Характеристики продуктов окисления мазута каражанбасской нефти при различных температурах в присутствии 1 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Температура окисления, °C	190	210		230		250	
		4	8	12	8	4	15
Время окисления, ч	10	4	8	12	8	4	15
Глубина проникания иглы при 25 °C, 0,1 мм	18	-	11	18	12	13	3,2
Температура размягчения, °C	102	60	107	103	112	110	118
Температура хрупкости, °C	-21	-37	-21	-14	-19	-25	-13
Интервал пластичности, °C	123	97	128	117	131	135	131

кие же значения температуры размягчения достигаются в течение 14-16 часов.

Аналогичная тенденция видна также из рисунка 4, где показаны зависимости температуры размягчения продуктов окисления нефти и мазута от температуры процесса. Из этих рисунков можно сделать заключение о том, что наиболее подходящим сырьем является нефть.

Физико-механические характеристики продуктов окисления каражанбасской нефти и ее мазута без добавки и с добавкой хлорида железа (III) суммированы в таблицах 3 и 4, соответственно.

Как видно из данных таблиц 3 и 4, использование $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора снижает температуру и продолжительность процес-

са, приводит к существенному снижению температуры хрупкости и повышению температуры размягчения получаемых битумов. Продукты окисления по эксплуатационным параметрам соответствуют марке дорожных битумов БНД 60/90 и строительных битумов БН 90/10.

Были сняты ПМР-спектры образцов нефти, мазута и продуктов их окисления. По спектрам в области 0-2 м.д. резонируют протоны метильных и метленовых групп ароматических структур. В области 2-3 м.д. наблюдаются сигналы от протонов с CH_3 , CH_2 и CH -группах заместителей при ароматическом кольце. В области 6,5-9,0 м.д. резонируют протоны ароматических структур. На спектрах ПМР наряду с сигналами от различных типов протонов фиксируется интегральная кривая, по которой можно определить содержание протонов в ароматических структурах от общего содержания протонов в анализируемом образце. По отношению интенсивности метильных и метиленовых групп алифатических структур можно судить о составе предельных углеводородов.

Данные ПМР свидетельствуют, что в мазуте содержание ароматических протонов (6,3 %) почти такое же, как в нефти (6,2 %). Отношение $I_{\text{CH}_2}/I_{\text{CH}_3}$ изменяется от 2,0 в нефти до 2,2 в мазуте. Таким образом, при переходе от нефти к мазуту изменения в спектре происходят за счет испарения легколетучих как предельных, так и ароматических углеводородов, что подтверждается спектрами ПМР отгона (при окислении), в которых наблюдаются сигналы, соответствующие этим классам соединений. В спектрах ПМР

продуктов окисления содержание ароматических протонов увеличивается с 6,0 до 9,0 %, а отношения $I_{\text{CH}_2}/I_{\text{CH}_3}$ увеличиваются до 2,5-2,7 % в зависимости от условий их получения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о потенциальных возможностях каталитического окисления нефтяного сырья месторождения Каражанбас для получения битумов с широким диапазоном интервала пластичности. Оптимальные режимы процесса окисления: количество хлорида железа (III) 1 мас. %, температура 190-210 °С, время 5-7 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1989. – 149 с.
2. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. – М.: Химия, 1983. – 192 с.
3. Розенталь Д.А. Нефтяные окисленные битумы. – Л.: Изд-во ЛТИ, 1973. – 47 с.

Резюме

Битумдар алу үшін Қаражанбас мұнайы мен оның мазутын темір (III) хлориді қатысында тотықтыру жүргізілді. Катализатор қосу жұмсару температурасы жоғары, морттылық температурасы төмен битумдар алуға және тотығу процесін төмен температурада аз уақытта жүзеге асыруға мүмкіндік береді.

Summary

Oxidation of the Karazhanbas crude oil and its black oil with addition of ferrous chloride for bitumen production is carried out. The addition of catalyst allows to produce bitumen with high softening temperature, low fragility temperature and carrying out of the oxidation process at low temperature for short time.

РГП «Институт проблем горения»

г. Алматы

Поступила 02.02.10 г.

А.Т. ЗАМАНБЕКОВА

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЭГ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕДНОПАЛЛАДИЕВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВОГО СПИРТА

Изучено влияние соотношения металлов в 1% (Pd+Cu)-ПЭГ/ZnO каталитических системах на гидрирование 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3. Показано, что при добавлении палладия в медный катализатор, модифицированных ПЭГ, увеличивается как активность, так и избирательность по олефиновому спирту. Оптимальным является 1%Pd-ПЭГ/ZnO, на котором при высокой скорости реакции селективность по 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-олу-3 достигает 83,3%. Стабильность катализатора (TON) составляет 12000 циклов на 1 атом палладия.

Создание новых катализаторов на основе наночастиц металлов, обладающих высокой активностью и селективностью, является приоритетным направлением развития современных каталитических технологий. Использование полимеров в качестве компонентов таких каталитических систем дает возможность комбинировать преимущества как гомогенных (высокая активность и селективность), так и гетерогенных (простота отделения от реакционной среды и возможность регенерации) катализаторов [1].

Гидрогенизация широко используется в производстве лекарственных препаратов и биологически активных веществ. Наиболее часто применяемые каталитические системы включают в себя металлы платиновой группы, а также никелевые, меднохромовые и никельхромовые катализаторы, полученные методом осаждения [2]. Большинство процессов тонкого органического синтеза осуществляется при повышенных давлениях и температурах. В связи с этим большое внимание уделяется разработке новых полимермодифицированных каталитических систем, обладающих высокой селективностью, стабильностью и активностью в мягких условиях.

В настоящей работе были приготовлены и протестированы в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов новые металлокомплексные катализаторы, закрепленные на модифицированных полимерах неорганических носителях.

Экспериментальная часть

Для приготовления палладийсодержащих катализаторов в водную суспензию носителя

(1 г оксида цинка в 5 мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании прикапыванием добавляли водный раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ) и интенсивно перемешивали в течение 2 часов. Затем добавляли 5 мл водного раствора H_2PdCl_4 , содержащего 0,0101 г Pd, и перемешивали в течение 3 часов до полного связывания хлорида палладия. Полученную систему выдерживали в маточном растворе в течение не менее 10 часов, после чего осадок промывали водой и сушили на воздухе. Аналогично готовились медьсодержащие системы.

Биметаллические (Pd+Cu) катализаторы готовились по вышеуказанной методике в водной среде. Оксид цинка обрабатывался водным раствором ПЭГ, прикапыванием добавлялся водный раствор первого металла, затем через 3 часа прикапывался водный раствор второго металла.

В процессе приготовления варьировалось содержание металлов в биметаллической системе (Pd+Cu) от 1:1 до 3:1 и количество полимера.

Гидрирование ацетиленовых спиртов проводили по методике, предложенной в работе [3-4], водородом из баллона на установке для жидкофазного гидрирования при атмосферном давлении водорода. Навеску катализатора (0,05 г) помещали в реактор «утку», вносили 20 мл растворителя (этанол), промывали систему водородом (1 л), затем катализатор при встряхивании насыщали водородом в течение получаса и вводили гидрируемое вещество – ацетиленовый спирт C_{20} . Количество ацетиленового спирта составляло 0,75 мл из расчета на поглощение 100 мл водорода. Скорость реакции определяли волюметрическим методом по поглощению водорода.

Таблица 1. Результаты гидрирования 3, 7, 11, 15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 в этаноле на 1% палладий-медных ПЭГ-модифицированных катализаторах на ZnO
Условия опыта: масса кат: 0,05г; T=40°C; P=1 атм; объем растворителя – 20 мл

№	Катализатор	Скорость реакции, $W \cdot 10^{-4}$ моль/л.с	S_{C-C}	TON
1	Cu-ПЭГ/ZnO	0,1	48,2	-
2	Pd+Cu (1:3) -ПЭГ/ZnO	0,4	70,9	-
3	Pd+Cu (1:1) -ПЭГ/ZnO	0,6	74,0	800
4	Pd+Cu (3:1) -ПЭГ/ZnO	2,3	81,0	7800
5	Pd-ПЭГ/ZnO	15,7	83,3	12000

Результаты и их обсуждение

Синтезированные на основе палладия и меди полимерстабилизированные каталитические системы исследовались в реакциях селективного гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (ацетиленовый спирт C_{20}) в мягких условиях.

Ранее [5-7] было показано, что полимермодифицированный медный катализатор, нанесенный на неорганический носитель в селективном гидрировании ацетиленового спирта 11-гексадецин-1-ола, проявил стопроцентную селективность. Однако процесс приготовления такого катализатора (10%Cu-ПВП/ Al_2O_3) многостадийный, включающий высокотемпературные стадии прокаливания и восстановления.

Нами разработаны 1% медные и палладий-медные катализаторы с различным соотношением активной фазы, приготовленные последовательной адсорбцией полимера, а затем металла на неорганические носители. Полученные системы протестированы в реакции гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 (табл. 1).

Результаты гидрирования ацетиленового спирта C_{20} на исследуемых катализаторах показали, что наименее активным является монометаллический медный катализатор. Модифицирование его палладием приводит к повышению эффективности процесса – с увеличением содержания количества палладия в биметаллических системах скорость реакции возрастает в 23 раза, а селективность по олефиновому спирту – в 1,7 раза. Наиболее активным среди разработанных катализаторов оказался 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализатор, селективность которого достигает 83,3%. Стабильность катализаторов увеличивается в аналогичной последовательности. При многократном использовании 1%Pd-ПЭГ/ZnO скорость реакции остается постоянно высокой при гидрировании

16 порций субстрата (рис. 1, кривая 1). Последующие вводимые в реактор порции ацетиленового спирта восстанавливаются с более низкими скоростями. На палладиевом катализаторе, приготовленном без полимера, высокая активность сохраняется только при гидрировании 9 порций ацетиленового спирта (рис. 1, кривая 2), а затем резко снижается. Количество каталитических циклов на 1 атом палладия (turnover number – TON) на Pd-ПЭГ/ZnO возросло в 3 раза по сравнению с Pd/ZnO. Из-за малой скорости гидрирования на 1%Cu-ПЭГ/ZnO и 1%(Pd+Cu) (1:3) - ПЭГ/ZnO катализаторах стабильность не изучалась.

Таким образом, разработан одностадийный способ получения медных и палладий-медных систем при комнатной температуре. Исследование катализаторов в процессе селективного гидрирования 3,7,11,15-тетраметилгексадецин-1-ола-3 в мягких условиях (T=313K; P=0,1МПа) показало, что оптимальным является 1%Pd-ПЭГ/ZnO, селективность которого по олефиновому спирту

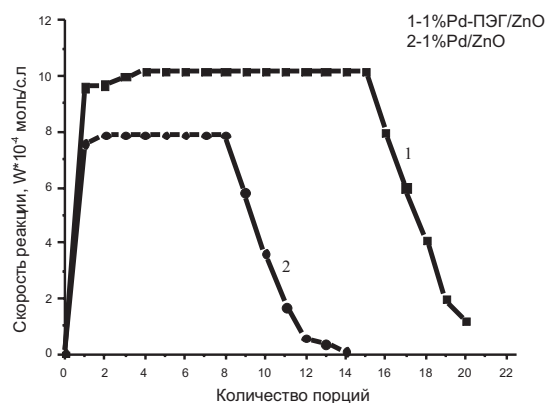


Рис. 1. Гидрирование последовательных порций C_{20} на 1% Pd-ПЭГ/ZnO и 1% Pd/ZnO катализаторах

Условия опыта: масса катализатора – 0,05г, $T_{\text{он}}^0 = 40^\circ\text{C}$, P=1 атм, растворитель – C_2H_5OH

достигает 83,3% при скорости реакции $15,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с. Также высока и стабильность этого катализатора – количество каталитических актов на один атом металла (TON)=12000, что обусловлено стабилизирующей ролью полимера.

Автор выражает благодарность

АО «Фонд науки» за финансовую поддержку (грант по итогам конкурса «Шарықтау»)

ЛИТЕРАТУРА

1. Sulman E.M., Matveeva V.G., Usanov A.E., Kosivtsov Y., Demidenko G.N., Bronstein L.M., Chernyshov D.M., Valetsky P.M. Dehydrolinalool hydrogenation with novel mono- and bimetallic colloidal catalysts prepared in blok copolymers micelles // 9th Int. Symp. SHHC-9: Book of Abstracts. – Southampton, 1998. - P. 133.

2. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Разработка и использование в промышленности новых катализаторов гидрирования // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, №1. – С. 86-98.

3. Сокольский Д.В., Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Салтыбаева С.С. О каталитической активности поливинилпиридиновых комплексов палладия. // Доклады АН СССР. -1985. - Т.283, №3.- С. 256 -259.

4. Sokolskii D.V., Zharmagambetova A.K., Mukhamedzhanova S.G., Bekturov E.A. and Kudaibergenov S.E. Poly(vinylpyridine) complexes of palladium as hydrogenation catalysts. Effect of polymeric ligand structure // React. Kinet. Catal. Lett. -1987. -Vol. 33, №2. -P. 387-392.

5. Картоножкина О.И., Пак А.М., Жармагамбетова А.М., Жаксибаев М.Ж., Заманбекова А.Т. Медные полимерсодержащие катализаторы стереоселективного гидрирования ацетиленовых соединений // Известия НАН РК, серия химическая. – 2005. - №5. – С.12-17.

6. Жармагамбетова А.М., Картоножкина О.И., Жаксибаев М.Ж., Пак А.М., Заманбекова А.Т. Стереоселективное гидрирование 9-трикозина на меднокомплексных катализаторах, закрепленных лигандами на носителе // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2006. - №1 (14). – С. 18-22.

7. Пак А.М., Жаксибаев М.Ж., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.М., Заманбекова А.Т. Стереоселективное гидрирование 9-гексадецин-1-ола на меднокомплексных катализаторах // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2006. - №1 (14). – С. 45-50.

Резюме

1% (Pd+Cu)-ПЭГ/ZnO катализатордағы металдардың катынасының 3,7,11,15-төртметилгексадецин-1-ол-3-тің селективті гидрлеуіне әсері қарастырылған. Мыскомплексі жүйеге палладийді қосқанда оның белсенділігі және олефинді спирт бойынша селективтілігі жоғарылайтындығы көрсетілген. Оңтайлы болып 1%Pd-ПЭГ/ZnO саналады. Олефинді спирттің шығымы реакцияның жоғары жылдамдық кезінде 83,3% құрайды. Бұл катализатордың тұрақтылығы (TON)=12000.

Summary

The influence of the ratio of metals in 1% (Pd + Cu) - PEG/ZnO catalytic systems on hydrogenation of 3,7,11,15-tetramethylhexadecyne-1-ol-3 has been studied. It is shown that the addition of palladium in copper catalyst modified with PEG led to the increase of both the activity and selectivity on olefin alcohol. The best catalysts among the developed systems is 1% Pd-PEG/ZnO, which at a high rate of reaction showed 83,3% selectivity on 3,7,11,15- of 3,7,11,15-tetramethylhexadecene-1-ol-3. The stability of the catalyst (TON) is 12000 cycles per 1 Pd atom.

*АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»
г.Алматы*

Поступила 10.01.10 г.

МАЗМҰНЫ

<i>Волкова Л.Д., Ким О.К., Закарина Н.А., Сембаев Д.Х.</i> Монтмориллониттегі анатаз дисперстілігінің күкіртсутектің фотокаталитикалық ыдырауына әсері.....	3
<i>Жүнісбекова Н.М., Бердіқұлова К.Ә., Жұмаділов Т.К., Бектұров Е.Ә.</i> Этил спирт ортасындағы полимерлік тасығыш поли-2-метил-5-винилпиридинде «b» Fe (II)- феофитиннің комплекстүзімі.....	9
<i>Жүнісбекова Н.М.</i> Органикалық еріткіштердің ортасында «b» Co (II)- және Fe (III)- металдыфеофитин комплекстерін поли-4-винилпиридиннің полимерлік матрицаларына иммобилизациялау.....	14
<i>Төлепов М.И.</i> Көмірдің пара-толуол сульфонды қышқылмен каталитикалық полимерсізденуі.....	18
<i>Мұхтар А.А., Мақашев А.С., Қасенов Б.Қ., Қалдыбаева А.Қ.</i> Cu-Ni-Zn ферриттерінің магниттік қасиеттерінің құрамға тәуелділігі.....	23
<i>Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.</i> Фенолдардың арилпропаргил эфирлері негізіндегі бинарлы қосылыстар әрекетінің динамикасы.....	26
<i>Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.</i> Кеңірдектенген беттегі мезогенді бинарлы қосылыстың іс-әрекеті.....	33
<i>Рүстембеков К.Т.</i> Магний-кадмий жаңа селенатының синтезі мен қасиеттері.....	39
<i>Жұмағалиев С.Ж.</i> Электронды ионданудың әсерінен адамантаның 1-,2-моно-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,4- және 2,5 қос-орынбасқан туындыларын фрагменттеу.....	43
<i>Оңғарбаев Е.К.</i> Қаражанбас мұнайын катализаторлар мен күкірт қосып тотықтыру.....	52
<i>Литвиненко Г.С., Бісқақова Т.Қ.</i> Циклді этинилкарбинолдардың конформациялық анализі.....	57
<i>Артыкова Д.М.-К., Мұсабеков Қ.Б.</i> Қосқұдық каолиниті гидросуспензиясының құрылымдық-реологиялық қасиеттеріне желатиннің әсері.....	63
<i>Приходько Н.Г.</i> Фуллерендерді қосымша өнімдерден тазартудың физикалық-химиялық әдістерін зерттеу.....	65
<i>Закарина Н.А., Мәлімбаева М.М., Шаповалов А.А., Григорьева В.П.</i> Бағаналы Zr-монтмориллонитті Pd-катализаторындағы n-гексанның изомеризациясы.....	71
<i>Мырзабекова Ш.У., Мұстахимов Б.Қ., Кубекова Ш.Н., Алыбаев Ж.А.</i> Экстракциялық фосфор қышқылын тазалау үшін органикалық экстрагенттер құрамдарын онтайландыру.....	76
<i>Оңғарбаев Е.К.</i> Қаражанбас мұнайы мен оның мазутына темір (III) хлоридін қосып тотықтыру.....	80
<i>Заманбекова А.Т.</i> Ацетиленді спиртті гидрлеуге арналған ПЭГ-модифицирленген мыспалладийлі жүйелерді дайындау және зерттеу.....	84

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Волкова Л.Д., Ким О.К., Закарина Н.А., Сембаев Д.Х.</i> Фотокаталитическое разложение сероводорода на таганском монтмориллоните, модифицированном TiO_2 (анатаз) различной дисперсности.....	3
<i>Жунусбекова Н.М., Бердыкулова К.А., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А.</i> Комплексообразование Fe (III)-феофитина «b» на полимерном носителе поли-2-метил-5-винилпиридина в среде этилового спирта.....	9
<i>Жунусбекова Н.М.</i> Иммобилизация Co (II)- и Fe (III)-металлокомплексов феофитина «b» на полимерных матрицах поли-4-винилпиридина в среде органических растворителей.....	14
<i>Тулепов М.И.</i> Изменение дисперсного состава, пористой структуры и образование новых поверхностей углей месторождения Киякты.....	18
<i>Мухтар А.А., Макашев А.С., Касенов Б.К., Калдыбаева А.К.</i> Зависимость магнитных свойств ферритов Cu-Ni-Zn от состава.....	23
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.</i> Динамика поведения бинарной смеси на основе арилпропаргильных эфиров фенолов.....	26
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.</i> Поведение мезогенной бинарной смеси на гофрированной поверхности.....	33
<i>Рустембеков К.Т.</i> Синтез и свойства нового селената магния-кадмия.....	39
<i>Жумагалиев С.Ж.</i> Фрагментация 1-, 2-моно-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,4- и 2,5 - дизамещенных производных адамантана под действием электронной ионизации.....	43
<i>Онгарбаев Е.К.</i> Окисление каражанбасской нефти с добавкой катализаторов и серы.....	52
<i>Литвиненко Г.С., Исакова Т.К.</i> Конформационный анализ циклических этинилкарбинолов.....	57
<i>Артыкова Д.М.-К., Мусабеков К.Б.</i> Влияние желатина на структурно-реологические свойства гидросуспензии коску-дыкского каолинита.....	63
<i>Приходько Н.Г.</i> Исследование физико-химических методов очистки фуллеренов от сопутствующих продуктов.....	65
<i>Закарина Н.А., Малимбаева М.М., Шаповалов А.А., Григорьева В.П.</i> Изомеризация n-гексана на Pd-катализаторах, нанесенных на столбчатый Zr-монтмориллонит.....	71
<i>Мырзабекова Ш.У., Мустахимов Б.К., Кубекова Ш.Н., Алыбаев Ж.А.</i> Оптимизация составов органических экстрагентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты.....	76
<i>Онгарбаев Е.К.</i> Окисление каражанбасской нефти и ее мазута с добавкой хлорида железа (III).....	80
<i>Заманбекова А.Т.</i> Разработка и исследование пэг-модифицированных меднопалладиевых систем для гидрирования ацетиленового спирта.....	84

CONTENT

<i>Volkova L.D., Kim O.K., Zakarina N.A., Sembayev D.H.</i> Photocatalytic decomposition of hydrogen sulfide on tagan montmorillonite modified by TiO ₂ (anatase) of different dispersity.....	3
<i>Zhunusbekova N.M., Berdykulova K.A., Jumadilov T.K., Bekturov E.A.</i> Complexformation of Fe (III)-phaeophytin «b» on polymer carrier based on poly-2-methyl-5-vinylpyridine in the ethanol medium.....	9
<i>Zhunusbekova N.M.</i> Immobilization of Co (II)- and Fe (III)- phaeophytin “b” metalcomplexes on polymeric matrixes based on poly-4-vinylpyridine in the organic solvents medium.....	14
<i>Tulepov M.I.</i> Change of disperse composition and porous structure and new surface formation of the kyakty deposit's coals.....	18
<i>Mukhtar A.A., Makashev A.S., Kasenov B.K., Kaldybaeva A.K.</i> Dependence of magnetic properties of ferrite Cu-Ni-Zn on composition.....	23
<i>Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V.</i> Dynamics of the behaviour of the binary mixon the basis of the aryl propargyl ethers of phenols.....	26
<i>Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V.</i> The behaviour of the mezogen binary mixture at the corrugated surface.....	33
<i>Rustembekov K.T.</i> Synthesis and properties of new selenate of magnesium-cadmium.....	39
<i>Zhumagaliyev S.Zh.</i> Fragmentation of 1,2-mono, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,4- and 2,5- disubstituted derivatives of adamantan under the influence of electronic ionization.....	43
<i>Ongarbayev Ye.</i> Oxidation of the karazhanbas crude oil with addition of catalysts and sulfur.....	52
<i>Litvinenko G.S., Iskakova T.K.</i> The conformational analysis of cyclic ethynylcarbinols.....	57
<i>Artykova D.M-K., Musabekov K.B.</i> Influence of gelatin on structural-reological properties of hydrosuspension koskudyk kaolinite.....	63
<i>Prikhodko N.G.</i> Studies on physico-chemical methods of purification of fullerenes from byproducts.....	65
<i>Zakarina N.A., Malimbayeva M.M., Shapovalov A.A., Grigoryeva V.P.</i> Hydroisomerization of n-hexane on Pd-catalysts, supported on Zr-pillared montmorillonite.....	71
<i>Mirzabekova Sh., Mustahimov B.K., Kubekova Sh.N., Alibaev G.A.</i> The optimization of the compositions of the organic extragents for the cleaning of the extractive phosphorus acid.....	76
<i>Ongarbayev Ye.</i> Oxidation of the karazhanbas crude oil and its black oil with addition of ferrous chloride.....	80
<i>Zamanbekova A.</i> Development and investigation of PEG-modified copper palladium systems for hydrogenation of acetylenic alcohol.....	84

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

В журнале публикуются научные статьи и заметки о результатах оригинальных фундаментальных и прикладных научных исследований в области химии и сопредельных областях науки и техники. Журналы публикуют сообщения и статьи ученых, несущих ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны быть оформлены в полном соответствии с настоящими правилами, тщательно отредактированы и удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области химии, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается направлением и разрешением (экспертное заключение) на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование, и рецензией доктора наук.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 10 машинописных страниц (статьи обзорного характера – до 20 стр.), включая таблицы, рисунки, аннотацию в начале статьи перед основным текстом (аннотация до 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт), список литературы. Материал статьи должен быть напечатан в редакторе Word, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более 10. В начале статьи вверху слева следует указать индекс УДК. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; затем посередине строчными буквами в круглых скобках – название организации(ий), в которой выполнена работа, и город. Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на новом CD-диске.

3. Материал должен быть написан с соблюдением общепринятых сокращений, обозначений и размерностей, а все принятые авторами обозначения должны быть объяснены в тексте. Повторение одних и тех же данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо. Текст статьи должен быть кратким. Во избежание ошибок при наборе формулы и обозначения вписываются четко, при написании следует делать ясное различие между строчными (малыми) и прописными (большими буквами), например V и v, S и s, U и u, K и k. Следует избегать громоздких обозначений в формулах и символах. Пронумерованные формулы записываются с красной строки, номер формулы ставится с правого края. Греческие буквы обводятся красным карандашом. Индексы и степени должны быть написаны строго ниже и строго выше символов, к которым они относятся. При описании методики исследования следует ограничиваться ее оригинальной частью.

4. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить аннотацию (не менее 1/3 стр.), название статьи и фамилии авторов на трех языках (казахский, русский и английский) на отдельной странице и сведения об авторах (Ф.И.О., ученая степень, ученое звание, адрес, место работы, телефон, факс, e-mail) также на отдельной странице.

5. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы (12 пт) оформляется следующим образом:

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

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

Цитируемая литература приводится в конце статьи, в литературе приводятся только источники, непосредственно связанные с данной статьей. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

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

7. Оттиски статей не выдаются, гонорар авторам не выплачивается.

Статьи принимаются по адресу:
050010, г.Алматы, ул. Д.Кунаева 142,
Институт органического катализа и
электрохимии им.Д.В.Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80
E-mail: almasenova@mail.ru

Редакторы: *Ж.А. Оспанова, Ж.М. Нургожина*
Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 03.02.2010 г.
Формат 60x88^{1/8}. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
5,6 п. л. Тираж 300. Заказ 1.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 293-95-07, 272-13-19, 272-13-19