

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 2(58)/2010
Серия **ХИМИЯ**

Сәуір–мамыр–маусым
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Апрель–май–июнь
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП **Карагандинский государственный университет
имени Е.А.Букетова**

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

Зам. главного редактора М.Ж.Буркеев, д-р хим. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов,	редактор д-р хим. наук;
С.М.Адекенов,	д-р хим. наук;
Н.У.Алиев,	д-р хим. наук;
К.А.Аяпбергенов,	д-р хим. наук;
С.А.Безносюк,	д-р физ.-мат. наук;
А.М.Газалиев,	д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов,	д-р хим. наук;
А.Д.Кагарлицкий,	д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов,	д-р хим. наук;
В.П.Малышев,	д-р техн. наук;
А.П.Прокофьев,	д-р хим. наук;
Л.К.Салькеева,	д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин,	д-р хим. наук;
А.К.Ташенов,	д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев,	д-р хим. наук;
А.Б.Татеева,	ответственный секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Редактор *И.Д.Рожнова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

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

Басуға 22.06.2010 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 21,25 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 416.

Подписано в печать 22.06.2010 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 21,25 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 416.

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

© Карагандинский государственный университет, 2010

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

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Важев В.В., Кухарева А.Ю., Цебрук А.В.</i> ИҚ-спектрлері бойынша спирттердің қайнау температураларының сараптамасы және компьютерлік болжамы.....	5
<i>Важев В.В., Важева Н.В., Шерметова С.Х.</i> Масс-спектрлер бойынша егеуқұйрықтар үшін органикалық қосылыстардың канцерогендік белсенділігін болжау	11
<i>Шамбилова Г.К.</i> Деформацияланудың олигомерлердің катаю реакциясының жылдамдығына әсері — изотермиялық емес эффектілер.....	17
<i>Шамбилова Г.К.</i> Олигомерлердің катаю кезінде жүретін физикалық процестер.....	21
<i>Едрисов А.Т., Сельдюгаев О.Б.</i> Допирленген полиэтиленнің радиациялы белсендірілген электрөткізгіштігі	25
<i>Мұстафин Е.С.</i> Жер-сілтілі металл арсенаттарының энтропиясын және жылу сыйымдылығының есептеулері және эксперименталды анықтамалары	28
<i>Мұстафин Е.С.</i> $As_2O_5 - MgO$ жүйедегі $As_2O_5 - Mg(AsO_3)_2$, $Mg(AsO_3)_2 - Mg_2As_2O_7$ қылысындағы $P-x$ тепе-теңдікті анықтау.....	32

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Дүйсекеева А.Т., Рүстембеков К.Т.</i> Кейбір $s-d$ -элементтер теллуридтерінің синтезі және рентгенографиясы	37
<i>Рүстембеков К.Т.</i> Кейбір $s-d$ -элементтер теллуридтерінің синтезі және и термохимиясы.....	42
<i>Рүстембеков К.Т., Дүйсекеева А.Т.</i> Кейбір $s-d$ -элементтер теллуридтерінің құрылымы және квантты-химиялық есептеулері.....	47
<i>Мерхатулы Н., Жөкіжанова С.К., Жақсыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Әдекенов С.М.</i> Эстафиатин гваянолид негізінде бағытталған синтездер.....	52
<i>Мерхатулы Н., Жөкіжанова С.К., Жақсыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Әдекенов С.М.</i> α -Сантонин эвдесманолідке аминдердің нуклеофилді қосылу реакциялары. Азотқұрамды туындылардың синтезі.....	56
<i>Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К.</i> Семикарбазид гидрохлориді және стеарин қышқыл қорытпаларымен күмісті (I) экстракциялау.....	61

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Важев В.В., Кухарева А.Ю., Цебрук А.В.</i> Компьютерное прогнозирование и экспертиза значений температуры кипения спиртов по ИК-спектрам	5
<i>Важев В.В., Важева Н.В., Шерметова С.Х.</i> Прогнозирование канцерогенной активности органических соединений для крыс по масс-спектрам	11
<i>Шамбилова Г.К.</i> Влияние деформирования на скорость отверждения олигомеров — неизотермические эффекты	17
<i>Shambilova G.K.</i> Physical processes accompanied oligomer curing	21
<i>Едрисов А.Т., Сельдюгаев О.Б.</i> Радиационно-стимулированная электропроводность допированного полиэтилена.....	25
<i>Мустафин Е.С.</i> Экспериментальные и расчетные определения теплоемкости и энтропии арсенатов щелочноземельных металлов	28
<i>Мустафин Е.С.</i> Исследование $P-x$ равновесий разрезов $As_2O_5 - Mg(AsO_3)_2$, $Mg(AsO_3)_2 - Mg_2As_2O_7$ в системе $As_2O_5 - MgO$	32

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Дюсекеева А.Т., Рүстембеков К.Т.</i> Синтез и рентгенография теллуридов некоторых $s-d$ -элементов	37
<i>Рүстембеков К.Т.</i> Синтез и термохимия теллуридов некоторых $s-d$ -элементов	42
<i>Рүстембеков К.Т., Дюсекеева А.Т.</i> Квантово-химические расчеты и строение теллуридов некоторых $s-d$ -элементов.....	47
<i>Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Жақсыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Адекенов С.М.</i> Направленные синтезы на основе гваянолида эстафиатина	52
<i>Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Жақсыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Адекенов С.М.</i> Реакции нуклеофильных присоединения аминов к эвдесманолиду α -сантонину. Синтез азотсодержащих производных	56
<i>Тосмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К.</i> Экстракция серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты	61

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Әлиев Н.У., Алламбергенова З.Б.</i> N-фенилтиокарбаматтар диалкил- және диариламиноацетиленді спирттер және олардың биологиялық белсенділігі.....	67
<i>Валитов Д.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С.</i> Натрий гуматының поливинил спиртердің гель түзуіне әсері	71
<i>Аялбергенов Қ.А., Галиева А.Р.</i> Қайта орнына келетін энергия көздері жайлы, яғни жел энергиясы және тиімді желқозғалтқыш ПЭК туралы.....	75
<i>Казанцев А.В., Антонов А.Ю.</i> Ганч эфирлері және олардың туындыларының айналымдары және синтезі жайлы	81
<i>Казанцев А.В., Ақсартов М.М., Әлімбаев А.З.</i> Карборанилқұрамды кумариндердің және олардың туындыларының синтезі, қасиеттері және кейбір айналымдары туралы.....	87
<i>Сәлкеева Л.Қ., Минаева Е.В., Нұрмаганбетова М.Т., Шибаева А.К., Тайшибекова Е.К.</i> Тиазолил негізіндегі глицидті эфирлердің синтезі және олардың негізіндегі айналымдар	91
<i>Сұғралина Л.М., Леценко М.С., Меңдібаев Р.М., Омашева А.В., Охмат О.П.</i> Диэтилфосфонаттың винилді мономерлерімен радикалды сополимерленуін зерттеуде C# бағдарламаны қолдану	95
<i>Мұсабекова А.С., Байбек А., Сейтеметов Т.С.</i> Антиоксиданттық белсенділікті анықтаудың сараптамасына сипаттама беру	101
<i>Ли М.Л., Кенжетеева С.О.</i> Ацетиленді 1,2,5-триолдар негізіндегі дивинилкетондардың синтезі.....	106
<i>Аймұханов А.К., Ыбыраев Н.Х., Смағұлов Ж.К.</i> Бенгал розаның және полиамфолитті полимердің гептадецил эфирлерінің наногибридті қабықшаларының алынуы және спектралды-кинетикалық қасиеттері	112
<i>Смағұлов Ж.К.</i> Оксазиді бояғыштардағы Ленгмюр қабықшаларының синтезі және спектралды-люминесцентті қасиеттері	117
<i>Болатбаев К.Н., Островной К.А., Әбдірашитова Д.Ш.</i> Пентафтал шайыр негізіндегі лак-бояғыш композицияларында азотқұрамды заттардың беткейлік белсенді қасиеттері	123
<i>Жакина А.Х.</i> Интерполимерлі сорбенттер.....	129
<i>Жакина А.Х.</i> Кендердің сыйымдылығы модифицирленген беткейінде металл иондарының сорбциясы.....	134

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Алиев Н.У., Алламбергенова З.Б.</i> N-фенилтиокарбаматы диалкил- и диариламиноацетиленовых спиртов и их микробиологическая активность.....	67
<i>Валитов Д.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С.</i> Влияние гумата натрия на гелеобразование поливинилового спирта.....	71
<i>Аялбергенов К.А., Галиева А.Р.</i> О возобновляемых источниках энергии, в частности о ветроэнергетике и КПД идеального ветродвигателя.....	75
<i>Казанцев А.В., Антонов А.Ю.</i> О синтезе и некоторых превращениях эфиров Ганча и их производных	81
<i>Казанцев А.В., Ақсартов М.М., Алімбаев А.З.</i> О синтезе, свойствах и некоторых превращениях карборанилсодержащих кумаринов и их производных	87
<i>Салькеева Л.К., Минаева Е.В., Нурмаганбетова М.Т., Шибаева А.К., Тайшибекова Е.К.</i> Синтез глицидных эфиров на основе тиазолилфосфонатов и их химические превращения	91
<i>Сұғралина Л.М., Леценко М.С., Мендыбаев Р.М., Омашева А.В., Охмат О.П.</i> Применение C# программы для изучения радикальной сополимеризации диэтилстирилфосфоната с виниловыми мономерами	95
<i>Мусабекова А.С., Байбек А., Сейтеметов Т.С.</i> Характеристика анализов антиоксидантной активности.....	101
<i>Ли М.Л., Кенжетеева С.О.</i> Синтез дивинилкетонов на основе ацетиленовых 1,2,5-триолов.....	106
<i>Аймұханов А.К., Ибраев Н.Х., Смағұлов Ж.К.</i> Получение и спектрально-кинетические свойства наногибридных пленок гептадецилового эфира бенгальской розы и полиамфолитного полимера	112
<i>Смағұлов Ж.К.</i> Синтез и спектрально-люминесцентные свойства ленгмюровских пленок оксазиновых красителей.....	117
<i>Болатбаев К.Н., Островной К.А., Абдрашитова Д.Ш.</i> Поверхностно-активные свойства азотсодержащих веществ в лакокрасочных композициях на основе пентафталевоы смолы.	123
<i>Жакина А.Х.</i> Интерполимерные сорбенты.....	129
<i>Жакина А.Х.</i> Сорбция ионов металлов на модифицированных поверхностях вмещающих пород.....	134

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Тұрсынбаева А.К., Дүйсенбекова Л.К.</i> Фосфор өндірісіндегі қалдықтар геотехнологиясының физикалық-химиялық негіздері.....	140
<i>Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Кәрімова А.Б.</i> Тас көмір шайыры үшін құрылымды-химиялық көрсеткіштерінің есептеулері.....	148
<i>Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Мейрамов М.Ф., Халикова З.С., Тукенов Н.</i> «Сары-Арка Спецкокс» ААҚ шайырларының жартылай кокстелуін зерттеу	153
<i>Тұрсынбаева А.К.</i> Металдарды үйімді сілтісіздендірудегі шашыратқыштардың оңтайлы орналасуы.....	158
<i>Құдайберген Г.К., Садақбаева Ж.К., Ыбыраева Ж.Е., Құдайбергенов С.Е., Есенбаева К.К.</i> Полиэтилентерефталат және алтын негізіндегі нанокөміртердің механикалық қасиеттері .	162
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....	168

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Турсунбаева А.К., Дүйсенбекова Л.К.</i> Физико-химические основы геотехнологии отходов фосфорной промышленности.....	140
<i>Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Каримова А.Б.</i> Расчёт структурно-химических показателей для каменноугольной смолы.....	148
<i>Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Халикова З.С., Тукенов Н.</i> Изучение смолы полукоксования ОАО «Сары-Арка Спецкокс»	153
<i>Турсунбаева А.К.</i> Оптимальное размещение разбрызгивателей при кучном выщелачивании металлов	158
<i>Кудайберген Г.К., Садақбаева Ж.К., Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е., Есенбаева К.К.</i> Механические свойства нанокөміртер на основе полиэтилентерефталата и золота.....	162
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	168

УДК 541.6

В.В.Важев, А.Ю.Кухарева, А.В.Цебрук

Костанайский государственный педагогический институт

**КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРТИЗА ЗНАЧЕНИЙ
ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ СПИРТОВ ПО ИК-СПЕКТРАМ**

ИК-спектрлерді дескриптор ретінде пайдалану, біратомдық спирттердің қайнау температураларына болжам жасау көзделеді. Болжаудың қорытындылары нәтижесінде эксперименталды ақпараттық мәліметтердің сараптамасы жүргізілді.

It is rotined that the use IR spectrums as descriptors allows successfully to predicting of boiling point of monoatomic alcohols. With the use of results of prognostication examination of experimental reference data is executed.

Исследование количественных соотношений структура–свойство, или QSPR — Quantitative Structure–Property Relationships, в настоящее время признается одним из приоритетных и фундаментальных направлений современной химической (и не только химической) науки. Возможно, это одна из самых важных проблем в естествознании. Помимо фундаментального аспекта, направление имеет и прикладной — предсказательный аспект, когда на основании структуры молекулы делается прогноз о свойствах вещества. Нормальная температура кипения (ТК) чаще всего фигурирует в QSPR-исследованиях как практически значимое свойство органических соединений. За последнее столетие было предложено множество аддитивных методов оценки ТК, пригодных для решения локальных прикладных задач. С другой стороны, ТК является модельным свойством, своего рода стандартом при разработке новых принципов кодирования структуры молекул и новых алгоритмов установления корреляционных соотношений структура-свойство. Очевидно, для построения эффективных моделей необходима информация о достоверных значениях ТК для веществ, входящих в тренировочную (обучающую) выборку. Известно, что любые экспериментально определенные величины, в том числе и ТК, в разных базах данных имеют часто значительный разброс, что порождает проблему выбора.

На наш взгляд, QSPR-подход, являющийся потребителем качественной информации об экспериментальных значениях свойств, может быть в то же время эффективным инструментом экспертизы для выявления надежных значений этих же свойств. Одним из вариантов работы QSPR-метода в режиме эксперта может быть исследование зависимости качества прогнозирования и моделирования свойства от использованных значений свойств веществ, полученных из разных источников.

В качестве объекта исследования выберем ТК спиртов, прогнозированию которой посвящен ряд работ, упомянем здесь наиболее удачные из них. Модель, найденная Ху и другими [1] для небольшого набора из 37 одноатомных спиртов характеризовалась коэффициентом корреляции $R = 0,978$ между экспериментальными и вычисленными значениями ТК и стандартным отклонением $s = 7,4988$. На тех же объектах в другой работе [2] было получено $R = 0,9837$ и $s = 6,35$. Для набора из 29 спиртов [3] получены результаты $R = 0,979$ и $s = 3,63$. Также небольшой набор из 54 предельных спиртов изучен в недавней работе [4], получено $R = 0,9945$ и $s = 4,26$. Рандич и Бейсак [5] для 58 спиртов построили серию моделей, лучшая из которых имеет $R = 0,9943$ и $s = 3,891$. Као и другие [6] для 106 одноатомных спиртов получена модель $R = 0,9899$ и $s = 4,5727$. Высокое качество прогнозирования $R = 0,9960$ и $s = 3,814$ достигнуто в работе Рена [7] для 108 спиртов. Одна из лучших моделей для 120 алифатических спиртов построена [8] с использованием топологических индексов и квантово-химических дескрипторов и характеризуется $R = 0,992$ и $s = 2,34$. Нами было выполнено прогнозирование ТК

спиртов с привлечением ИК-спектров в качестве дескрипторов молекулярной структуры [9]. Был использован набор из 100 спиртов, размер тренировочной выборки 60, контрольной — 40 веществ, модель в целом имела $R = 0,9972$ и $s = 2,27$, что свидетельствует в первую очередь о высокой информативности ИК-спектров как дескрипторов.

В настоящей работе исследована возможность дальнейшего повышения качества за счет экспертизы и уточнения данных о ТК, полученных из различных источников. Наиболее достоверная информация об экспериментальных значениях физико-химических свойств химических соединений, вероятно, содержится в следующих источниках: NIST Chemistry WebBook [10], справочник [11], сайт [12] справочник [13]. Используются ИК-спектры пропускания в газовой фазе 121 одноатомного алифатического спирта с числом атомов углерода от 2 до 14 из имеющихся на сервере [10]. Перед вычислениями спектры нормировались по формуле

$$d_{ij} = M_i \frac{h_{ij}}{\sum_{k=1}^{k=n} h_{ik}}, \quad (1)$$

где d_{ij} — рабочие значения дескрипторов, используемые в расчетах; n — количество точек в ИК-спектре; h_{ij} — ординаты пропускания в спектре вещества i в точке j ; M_i — относительная молекулярная масса вещества i . Использован участок спектров в интервале $550\text{--}3798\text{ см}^{-1}$. В этой области спектр линейно интерполирован с шагом 4 см^{-1} , количество точек в ИК-спектре $n = 813$. Элементы d_{ij} формируют матрицу дескрипторов \mathbf{D} , в которой выделены субматрицы дескрипторов \mathbf{A} — тренировочной и \mathbf{C} — контрольной выборок, для расчетов использовалось выражение [9]:

$$\mathbf{p} = \mathbf{C} \mathbf{V}_r \mathbf{\Gamma}_r^{-1} \mathbf{U}_r^T \mathbf{b}, \quad (2)$$

где \mathbf{p} — искомый вектор значений свойства контрольной выборки; \mathbf{b} — вектор значений свойства тренировочной выборки веществ; \mathbf{U} — матрица, состоящая из собственных векторов матрицы $\mathbf{A} \mathbf{A}^T$; \mathbf{V} — матрица, состоящая из собственных векторов матрицы $\mathbf{A}^T \mathbf{A}$; $\mathbf{\Gamma}$ — диагональная матрица из ненулевых сингулярных чисел, совпадающих для обоих матричных произведений. Нижний индекс является оценкой ранга матрицы дескрипторов $r(\mathbf{A})$ и означает, что используются r наибольших собственных чисел и соответствующих им собственных векторов. Расчеты выполнены с помощью разработанной нами [9] компьютерной программы PROGROC (PROGgram ROBustness Calculation). Тренировочная выборка состояла из 80, а контрольная — из 41 вещества.

Результаты прогнозирования ТК спиртов, полученные при оценке ранга $r(\mathbf{A}) = 78$, представлены в таблице 1, количественные показатели соответствующих корреляционных зависимостей приведены в таблице 2.

Таблица 1

Экспериментальные [10–13] и рассчитанные по ИК-спектрам значения нормальной температуры кипения спиртов (К). CAS — регистрационный номер по Chemical Abstracts

№	Соединение	CAS	Лит.	Эксп.	Расч.	Разн.
1	2	3	4	5	6	7
1	Ethanol	64–17–5	[11]	351,44	350,61	0,83
2	Isopropyl alcohol	67–63–0	[11]	355,41	355,73	–0,32
3	1-Propanol	71–23–8	[11]	370,35	370,53	–0,18
4	1-Butanol	71–36–3	[11]	390,81	390,59	0,22
5	2-Methyl-1-propanol	78–83–1	[11]	380,81	381,55	–0,74
6	2-Pentanol	6032–29–7	[11]	392,15	389,49	2,66
7	3-Hexanol	623–37–0	[11]	408,55	409,51	–0,96
8	2-Ethyl-1-butanol	97–95–0	[11]	419,65	418,65	1,00
9	3-Methyl-1-pentanol	589–35–5	[11]	425,55	427,80	–2,25
10	3-Methyl-2-pentanol	565–60–6	[11]	407,36	407,08	0,28
11	2-Methyl-1-pentanol	105–30–6	[11]	421,15	421,27	–0,12
12	3-Methyl-3-pentanol	77–74–7	[11]	395,56	394,64	0,92
13	3,3-Dimethyl-1-butanol	624–95–3	[11]	416,15	415,64	0,51

1	2	3	4	5	6	7
14	4-Methyl-1-pentanol	626-89-1	[13]	425,05	423,45	1,60
15	2,3-Dimethyl-2-butanol	594-60-5	[11]	391,75	390,86	0,89
16	5-Methyl-1-hexanol	627-98-5	[11]	445,15	444,71	0,44
17	4-Methyl-3-hexanol	615-29-2	[11]	422,15	421,69	0,46
18	2,3-Dimethyl-2-pentanol	4911-70-0	[11]	412,15	412,05	0,10
19	4-Methyl-2-hexanol	2313-61-3	[11]	424,15	425,19	-1,04
20	5-Methyl-3-hexanol	623-55-2	[11]	421,15	424,75	-3,60
21	3-Methyl-3-hexanol	597-96-6	[11]	415,95	420,89	-4,94
22	2,2-Dimethyl-3-pentanol	3970-62-5	[11]	409,15	408,75	0,40
23	3-Ethyl-2-pentanol	609-27-8	[11]	425,15	425,10	0,05
24	1-Heptanol	111-70-6	[11]	449,45	450,37	-0,92
25	2,3-Dimethyl-3-pentanol	595-41-5	[11]	413,15	413,84	-0,69
26	2-Ethyl-1-pentanol	27522-11-8	[11]	439,15	436,94	2,21
27	2-Methyl-2-hexanol	625-23-0	[11]	415,95	414,29	1,66
28	3-Methyl-2-hexanol	2313-65-7	[11]	425,15	425,15	0,00
29	5-Methyl-2-hexanol	627-59-8	[11]	424,15	426,44	-2,29
30	3-Ethyl-3-pentanol	597-49-9	[11]	415,65	415,73	-0,08
31	2,4-Dimethyl-3-pentanol	600-36-2	[11]	411,95	411,30	0,65
32	2,4-Dimethyl-2-pentanol	625-06-9	[11]	406,15	406,84	-0,69
33	3,4-Dimethyl-3-hexanol	19550-08-4	[11]	425,15	425,12	0,03
34	5-Methyl-2-heptanol	54630-50-1	[11]	445,05	444,17	0,88
35	6-Methyl-1-heptanol	1653-40-3	[11]	460,85	461,22	-0,37
36	3-Methyl-4-heptanol	1838-73-9	[11]	437,85	438,57	-0,72
37	2,2-Dimethyl-3-hexanol	4209-90-9	[11]	429,25	429,50	-0,25
38	2,3,4-Trimethyl-3-pentanol	3054-92-0	[11]	430,15	429,27	0,88
39	2,2,4-Trimethyl-3-pentanol	5162-48-1	[11]	424,15	425,51	-1,36
40	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7	[11]	457,75	457,50	0,25
41	3-Methyl-3-heptanol	5582-82-1	[13]	436,15	435,89	0,26
42	4-Ethyl-3-hexanol	19780-44-0	[11]	437,15	437,27	-0,12
43	3-Octanol	589-98-0	[13]	444,15	443,07	1,08
44	2-Ethyl-4-methyl-1-pentanol	106-67-2	[11]	449,65	450,73	-1,08
45	2,2,4-Trimethyl-1-pentanol	123-44-4	[11]	441,45	441,20	0,25
46	3-Ethyl-2-methyl-3-pentanol	597-05-7	[11]	433,15	433,54	-0,39
47	2,5-Dimethyl-3-hexanol	19550-07-3	[11]	432,15	428,66	3,49
48	2,4,4-Trimethyl-1-pentanol	16325-63-6	[11]	444,15	444,98	-0,83
49	2,3-Dimethyl-3-hexanol	4166-46-5	[11]	431,35	434,53	-3,18
50	3,5,5-Trimethyl-1-hexanol	3452-97-9	[11]	466,15	465,58	0,57
51	2-Methyl-4-octanol	40575-41-5	[11]	457,15	458,95	-1,80
52	3-Methyl-3-octanol	5340-36-3	[11]	462,15	460,45	1,70
53	2-Methyl-3-octanol	26533-34-6	[11]	457,15	457,97	-0,82
54	5-Nonanol	623-93-8	[11]	468,25	469,64	-1,39
55	3,5-Dimethyl-3-heptanol	19549-74-7	[11]	450,00	446,85	3,15
56	2,2-Dimethyl-3-heptanol	19549-70-3	[11]	451,00	450,37	0,63
57	1-Nonanol	143-08-8	[11]	486,25	486,12	0,13
58	2-Nonanol	628-99-9	[11]	471,65	471,05	0,60
59	4-Methyl-4-octanol	23418-37-3	[11]	454,15	453,30	0,85
60	4-Ethyl-4-heptanol	597-90-0	[11]	452,15	448,72	3,43
61	2-Methyl-2-octanol	628-44-4	[11]	451,15	451,48	-0,33
62	5-Methyl-5-nonanol	33933-78-7	[11]	475,15	477,19	-2,04
63	4,7-Dimethyl-4-octanol	19781-13-6	[11]	465,15	464,74	0,41
64	2-Decanol	1120-06-5	[13]	484,15	484,24	-0,09
65	3-Methyl-3-nonanol	21078-72-8	[11]	482,00	481,35	0,65
66	3,7-Dimethyl-3-octanol	78-69-3	[11]	469,15	470,40	-1,25
67	6-Ethyl-3-octanol	19781-27-2	[11]	472,00	472,25	-0,25
68	2,4,6-Trimethyl-4-heptanol	60836-07-9	[11]	455,15	454,60	0,55
69	2-Methyl-4-nonanol	26533-31-3	[11]	482,00	478,76	3,24
70	3,6-Dimethyl-3-octanol	151-19-9	[11]	465,15	465,67	-0,52
71	4-Propyl-4-heptanol	2198-72-3	[11]	467,15	468,96	-1,81

1	2	3	4	5	6	7
72	5-Undecanol	37493-70-2	[12]	502,15	499,95	2,20
73	2-Undecanol	1653-30-1	[11]	508,00	506,92	1,08
74	3-Undecanol	6929-08-4	[10]	502,15	502,82	-0,67
75	1-Undecanol	112-42-5	[11]	518,15	517,49	0,66
76	1-Dodecanol	112-53-8	[13]	533,15	533,51	-0,36
77	2-Dodecanol	10203-28-8	[11]	525,15	526,58	-1,43
78	2-Butyl-1-octanol	3913-02-8	[13]	519,65	520,99	-1,34
79	1-Tetradecanol	112-72-1	[11]	560,15	560,08	0,07
80	2-Tetradecanol	4706-81-4	[11]	557,15	557,46	-0,31
81	2-Butanol	78-92-2	[11]	372,70	371,03	1,67
82	2-Methyl-1-butanol	137-32-6	[11]	401,85	401,32	0,53
83	3-Pentanol	584-02-1	[13]	389,40	387,12	2,28
84	1-2-Methyl-1-butanol	1565-80-6	[10]	401,00	405,86	-4,86
85	3-Methyl-1-butanol	123-51-3	[11]	404,35	403,90	0,45
86	Amylene Hydrate	75-85-4	[11]	375,15	374,71	0,44
87	1-Hexanol	111-27-3	[11]	430,15	429,60	0,55
88	2-Hexanol	626-93-7	[11]	413,04	413,89	-0,85
89	2-Methyl-3-pentanol	565-67-3	[11]	399,66	400,38	-0,72
90	4-Methyl-2-pentanol	108-11-2	[11]	404,85	402,34	2,51
91	2-Methyl-2-pentanol	590-36-3	[11]	394,56	394,87	-0,31
92	2,3-Dimethyl-1-butanol	20281-85-0	[10]	417,70	421,68	-3,98
93	3-Heptanol	589-82-2	[11]	429,85	430,21	-0,36
94	2-Heptanol	543-49-7	[11]	432,35	434,74	-2,39
95	4-Heptanol	589-55-9	[13]	429,15	428,06	1,09
96	4-Methyl-4-heptanol	598-01-6	[11]	434,25	436,73	-2,48
97	2,5-Dimethyl-2-hexanol	3730-60-7	[11]	425,65	423,47	2,18
98	3,5-Dimethyl-3-hexanol	4209-91-0	[11]	425,15	427,98	-2,83
99	1-Octanol	111-87-5	[11]	468,35	468,34	0,01
100	6-Methyl-2-heptanol	4730-22-7	[11]	445,05	445,07	-0,02
101	2-Methyl-2-heptanol	625-25-2	[11]	429,85	426,83	3,02
102	2-Octanol	123-96-6	[11]	452,95	450,20	2,75
103	2,4-Dimethyl-3-hexanol	13432-25-2	[11]	433,15	435,16	-2,01
104	5-Methyl-1-heptanol	7212-53-5	[11]	459,75	462,64	-2,89
105	4-Methyl-1-heptanol	817-91-4	[11]	456,35	456,96	-0,61
106	3-Ethyl-3-hexanol	597-76-2	[11]	432,15	434,80	-2,65
107	4-Nonanol	5932-79-6	[11]	466,15	462,15	4,00
108	3-Nonanol	624-51-1	[11]	467,85	468,82	-0,97
109	5-Methyl-4-octanol	59734-23-5	[11]	455,00	456,55	-1,55
110	3-Ethyl-3-heptanol	19780-41-7	[11]	455,35	455,69	-0,34
111	2,6-Dimethyl-3-heptanol	19549-73-6	[11]	448,15	448,23	-0,08
112	2,3-Dimethyl-3-heptanol	19549-71-4	[11]	447,15	444,99	2,16
113	3,6-Dimethyl-3-heptanol	1573-28-0	[11]	446,15	444,97	1,18
114	2,6-Dimethyl-4-heptanol	108-82-7	[11]	451,00	452,02	-1,02
115	4-Decanol	2051-31-2	[11]	483,15	483,33	-0,18
116	3-Decanol	1565-81-7	[11]	483,00	482,63	0,37
117	2-Methyl-5-nonanol	29843-62-7	[11]	482,00	485,07	-3,07
118	5-Methyl-2-(1-methylethyl)-1-hexanol	2051-33-4	[11]	486,15	488,96	-2,81
119	1-Decanol	112-30-1	[13]	504,25	505,43	-1,18
120	1-Tridecanol	112-70-9	[11]	547,15	547,14	0,01
121	2-Tridecanol	1653-31-2	[11]	541,15	537,49	3,66

Примечание. Вещества с 1 по 80 составляют тренировочную выборку, с 81 по 121 — контрольную. Использованы названия веществ, принятые в базе NIST.

Распределение частот ошибок прогнозирования приведено на рисунке 1.

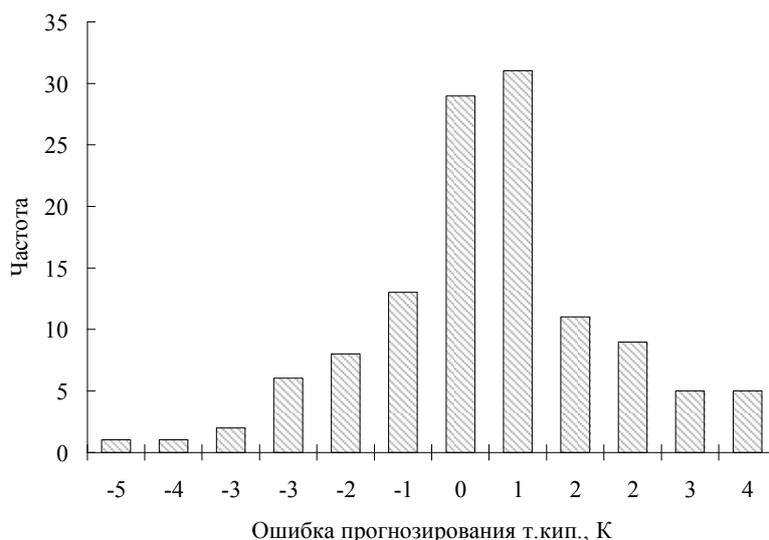


Рис. 1. Гистограмма распределения частот ошибок прогнозирования ТК спиртов

Максимальная ошибка наблюдается для 3-метил-гексанола-3 (№ 21) и достигает $-4,94$ К. Близость гистограммы распределения частот ошибок прогнозирования к нормальному подтверждает адекватность модели; 75 % отклонений расчетных значений ТК располагается в диапазоне от -2 до 2 К.

Т а б л и ц а 2

Показатели корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями ТК спиртов

Показатели корреляции	Весь набор	Тренировочная выборка	Контрольная выборка
R	0,9991	0,9994	0,9985
S	1,71	1,47	2,12

Можно видеть, что данные таблиц 1 и 2 указывают на существенное улучшение качества прогнозирования при улучшении качества значений свойств веществ тренировочной выборки и использовании высокоинформативных дескрипторов (ИК-спектры).

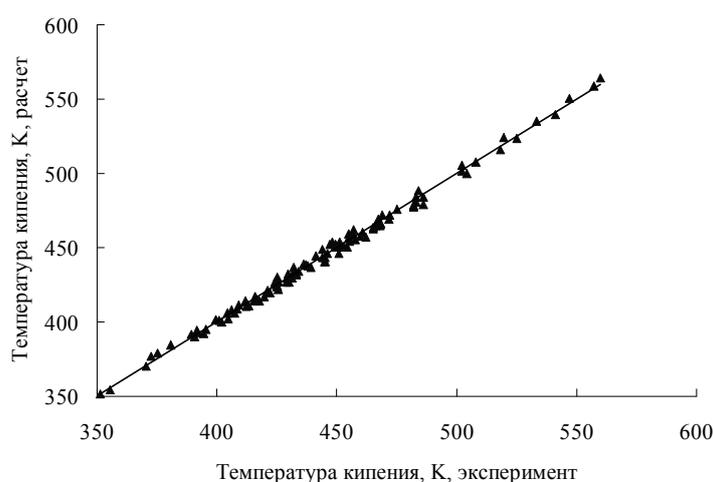


Рис. 2. Корреляционная зависимость между экспериментальными и вычисленными по ИК-спектрам значениями ТК спиртов (скользящий контроль)

Для улучшения качества прогнозирования свойств неисследованных (и даже неизвестных!) веществ нами предложен прием [14], суть которого состоит в контролировании качества прогнозирования спарринг-свойства, при его одновременном прогнозировании с целевым свойством. В качестве

спарринг-партнера удобнее всего использовать молекулярную массу, определение которой не представляет особых проблем. Тогда алгоритм решения будет заключаться в поиске условий (веществ тренировочной выборки, ранга матрицы дескрипторов), при которых достигается наиболее точное значение молекулярной массы (или находится наилучшее решение для другого спарринг-партнера). Фактически такой прием в некоторой степени подобен скользящему контролю, когда из набора поочередно извлекается каждое вещество, строится модель по оставшимся веществам, затем выполняется оценка свойства извлеченного вещества. Осуществление такого рода скользящего контроля в отношении исследуемой здесь выборки спиртов при прогнозировании их температуры кипения привело к результатам, которые компактно отражены на рисунке 2.

Этому рисунку соответствуют такие статистические параметры, как $R = 0,9978$ и $s = 2,65$. Сравнивая эти показатели с данными других авторов, отметим, что они существенно превосходят показатели любых лучших моделей.

Подводя итоги выполненного исследования, можно сделать следующие выводы:

- с использованием ИК-спектров как дескрипторов структуры молекул построена модель ТК с наиболее высокими на текущий момент показателями качества;
- впервые осуществлено прогнозирование температуры кипения спиртов в режиме скользящего контроля с качеством, существенно превосходящим качество простого моделирования;
- на основании анализа справочных данных можно рекомендовать 121 значение температуры кипения одноатомных спиртов, надежность которых подтверждена независимыми результатами прогнозирования по ИК-спектрам.
- важной особенностью предлагаемого подхода является возможность прогнозирования свойств неизвестных соединений без идентификации с использованием только их ИК-спектров.

Список литературы

1. Yao Y., Xu L., Yang Y., Yuan X. Study on structure-activity relationships of organic compounds: Three new topological indexes and their applications // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* — 1993. — Vol. 33. — № 4. — P. 590–594.
2. Yang Y.-O., Xu L., Hu C.-Y. Extended Adjacency Matrix Indices and Their Applications // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* — 1994. — Vol. 34. — № 5. — P. 1140–1145.
3. Galvez J., Garcia R., Salabert M.T., Soler R. Charge Indexes. New Topological Descriptors // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* — 1994. — Vol. 34. — № 3. — P. 520–525.
4. Kompany-Zareh M. A QSPR study of boiling point of saturated alcohols using genetic algorithm // *Acta Chim. Slov.* — 2003. — Vol. 50. — P. 259–273.
5. Randic M., Basak S.C. Optimal Molecular Descriptors Based on Weighted Path Numbers // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* — 1999. — Vol. 39. — № 2. — P. 261–266.
6. Cao C., Liu S., Li Z. On Molecular Polarizability: 2. Relationship to the Boiling Point of Alkanes and Alcohols // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* — 1999. — Vol. 39. — № 6. — P. 1105–1111.
7. Ren B. Novel atom-type AI indices for QSPR studies of alcohols // *Computers and Chemistry.* — 2002. — Vol. 26. — P. 223–235.
8. Penchev P., Kochev N., Vandeva V., Andreev G. Prediction Of Boiling Points Of Acyclic Aliphatic Alcohols From Their Structure // *Travaux Scientifiques d'Universite de Plovdiv.* — 2007. — Vol. 35. — № 5. — P. 53–57.
9. Важев В.В., Алдабергенов М.К. Использование инфракрасных спектров для прогнозирования температуры кипения и молекулярной массы одноатомных алифатических спиртов // *Журн. прикл. химии.* — 2005. — Т. 78. — № 3. — С. 457–460.
10. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 — November 1998 Release. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
11. Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds / CARL L. YAWS, ed. — New York, Norwich, 2004.
12. UW-Madison Chemistry Library. PHYSICAL & CHEMICAL PROPERTIES: O-P. — Режим доступа: <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm>
13. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition / David R. Lide, ed. — CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. — 2007. — 2640 p.
14. Важев В.В., Бектурганова Г.К. и др. Прогнозирование и экспертиза значений температуры вспышки углеводородов. I. Алкены // *Метрология.* — 2007. — № 4. — С. 13–18.

В.В.Важев, Н.В.Важева, С.Х.Шерметова
Костанайский государственный педагогический институт

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КАНЦЕРОГЕННОЙ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ КРЫС ПО МАСС-СПЕКТРАМ

Әр түрлі класс органикалық қосылыстарының егеуқұйрықтар үшін TD_{50} канцерогенділікті болжауда молекулалық құрылымның дескрипторлары ретінде масс-спектрлерді пайдалану мүмкіндігі зерттелді. 103 органикалық заттан тұратын жиынтық қолданылды. Барлық жиынтық үшін корреляция коэффициенті 0,9850 болып сипаттайтын модель құрастырылды. Жылжымалы бақылау кезіндегі корреляция коэффициенті 0,9275 болды.

The possibility of mass spectra as descriptors of molecular structure with the prediction of carcinogenic activity of TD_{50} for rats organic compounds of various classes. Use a set of 103 organic substances. The model, characterized by a correlation coefficient of 0,9850 for the whole set. When the slip control, the correlation coefficient was 0,9275.

Актуальность развития QSAR (Quantitative Structure–Activity Relationships) методов прогнозирования канцерогенной активности органических соединений не нуждается в обосновании. Химические канцерогены ответственны за возникновение до 80–90 % всех злокачественных опухолей человека. Исследования канцерогенной активности химических соединений, которые в основном проводятся на грызунах (мыши, крысы), могут продолжаться в течение двух-трех лет и требуют значительного финансирования и высококвалифицированных специалистов. По данным [1] стоимость исследования одного соединения составляет 2 миллиона долларов. При разработке новых лекарственных веществ без учета отдаленной угрозы их канцерогенности ущерб может составлять более 700 миллионов долларов и потерю шести-восьми лет усилий научных и производственных коллективов.

Учитывая, что каждый год синтезируются миллионы новых соединений, необходимость развития QSAR становится очевидной. Обычно количественной мерой канцерогенной активности служит TD_{50} , определяемая как суточная доза (мг/кг), вызывающая появление определенного вида опухолей в конце стандартной продолжительности жизни для данного биологического вида. Часто при расчетах используют $\lg TD_{50}$ — логарифм этой величины, пересчитанной в ммоль/кг. Качество прогнозирования обычно характеризуют коэффициентом корреляции R между вычисленными и экспериментальными значениями исследуемого свойства и соответствующим стандартным отклонением s .

В работе [2] для небольшого набора ароматических и гетероциклических нитросоединений представлена нейросетевая модель $\lg TD_{50}$ с $R = 0,919$. Джини и другими [3] был исследован набор из 104 ароматических и азотсодержащих веществ в отношении канцерогенной активности для крыс. Полученная модель имеет характеристики: $R = 0,831$ для всего набора из 104 веществ и $R = 0,906$ для подмножества из 92 веществ. Врачко [4] для набора ароматических соединений, принадлежащих к и $s = 0,381$. Поройковым и другими [6] при использовании базы данных для потенциально канцерогенных веществ [7] составлена выборка из 512 органических соединений различных классов, для которых известны значения TD_{50} в отношении крыс (мужские и женские особи вместе). Полученная для этой выборки регрессионная модель имела статистические параметры $R = 0,764$ ($R^2 = 0,584$), $s = 0,965$. После исключения 43 веществ повторное моделирование показало $R = 0,838$ ($R^2 = 0,703$) и $s = 0,776$ для всего набора веществ. Для контрольной выборки из 10 соединений средняя величина $R = 0,714$. Подобные результаты в свете современного состояния прогнозирования канцерогенной активности считаются удовлетворительными. Для выявления канцерогенной активности химических соединений по системе «да-нет» широко применяется ряд коммерческих программ, среди которых [8] DEREK, OncoLogic, HazardExpert, TOPKAT, MCASE, CASE, CASETOX, ToxScope. Среднее значение удачных предсказаний находится на уровне 80 %.

Осложняющим обстоятельством для прогнозирования является комплексный механизм канцерогенеза, рассматриваемый в настоящее время большинством исследователей как многостадийный процесс, в котором следует различать 3 главные стадии: инициацию, промоцию и прогрессию. Принято считать, что существуют 2 типа агентов, различающихся по механизмам своего действия: инициаторы и промоторы. Действие инициаторов необратимо, действие промоторов до определенного момента обратимо. Оказалось, что большинство «сильных» канцерогенов обладает и иницирующими, и промоторными свойствами, а все промоторы, за редкими исключениями, проявляют канцеро-

генную активность, если их применять в высоких дозах и достаточно долго. Деление на инициаторы и промоторы в определенной степени соответствует делению канцерогенов на генотоксические и негенотоксические. В конечном счете, канцерогенность, как и другие свойства, определяется структурой молекулы, но зависит от большого числа факторов, которые не могут быть эффективно отражены обычно используемыми дескрипторами молекулярной структуры.

В наших работах [9] рассматривается возможность использования преобразованных ИК- и масс-спектров в качестве дескрипторов молекулярной структуры для QSAR/QSPR исследований. Спектры органических веществ обладают высокой индивидуальностью. Они однозначно (при стандартизации условий) определяются строением молекул и могут оказаться более информативными в отражении ее структуры, чем традиционно используемые дескрипторы. Ранее [10] нами было показано, что использование ИК-спектров как дескрипторов структуры молекул органических соединений позволяет прогнозировать канцерогенную активность в отношении крыс для всего набора из 81 соединения с коэффициентом корреляции $R = 0,9809$ и $s = 0,264$. Для контрольной выборки из 21 веществ $R = 0,9806$ и $s = 0,251$.

В данной работе исследована возможность использования масс-спектров для прогнозирования способности органических соединений различных классов вызывать рак печени у крыс (мужские и женские особи вместе). Используются масс-спектры низкого разрешения веществ, имеющиеся в NIST (США) [11]. Показатели канцерогенной активности TD_{50} для крыс (рак печени) взяты из [7]. При пересечении множества органических веществ двух баз был сформирован набор из 103 веществ, присутствующих в обеих базах. Перед вычислениями все спектры были нормированы по формуле

$$d_{ij} = \frac{h_{ij}}{\sum_{k=1}^{k=n} h_{ik}}, \quad (1)$$

где d_{ij} — рабочие значения дескрипторов, используемые в расчетах; n — количество пиков; h_{ij} — их относительные интенсивности; i — номер вещества; j — номер пика с соответствующим m/z — отношением массы к заряду k -го иона в молекуле с номером i . Во всей совокупности масс-спектров для использованного набора веществ имеется 409 значений, отличных от нуля интенсивностей пиков в диапазоне отношений m/z от 12 до 550. Элементы d_{ij} формируют матрицу дескрипторов \mathbf{D} , состоящую из субматриц дескрипторов тренировочной — \mathbf{A} и контрольной — \mathbf{C} выборок. Тренировочная выборка состояла из 80, а контрольная — из 23 веществ. Расчеты выполнены с помощью разработанной нами [12] компьютерной программы PROGROC (PROGgram RObustness Calculation). Алгоритм программы отражен также в [13].

На рисунке 1 изображена зависимость коэффициента корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями $\lg TD_{50}$ для всего набора веществ от величины $r(\mathbf{A})$ оценки ранга субматрицы дескрипторов тренировочной выборки.

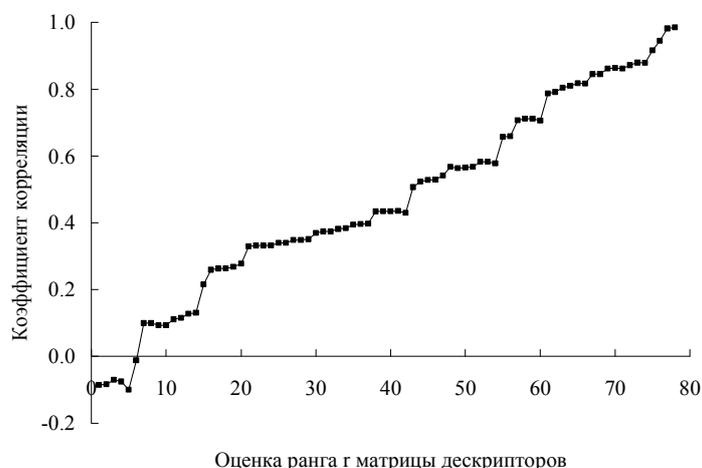


Рис. 1. Зависимость коэффициента корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями $\lg TD_{50}$ от величины $r(\mathbf{A})$ оценки ранга субматрицы дескрипторов

Рисунок дополнительно свидетельствует о многофакторности прогнозируемого свойства и необходимости привлечения большого числа дескрипторов. Максимальное значение $R = 0,9850$ достигается при $r(\mathbf{A}) = 78$. Результаты прогнозирования $\lg\text{TD}_{50}$ при этом ранге приведены в таблице 1 и на рисунке 2.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные [7] и рассчитанные по масс-спектрам значения $\lg\text{TD}_{50}$ для крыс (рак печени), CAS — регистрационный номер по Chemical Abstracts

№	Соединение*	CAS	Эксп.	Расч.	Разн.
1	2	3	4	5	6
1	Dimethoxane	828-00-2	0,61	0,58	0,03
2	N,N-dimethyl-4-[(3-methylphenyl)azo]-Benzenamine	55-80-1	-1,86	-1,86	0,00
3	Furfural	98-01-1	0,85	0,85	0,00
4	Clofibrate	637-07-0	-0,16	-0,16	0,00
5	2-Methyl-, 7-[[2,3-dihydroxy-2-(1-methoxyethyl)-3-methyl-1-oxobutoxy]methyl]-2,3,5,7a-tetrahydro-1H-pyrrolizin-1-yl ester, [1S-[1a(Z),7(2S*,3R*),7aa]]-2-butenic acid	303-34-4	-3,02	-2,92	-0,10
6	3,3'-Diaminobenzidine	7411-49-6	0,04	0,04	0,00
7	Carbamic acid, methyl ester	598-55-0	-0,12	-0,11	-0,01
8	1,2-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-benzene	93-15-2	-0,95	-0,97	0,02
9	11-Amino-undecanoic acid	2432-99-7	0,74	0,75	-0,01
10	Cyclopentanone, oxime	1192-28-5	-0,38	-0,39	0,01
11	4-(N-Nitroso-N-methylamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone	64091-91-4	-3,32	-3,32	0,00
12	4-(4-chlorophenoxy)-benzenamine	101-79-1	-0,77	-0,80	0,03
13	Acetaminophen	103-90-2	0,51	0,50	0,01
14	Tetrafluoro-ethene	116-14-3	0,03	0,02	0,01
15	Dichloroacetic acid	79-43-6	0,10	0,10	0,00
16	Piperonyl butoxide	51-03-6	0,27	0,27	0,00
17	N-2-Fluorenylacetamide	53-96-3	-2,26	-2,27	0,01
18	4,4'-Thiobis-Benzenamine	139-65-1	-1,76	-1,77	0,01
19	1-Methyl-2-nitro-Benzene	88-72-2	-1,47	-1,36	-0,11
20	p, p'-DDT	50-29-3	-0,62	-0,63	0,01
21	2-Amino-3-methyl-3H-Imidazo(4,5-f)quinoline	76180-96-6	-2,39	-2,38	-0,01
22	1-Nitroso-Azacyclotridecane	40580-89-0	-1,29	-1,30	0,01
23	3a,12c-Dihydro-8-hydroxy-6-methoxy-, (3aR-cis)-7H-furo[3',2':4,5]furo[2,3-c]xanthen-7-one	10048-13-2	-3,33	-3,34	0,01
24	3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone	77439-76-0	-2,57	-2,51	-0,06
25	Prednisolone	50-24-8	-2,37	-1,50	-0,87
26	1-Ethenyl-2-pyrrolidinone	88-12-0	-0,97	-0,97	0,00
27	Acetamide	60-35-5	0,48	0,45	0,03
28	2H-1-Benzopyran-2-one	91-64-5	-0,57	-0,58	0,01
29	Chloro-benzene	108-90-7	0,34	0,31	0,03
30	Diazene, dimethyl-, 1-oxide	25843-45-2	-3,20	-3,14	-0,06
31	Renardine	2318-18-5	-2,33	-2,32	-0,01
32	N'-(4-Chlorophenyl)-N,N-dimethyl-urea	150-68-5	-0,18	-0,19	0,01
33	2-Nitro-butane	600-24-8	-1,56	-1,62	0,06
34	1-Nitroso-pyrrolidine	930-55-2	-2,10	-2,10	0,00
35	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	0,26	0,25	0,01
36	1,4-Dioxane	123-91-1	0,48	0,41	0,07
37	Gemfibrozil	25812-30-0	-0,01	-0,16	0,15
38	Octahydro-1-nitroso-azocine	20917-49-1	-3,58	-3,48	-0,10
39	Nitro-Benzene	98-95-3	-0,68	-0,70	0,02
40	1-(Phenylazo)-2-naphthalenol	842-07-9	-0,93	-0,93	0,00
41	Mirex	2385-85-5	-2,49	-2,49	0,00
42	Triamcinolone Acetonide	76-25-5	-3,91	-3,95	0,04
43	S-Ethyl-DL-homocysteine	67-21-0	-1,22	-1,20	-0,02
44	2-Methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]-benzenamine	97-56-3	-1,75	-1,73	-0,02

1	2	3	4	5	6
45	2-Propanone, oxime	127-06-0	-0,78	-0,77	-0,01
46	Budesonide	51333-22-3	-3,17	-3,56	0,39
47	Aflatoxin b1	1162-65-8	-4,99	-5,01	0,02
48	2-Nitro-9H-Fluorene	607-57-8	-2,87	-2,86	-0,01
49	1,4,5,6,7,7-Hexachloro-bicyclo[2,2,1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acid	115-28-6	-0,98	-0,97	-0,01
50	2,4,5-Trimethyl-benzenamine	137-17-7	-0,60	-0,73	0,13
51	Furan	110-00-9	-2,24	-2,23	-0,01
52	N-Methyl-N-nitro-methanamine	4164-28-7	-2,22	-2,30	0,08
53	1,3-Dichloro-1-propene	542-75-6	-0,07	-0,14	0,07
54	N-Methyl-N-nitroso-ethanamine	10595-95-6	-3,24	-3,24	0,00
55	Hydrazine	302-01-2	-1,72	-1,72	0,00
56	Captafol	2425-06-1	-0,68	-0,66	-0,02
57	2,3,6a,9a-Tetrahydro-1-hydroxy-4-methoxy-, [1S-(1a,6aδ,9aδ)]-cyclopenta[c]furo[3',2':4,5]furo[2,3-h][1]benzopyran-11(1H)-one	29611-03-8	-5,10	-5,18	0,08
58	Disperse yellow 3, CI 11855	2832-40-8	0,15	0,14	0,01
59	4-Methyl-1,3-Benzenediamine	95-80-7	-1,69	-1,83	0,14
60	Methylene bis-4,4'-(2-chloro-aniline)	101-14-4	-1,14	-1,15	0,01
61	Acetic acid ethenyl ester	108-05-4	0,60	0,63	-0,03
62	Carbon Tetrachloride	56-23-5	-0,74	-0,73	-0,01
63	Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate	13674-87-8	-0,97	-0,98	0,01
64	4-Nitroso-N-phenyl-benzenamine	156-10-5	0,00	0,00	0,00
65	1-Hydroxy-9,10-anthracenedione	129-43-1	-0,38	-0,40	0,02
66	Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-methanone	90-94-8	-1,68	-1,72	0,04
67	2-Methyl-1-nitro-9,10-Anthracenedione	129-15-7	-0,50	-0,49	-0,01
68	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoro-ethane	306-83-2	1,19	1,18	0,01
69	2-Methoxy-5-methyl-benzenamine	120-71-8	-0,15	-0,15	0,00
70	2-Butanone, oxime	96-29-7	-0,07	-0,01	-0,06
71	N-Methyl-N-nitroso-1-dodecanamine	55090-44-3	-2,63	-2,63	0,00
72	Prasterone	53-43-0	-0,54	-0,55	0,01
73	Chloro-ethene	75-01-4	-1,01	-1,02	0,01
74	1-Methyl-2-nitroso-benzene	611-23-4	-0,38	-0,48	0,10
75	1-Methyl-2,4-dinitro-benzene	121-14-2	-1,47	-2,15	0,68
76	Isoniazid	54-85-3	0,04	0,01	0,03
77	2-Methyl-1,3-dinitro-Benzene	606-20-2	-2,80	-1,82	-0,98
78	5-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole	94-59-7	0,43	0,41	0,02
79	Ethanethioamide	62-55-5	-0,82	-0,81	-0,01
80	4,4'-Methylenebis[2-methyl-Benzenamine]	838-88-0	-1,49	-1,50	0,01
81	1,2-Diphenyl-hydrazine	122-66-7	-1,52	-1,18	-0,34
82	N-9H-fluoren-2-yl-N-hydroxy-acetamide	53-95-2	-2,38	-2,40	0,02
83	(E)-2-Butenal	123-73-9	-1,22	-0,84	-0,38
84	Ethyne, dichloro-	7572-29-4	-1,42	-1,66	0,24
85	N-Nitrosodimethylamine	62-75-9	-2,89	-3,68	0,79
86	2-Amino-9,10-anthracenedione	117-79-3	-0,34	-0,38	0,04
87	N-Butyl-N-nitroso-1-butanamine	924-16-3	-2,36	-2,56	0,20
88	alpha-Lindane	319-84-6	-1,41	-1,53	0,12
89	Nitroglycerin	55-63-0	-0,09	-0,08	-0,01
90	S-Ethyl-L-homocysteine	13073-35-3	-1,52	-1,07	-0,45
91	Ethanol, 2,2'-(nitrosoimino)bis-	1116-54-7	-1,63	-1,18	-0,45
92	1-Amino-2-methyl-9,10-anthracenedione	82-28-0	-0,60	-1,10	0,50
93	Ethanol	64-17-5	2,30	2,70	-0,40
94	Dehydroisoandrosterone acetate	853-23-6	-0,82	-1,17	0,35
95	Monocrotaline	315-22-0	-2,54	-2,20	-0,34
96	Pirinixic acid	50892-23-4	-1,87	-1,29	-0,58
97	N-Ethyl-N-nitroso-ethanamine	55-18-5	-3,59	-3,48	-0,11
98	Vinyl bromide	593-60-2	-0,76	-0,97	0,21
99	1-Amino-2,4-dibromo-9,10-anthracenedione	81-49-2	-0,92	-0,95	0,03
100	4,4'-Oxybis-benzenamine	101-80-4	-1,32	-1,07	-0,25

1	2	3	4	5	6
101	Hexachloro-benzene	118-74-1	-1,87	-2,09	0,22
102	Auramine o	2465-27-2	-1,44	-1,05	-0,39
103	N-Nitroso-N-pentyl-1-pentanamine	13256-06-9	-1,67	-1,17	-0,50

Примечание. Вещества с 1 по 80 составляют тренировочную выборку, с 81 по 103 — контрольную. Используются названия веществ, принятые в базе NIST.

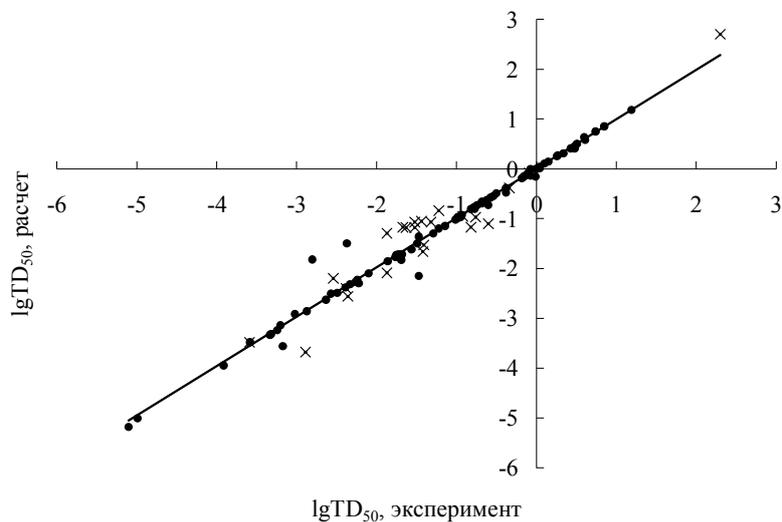


Рис. 2. Корреляция между экспериментальными и вычисленными значениями $\lg TD_{50}$: ● — тренировочная выборка; × — контрольная выборка

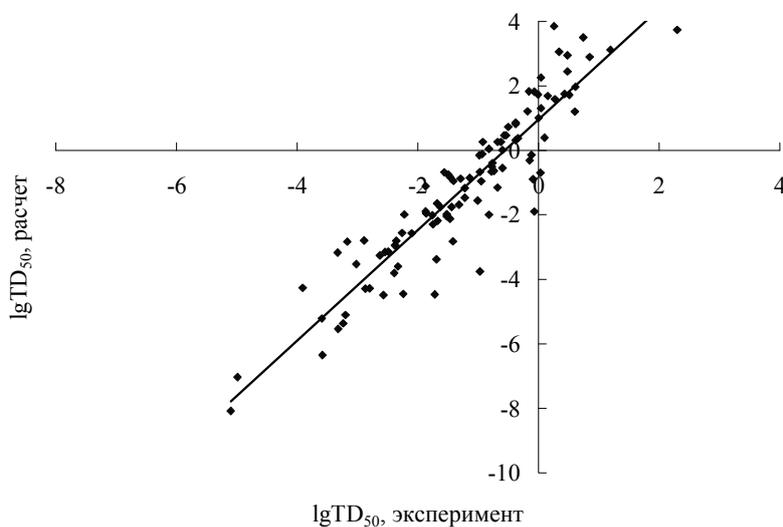


Рис. 3. Корреляция между экспериментальными и вычисленными значениями $\lg TD_{50}$ при скользящем контроле

Количественные показатели соответствующих корреляционных зависимостей приведены в таблице 2.

Данные таблиц 1 и 2 свидетельствуют, что полученные нами результаты по статистическим параметрам превосходят лучшие примеры прогнозирования других авторов. Для проверки адекватности корреляционных моделей и дескрипторов в QSAR/QSPR-исследованиях иногда применяется прием, носящий название перекрестной проверки — leave-one-out (удаление одного из), или скользящий контроль. Из исследуемого набора поочередно извлекается каждое вещество, модель строится по оставшимся веществам, затем выполняется оценка свойства удаленного вещества. Нами было выпол-

нено [14] повторное прогнозирование $IgTD_{50}$ для крыс с контролем по спарринг-партнеру — молекулярной массе. Результаты, приведенные на рисунке 3, характеризуются коэффициентом корреляции $R = 0,9275$ и стандартным отклонением $s = 0,92$.

Т а б л и ц а 2

Показатели корреляции между экспериментальными и вычисленными значениями $IgTD_{50}$ для крыс

Показатели корреляции	Весь набор	Тренировочная выборка	Контрольная выборка
R	0,9850	0,9916	0,9577
s	0,23	0,18	0,37

Можно отметить, что впервые в области прогнозирования канцерогенной активности осуществлен скользящий контроль с качеством, не уступающим простым корреляционным моделям, описанным в литературе.

Разрабатываемый нами подход может быть использован для оперативной оценки канцерогенной опасности неизвестных веществ с использованием только масс-спектров.

Список литературы

1. *Contrera J.F., Laughlin P.M., Hall L.H., Kier L.B.* QSAR Modeling of Carcinogenic Risk Using Discriminant Analysis and Topological Molecular Descriptors // *Current Drug Discovery Technologie.* — 2005. — Vol. 2. — P. 55–67.
2. *Ghoshal N., Mukhopadhyay S.N., Ghoshal T.K., Achari B.* Quantitative structure-activity relationship studies of aromatic and heteroaromatic nitro compounds using neural network // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* — 1993. — № 3. — P. 329–332.
3. *Gini G., Lorenzini M., Benfenati E., Grasso P., Bruschi M.* Predictive Carcinogenicity: A Model for Aromatic Compounds, with Nitrogen-Containing Substituents, Based on Molecular Descriptors Using an Artificial Neural Network // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* — 1999. — Vol. 39. — P. 1076–1080.
4. *Vracko M.* A study of structure-carcinogenic potency relationship with artificial neural networks. The using of descriptors related to geometrical and electronic structures // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* — 1997. — Vol. 37. — P. 1037–1043.
5. *Benigni R., Giuliani A., Franke R., Gruska A.* Quantitative structure-activity relationships of mutagenic and carcinogenic aromatic amines // *Chem. Rev.* — 2000. — Vol. 100. — P. 3697–3714.
6. *Zakharov A., Lagunin A., Filimonov D., Poroikov V.* QSAR Modelling Of Rat's Carcinogenic Toxicity // *Fourth International Symposium Computational Methods in Toxicology and Pharmacology Integrating Internet Resources (CMTPI-2007) Abstract Book.* — М.: Russia, 2007. — P. 170.
7. Carcinogenic Potency Project (CPDB) // Режим доступа: <http://potency.berkeley.edu/cpdb.html>
8. *Cronin M.T.D., Jaworska J.S. et al.* Use of QSARs in International Decision-Making Frameworks to Predict Health Effects of Chemical Substances // *Environmental Health Perspectives.* — 2003. — Vol. 111. — № 10. — P. 1391–1401.
9. *Важев В.В., Алдабергенов М.К.* Прогнозирование технически важных свойств органических соединений по их ИК- и масс-спектрам // *Вестн. КазНУ. Сер. хим.* — 2007. — № 2. — С. 79–95.
10. *Важев В.В., Алдабергенов М.К., Важева Н.В.* Оценка канцерогенной активности органических веществ для крыс по ИК-спектрам // *Вестн. КазНУ. Сер. хим.* — 2005. — № 4 (40). — С. 84–89.
11. National Institute of Standards and Technology // Режим доступа: <http://www.nist.gov/index.html>
12. *Важев В.В.* Использование ИК- и масс-спектров в QSAR/QSPR- исследованиях. — Костанай: Изд-во КГУ, 2003. — 114 с.
13. *Важев В.В.* Прогнозирование ИК-спектров алкенов по их масс-спектрам // *Журн. структ. химии.* — 2005. — Т. 46. — № 2. — С. 251–256.
14. *Важев В.В., Бектурганова Г.К. и др.* Прогнозирование и экспертиза значений температуры вспышки углеводородов. I. Алкены // *Метрология.* — 2007. — № 4. — С. 13–18.

Г.К.Шамбилова

Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ — НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Әр түрлі деформация жылдамды қатарында меламиноформальдегидтік шайырдың кинетикасы зерттелген. Сонда ығысу деформация жылдамдығы артқан сайын материалдың ағымдылығының индукция кезеңі тез қысқаратыны көрінеді. Изотермиялық емес процесте материалдың ағымдылығының сандық тиімділігі көрсетілген. Осыған байланысты жоғары жылдамдықта ығысуда қарқынды жылу бөліну байқалады.

Experimental investigation of melamine-formaldehyde oligomeric resin was carried out at superposition of high shear rates. It was shown that intensive shearing leads to the sharp shortage of the induction period of fluidity of an oligomer. This effect was quantitatively explained basing on the conception of non-isothermal process of curing. The latter is obliged to the dissipative heat output at high shear rates.

Введение

Важнейшим технологическим параметром, который определяет возможность формования олигомеров и композиций на их основе в изделия посредством течения в форме, является длительность индукционного периода t^* , или, что то же самое, — время пребывания в текучем состоянии. Эта величина зависит от того, насколько быстро происходит образование трехмерной сетки химических связей, образование которой исключает возможность течения. В сущности, та же проблема стоит при переработке реакционноспособных эластомеров, в которых образуется сетка поперечных связей, а также при формовании композиций на основе поливинилхлорида, в котором протекает так называемый процесс желатинизации. Поэтому вопрос о корректном определении индукционного периода имеет общее значение в технологии переработки полимерных материалов различных видов.

Понятие об индукционном периоде дает рисунок 1, на котором показан характер изменения вязкости образца во времени при нагревании полимера до некоторой заданной температуры. Кривые такого типа называют пластограммами.

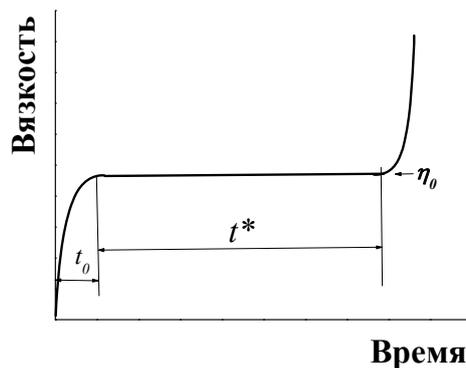


Рис. 1. К определению индукционного периода

При таком режиме нагревания имеет место начальный период t_0 , обычно не играющий существенной роли, и некоторый период времени t^* , в течение которого вязкость практически не изменяется. Затем, по завершении этого периода, происходит очень резкий рост вязкости, т.е. материал практически теряет текучесть. Измерения такого рода в стандартных условиях проводят при некоторой очень небольшой скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Однако в реальных технологических условиях реализуются гораздо более высокие скорости сдвига. Причем в этом случае происходит очень резкое сокращение индукционного периода, вплоть до его полного исчезновения, что исключает возможность формования качественных изделий.

Более того, если измерять индукционный период при различных скоростях деформации в лабораторных условиях, то также происходит его сокращение, как это схематично показано на рисунк 2.

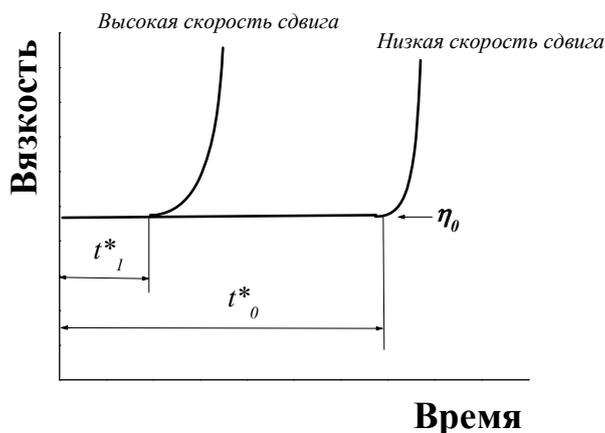


Рис. 2. Сокращение индукционного периода с t^*_0 до t^*_1 при повышении скорости сдвига

В работах [1, 2] было высказано предположение, что этот эффект обусловлен тепловыми эффектами — тепловыделениями при высоких скоростях деформирования и переходом отверждения в неизотермический режим отверждения.

В настоящей работе проводится экспериментальная проверка этого предположения на примере высокоскоростного отверждения меламина-формальдегидной смолы.

Экспериментальная часть

Меламина-формальдегидная смола — это синтетический продукт, который в виде олигомера образуется в результате реакции меламина с формальдегидом. Исследуемый образец получали при соотношении компонентов 1:4. Олигомер обычно отверждают при комнатной (или повышенной) температуре в присутствии слабокислых катализаторов. В нашем случае опыты проводили при различных температурах, что позволило резко расширить диапазон приведенных значений скорости сдвига (см. ниже).

Измерения кинетики изменений вязкости проводили на приборе типа Гётферт, представляющем собой модифицированный известный прибор Канавца, с регулируемой скоростью вращения, что позволяло создавать скорости сдвига в образце в интервале от 0,004 до 10 с^{-1} .

О длительности индукционного периода при различных скоростях деформации судили по кривым, показанным на рисунках 1 и 2. Этот метод аналогичен описанному в ГОСТе 9359–80. Каждый эксперимент при различных скоростях сдвига повторяли три раза, за отсчетное значение брали среднее значение. Причем разброс результатов повторных измерений не должен был превышать $\pm 10\%$, что реально наблюдалось в эксперименте.

Теория

В основе теории, согласно общим представлениям, развиваемым в работах [1, 2], лежит представление о том, что вклады долей живучести при различных температурах суммируются. Это может быть записано в виде критерия отверждения:

$$\sum_i \left[\frac{t_i(T)}{t^*_i(T)} \right] = 1, \quad (1)$$

где t_i — длительность пребывания материала при некоторой температуре, а t^*_i — длительность индукционного периода при этой температуре.

Если принять, что температурная зависимость индукционного периода описывается стандартным уравнением Аррениуса с энергией активации U , а индукционный период при некоторой начальной температуре T_0 равняется t^*_0 , то принятое правило суммирования может быть переформулировано в следующей стандартной форме:

$$\int_0^{t^*} e^{-U/RT(t)} dt = t^*_0 e^{U/RT_0}, \quad (2)$$

где в левой части стоит некоторая зависимость температуры от времени $T(t)$, а верхний предел интеграла представляет собой реальное значение длительности индукционного периода при некотором, вообще говоря, произвольном законе изменения температуры во времени.

Однако при отвержении в условиях наложения высокой скорости сдвига закон изменения температуры не произволен, а диктуется условиями тепловыделений вследствие диссипативных потерь и теплоотдачи в окружающую среду. Количественные оценки показывают, что если не создавать специальных условий теплоотдачи (в виде, например, обдува образца), то процесс в хорошем приближении можно считать адиабатическим.

Интенсивность тепловыделений \dot{q} вычисляются как произведение скорости сдвига $\dot{\gamma}$ на напряжение сдвига τ , т.е.

$$\dot{q} = \dot{\gamma}\tau. \quad (3)$$

В рассматриваемом эксперименте скорость сдвига постоянна, а напряжение определяется вязкостью. Можно, как обычно полагать, что температурная зависимость вязкости выражается экспоненциальным уравнением с энергией активации E . Тогда можно записать следующее общее выражение для изменения (прироста) температуры за счет диссипативных тепловыделений:

$$\frac{dT}{dt} = A \left(\frac{\dot{\gamma}}{c\rho} \right) e^{E/RT}, \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный множитель в формуле, выражающей температурную зависимость касательного напряжения при постоянной скорости сдвига (т.е. фактически вязкость материала); c — теплоемкость и ρ — плотность реакционной массы.

Уравнения (2) и (4) представляют собой математическую формулировку рассматриваемой задачи.

Для удобства решения этой задачи можно воспользоваться известным приближением, полагая, что прирост температуры ΔT много меньше ее абсолютного значения: $\Delta T \ll T_0$.

Тогда текущую температуру можно выразить в виде линейной зависимости от времени вида:

$$T = T_0 + \frac{\tau\dot{\gamma}}{c\rho}t. \quad (5)$$

Это позволяет существенно упростить вычисления при решении системы уравнений (2) и (4).

Дальнейшие вычисления основываются на введении системы безразмерных (приведенных, или нормированных) параметров, а именно безразмерного индукционного периода t_{red}^* и безразмерной скорости сдвига $\dot{\gamma}_{red}$, которые выражаются следующим образом:

$$t_{red}^* = \frac{t^*(\dot{\gamma}_{red})}{t_0^*} \quad (6)$$

и

$$\dot{\gamma}_{red} = \frac{U\tau_0\dot{\gamma}t_0^*}{c\rho RT_0^2}, \quad (7)$$

где t_0^* — индукционный период при начальной температуре T_0 , при которой начальное напряжение (до возрастания температуры) равнялось τ_0 . Эти определения относятся к эксперименту, выполняемому при условии $\dot{\gamma} = const$.

Решение рассматриваемой системы уравнений вычисляется численными методами, что в итоге дает зависимость t_{red}^* от $\dot{\gamma}_{red}$. Однако в первом приближении, как показано в цитируемых работах, решение рассматриваемой системы уравнений может быть получено аналитически, и оно имеет достаточно простой вид:

$$t_{red}^* = \frac{1}{\dot{\gamma}_{red}} \ln(1 + \dot{\gamma}_{red}). \quad (8)$$

Нетрудно показать, что при $\dot{\gamma}_{red} \ll 1$ выполняется условие $t_{red}^* = 1$, что, естественно, отвечает области низких скоростей деформации, при которых можно пренебречь диссипативными тепловыделениями. При высоких скоростях сдвига, напротив, ожидается очень резкий, почти гиперболический спад t_{red}^* .

На рисунке 3 изображена кривая, построенная в соответствии с уравнением (8) и показаны экспериментальные точки, полученные при различных начальных температурах и варьировании скорости сдвига в пределах нескольких десятичных порядков.

Как видно, теория хорошо передает основные экспериментальные факты: существование области низких скоростей сдвига с практически постоянным индукционным периодом и резкий спад индукционного периода — практически до нуля — при высокой скорости сдвига, когда доминирующим фактором становится рост температуры вследствие диссипативных тепловыделений.

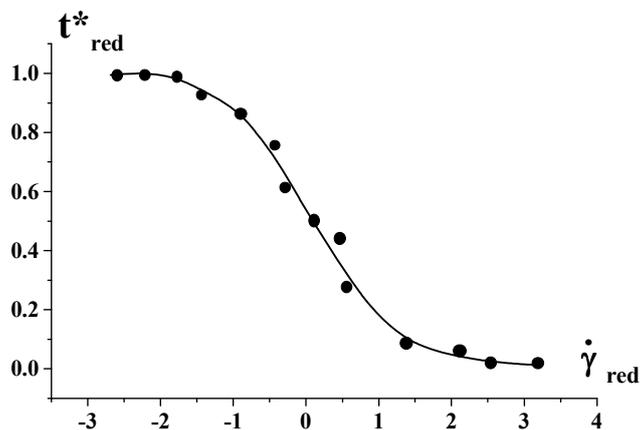


Рис. 3. Сопоставление результатов теоретических расчетов (кривая) с экспериментальными данными (точки) для отверждения меламинаформальдегидной смолы при различных скоростях деформации

Обращает на себя внимание также, что использование безразмерных переменных позволяет охватить очень широкий диапазон значений аргумента, до 6 десятичных порядков. Это служит убедительным доказательством справедливости развиваемого подхода к оценке индукционного периода при высоких скоростях деформирования.

Следует заметить, что полученные в настоящей работе результаты хорошо коррелируют с данными, относящимися к отверждению олигомера совершенно иного типа — кремнийорганической смолы [3]. Это означает, что неизотермичность процесса отверждения при высоких скоростях деформирования является общей причиной сокращения индукционного периода. Этот эффект может иметь весьма негативные технологические последствия. Однако рассмотренная выше теория и подтверждающие ее экспериментальные факты могут непосредственно использоваться для расчета допустимого технологического «окна» по начальной температуре и допустимой скорости деформации при заданной длительности технологического процесса.

Вообще говоря, обсуждая роль деформирования в кинетике химических реакций, и в частности, отверждения олигомеров, можно предположить существование и иного механизма, а именно непосредственного влияния механических напряжений на кинетические константы. Такие случаи хорошо известны и неоднократно обсуждались в литературе. Однако в рассматриваемых нами ситуациях этот механизм вряд ли играет сколько-нибудь существенную роль, поскольку представления о неизотермичности процесса оказываются достаточными для объяснения и, более того, количественного описания наблюдаемых экспериментальных данных.

Выводы

Отверждение меламинаформальдегидной смолы, как и некоторых других ранее исследовавшихся олигомеров, при высоких скоростях деформирования сопровождается значительным сокращением индукционного периода и, следовательно, допустимой длительности переработки. Доказано, что это явление обусловлено неизотермичностью процесса отверждения, обусловленного тем, что при высоких скоростях деформации происходит интенсивное тепловыделение, приводящее к росту температуры и тем самым значительному ускорению реакции отверждения олигомера.

Список литературы

1. Малкин А.Я. Отверждение олигомеров при высоких скоростях сдвига // Пластические массы. — 1982. — № 4. — С. 47–48.
2. Malkin A.Ya., Beghishev V.P. Induction period in curing at high shear rates // Rheol. Acta. — 1982. — Vol. 21. — № 4/5. — P. 629–631.
3. Малкин А.Я., Шувалова Г.И. Влияние деформирования на скорость структурирования кремнийорганического олигомера // Высокомолекулярный соедин. — 1985. — Т. 27Б. — № 11. — С. 865–869.

UDC 678.02:678.01:541.64

G.K.Shambilova

Atyrau State University named after Kh.Dosmukhamedov

PHYSICAL PROCESSES ACCOMPANIED OLIGOMER CURING

Олигомер материалдардың қатаюу химиялық процесіндегі ілесіп өтетін әр түрлі физикалық құбылыстар қарастырылған. Үш өлшемді химиялық байланыстар торы түзілу себебінен сұйықтың қатаюуы байқалады. Гель-нүктенің орналасуы динамикалық және вискозиметриялық әдістермен анықталған.

Обсуждены различные физические явления, которые могут сопровождать химические процессы отверждения олигомерных материалов, имеющих общее и принципиальное значение. Обсуждены экспериментальные доказательства образования микрогелевой фазы как прямое свидетельство гетерогенности реакции структурирования.

Introduction

The oligomer curing process is an important technological operation used in different field of polymer application including electro-technique, civil engineering, automobile industry and so on. So, the understanding of general features of the process and the influence of technological factors on the quality of final articles is of primer interest. Meanwhile, it is worth stressing that the oligomer curing is not a chemical process only, because the complex of physical transformation takes place along chemical reactions as well. In this paper we will not touch on the chemistry of curing, which strongly depends on the great variety of the nature of the component, but will focus on the physical effects accompanied oligomer curing.

Actually two effects are of the dominating importance. Firstly, that is the transition from a low viscous liquid to the solid state, and the second one is the phase separation taking place along with the curing.

Transition from a fluid into a solid state — gel-point

Initial state of a composition used for the formation of the final items is a relatively low viscous liquid. This is a mixture of low-molecular-weight components, which then will react to form a three-dimensional network. So, just after the reaction starts, viscosity being initially equal to η_0 begins to grow and finally it approaches infinity (Fig. 1). The time, t^* , at which viscosity grows to infinity and thus the material losses fluidity is called the gel-point. This is the formal limit of processability of a material, though practically it is usually assumed that the processes related to flow ceased at the viscosity level of the order of 10^3 Pa*s.

The correct determination of the gel-point is of real practical importance because if to jump through this point we will receive the incomplete filling of the mold. On the other side if to carry out the process much before the gel point it will lead to undesirable loss of time for curing a material inside a mold.

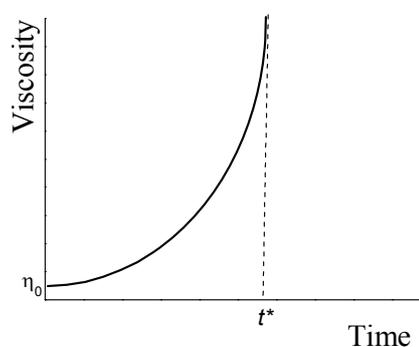


Fig. 1. Viscosity growth at the initial stage of curing and the determination of the gel-point

Meanwhile it is not convenient to use curves like shown in Fig. 1 because of the uncertain curvature of the $\eta(t)$ dependence. Thus, the following method of the t^* estimation has been proposed. Time dependence of viscosity measured rather far from the gel point is presented in the $1/\eta(t)$ vs. t coordinates. The example of such presentation is shown in Fig. 2 for an epoxy resin composition. It is clearly seen that the $\eta^{-1}(t)$ vs. Time dependencies are linear that allows one to make a convenient and reliable extrapolation to the point $\eta^{-1} = 0$ (crossing with the x -axis). The cross-points are, by definition, t^* , because at these points $\eta \rightarrow \infty$.

Moreover the presentation of such kind gives us a possibility to find the temperature dependence of t^* and thus to find the optimal conditions of curing for this or that case.

The other method of the gel-point determination is based on measurements of the evolution of the elastic (dynamic) properties of the composition in time.

Typical example of such dependencies is shown in Fig. 3 for a silicon-organic compound used in electric industry.

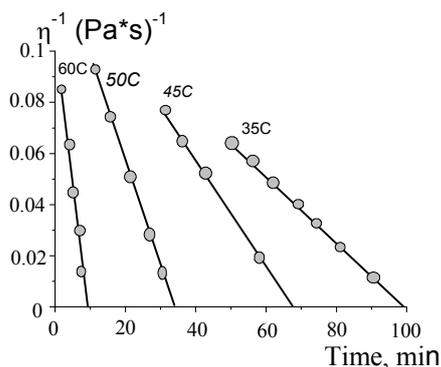


Fig. 2. Estimation of the gel-points for an epoxy compound at different temperatures

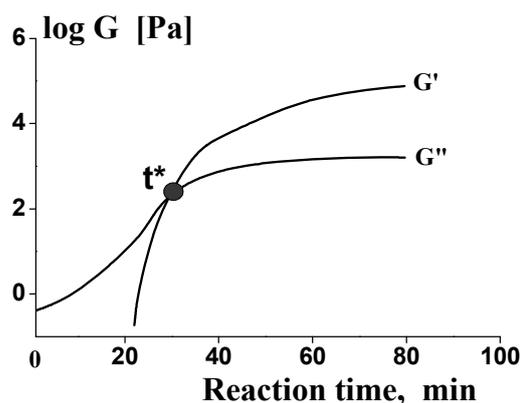


Fig. 3. Determination of the gel-point by means of dynamic measurements, curing of a silicon-organic compound

The gel-point (shown in the Figure) is assumed as the cross-over point of the $G'(t)$ and $G''(t)$ dependencies, i.e. the state of a material, in which loss tangent equals 1.

It is important that both methods of the gel-point determination provide the correlative results.

In discussing the dynamic method of the gel-point determination, it is worth noting that this point does not correspond to any definite value of the elastic modules. It is shown in Fig. 4, where the rates of curing of two compositions of epoxy resin are compared. The compositions include different curing agent — one contained bifunctional curing agent and the second one has polyfunctional curing agent.

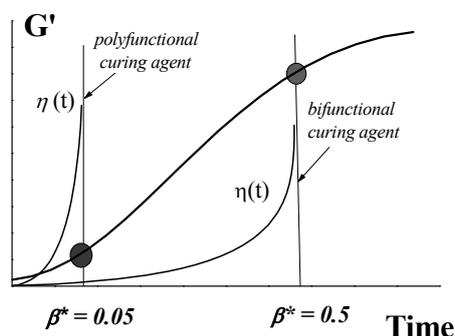


Fig. 4. Comparison of two curing epoxy-based compounds with bi- or polyfunctional curing agents

Looking at this Figure one can see that the gel-point is reached at quite different times and at different degrees of transformation, β . Surely, using a polyfunctional agent leads to shorter gel-time, and the formation of a three-dimensional network happens at much smaller values of the critical degree of transformation β^* .

So, the conclusion from this part of the work is that there two different (viscometric and dynamic) methods of the gel-point determination, which lead to the close results. This point is of the main importance in technology of the oligomer curing processes.

Phase separation and inhomogeneity of the cured products

The phase separation in the process of curing has two sides. First, the forming three-dimensional polymer is unsolved in the reactive medium, and, second, as the result of different interaction of a forming polymer at different intermediate stages of the process with a reactants the final product appears inhomogeneous, (sometimes strongly inhomogeneous) that influences its quality because properties of these products depend not only on the average the density of the chemical network but on the local differences in the polymer structure.

Cured oligomers are rather difficult objects for chemical analysis, because they are not soluble compounds. So, just rheokinetic methods are the most suitable to following the process of curing of such systems [1].

There are several rheological evidences for heterogeneous nature of curing. Maybe the most clear is the separation of the micro- and macrogelation processes [2]. Fig. 5 illustrates the difference between the gelation on the micro-level and curing of a reactive system in whole. This picture is quite typical for curing of many different oligomeric resins, phenolic and melamine resins in particular (see also [3]). Let us discuss what the unlimited growth of optical density means. It reflects the appearance of insoluble microgel particles at some characteristic time t_f . In all cases studied by us $t_f < t^*$, i.e. microgelation occurs earlier than the gel-point is reached. The formation of microgel particles is the reflection of the phase separation of the cured particles and the other medium.

This experimental result clearly demonstrates that the curing process proceeds in two stages, firstly, insoluble fraction appears, and secondly, the gelation of the whole material takes place. Surely it leads to inhomogeneity of a final product.

The microgelation is the formation of the two-phase colloid system. Consequently, the rheological properties of this system are quite different in comparison with its precursor. Indeed this colloid system behaves as a non-Newtonian liquid (though it remains fluid), while a solution in the initial stage of curing was a simple Newtonian liquid. Non-Newtonian behavior is typical for a two-phase solution, while at t^* a system completely loses its fluidity due to the formation of three-dimensional space network.

As was said, just the fact of the difference is the proof of the heterogeneous character of curing, and the situation of the equality $t_f = t^*$, which should be observed in homogeneous curing, has been never observed in our experiments.

The above presented picture actually forced us to suppose that the gel-fraction in curing materials must appear before the gel-point of a system in whole. Indeed, such experimental facts are well known, and we also observed this effect.

One of the examples of this effect is presented in Fig. 6 for phenolic resin. It is clearly seen that the gel fraction appears much before the gel point and even before the microgelation in a reactive medium.

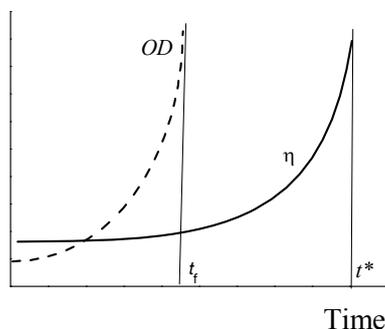


Fig. 5. Time dependencies of optical density (OD) and viscosity observed in curing phenolic and melamine resins

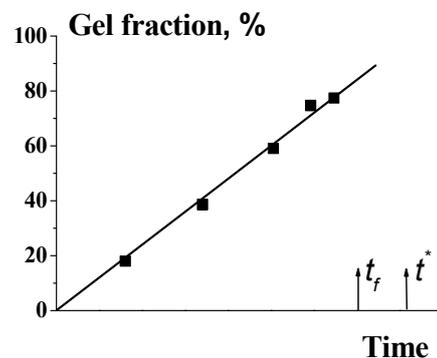


Fig. 6. Time dependence of the gel fraction share in curing of a phenolic resin

Several other experimental facts also say about the strong heterogeneity of the curing process. One of them is the dependence of the degree of transformation at the point of gelation on temperature. An experimental example illustrating this dependence is presented in Fig. 7.

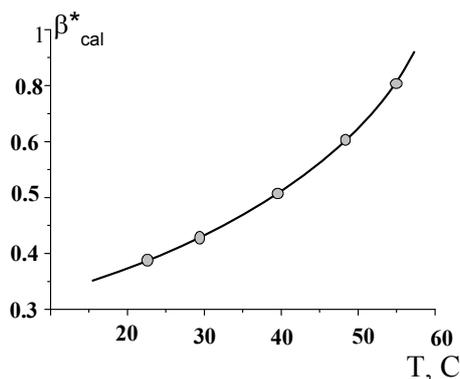


Fig. 7. Temperature dependence of the critical degree of transformation (at the point of gelation) found by the calorimetric method for a silicon-organic resin

It is well known that the conception of a unique critical degree of transformation plays a key role in the Flory geometrical model of gelation, supposing the uniform mode of this process. One can see that the critical degree of transformation actually depends on temperature. It is evident that the degree of deviation from the universal Flory's rule increases in the decrease of temperature. It means that the decrease in temperature leads to stronger heterogeneity of the formed three-dimensional network providing the gelation of a reactive medium.

Conclusions

The chemical reactions taking place in the process of oligomer curing are accompanied by different physical effects. One of them is the liquid-to-solid transition occurring at the gel-point. The time of this threshold situation can be estimated either by viscometric method (in presentation the reciprocal viscosity as a function of time) or by the dynamic method, when the evolution of elastic and loss moduli is followed in time. In this case the gel-point corresponds to the cross-over of these two curves. The process of curing proceeds in a strongly expressed inhomogeneous mode that is expressed in formation of the gel-fraction much before the gelation of a reactive medium in whole and appearance of microgel particles of colloid size. Different arguments supporting this understanding the process of oligomer curing have been introduced and discussed.

References

1. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. Rheokinetics. Rheological transformation in synthesis and reactions of oligomers and polymers // Höthig & Wept. Heidelberg. — Oxford, 1996.
2. Shambilova G.K. Micro- and macro-separation in the oligomer curing // Vestnik KSU. — 2009. — № 3(55). — P. 106–109.
3. Shambilova G.K. Inhomogeneity in structure formation of polyfunctional oligomers, in press.

А.Т.Едрисов¹, О.Б.Сельдюгаев²

¹Казахстанско-Российский университет, Астана;

²Карагандинский университет «Болашак»

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДОПИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Мақалада енгізілген полиэтиленнің радиациялы ынталандырылған электрөткізгіштігі қарастырылған. Квантты-химиялық есептеу әдісін қолдана отырып, йодпен немесе броммен енгізілген полиэтиленде сәулелену жағдайында артық зарядтың тасымалдануының теоретикалық зерттеулері көрсетілген.

Basic theoretical research about the transportation of the surplus charge in irradiated polyethylene, doped by iodine or bromine, with using of quantum-chemical methods of calculation is presented in this article.

Результаты исследования радиационно-стимулированной электропроводности полиэтилена, допированного йодом и бромом, проведенные авторами [1, 2], показали, что проводимость *n*-типа возрастает на несколько порядков, вплоть до значений, характерных для металлов. Нагревание допированных образцов облученного полиэтилена до 400 К не меняло общей картины, что свидетельствует о химическом взаимодействии атомов йода и брома с матрицей полимера. Предположение о том, что введение атомов йода или брома увеличивает подвижность носителей заряда через слабо структурированные прослойки полимера, не нашло до настоящего времени своего подтверждения.

С целью объяснения экспериментальных результатов, полученных в работах [1], были проведены квантово-химические расчеты участков цепей полиэтилена методом AM1. Использование данного метода при расчете цепей полиэтилена обосновано тем обстоятельством, что из всех полуэмпирических методов метод AM1 позволяет получить наиболее точные значения зарядов, локализованных на атомах молекулярной системы.

Был проведен расчет участка цепи полиэтилена, состоящей из 14 звеньев (табл.).

Т а б л и ц а

Распределение величин зарядов, локализованных на атомах углерода и водорода цепи ПЭ, в зависимости от используемого квантово-химического метода расчета

Метод расчета	Заряд, локализованный на атоме углерода	Заряд, локализованный на атоме водорода
ab-initio 6-31G**	-0,208e	+0,104e
ab-initio D95**	-0,162e	+0,081e
AM-1	-0,158e	+0,079e
PM-3	-0,102e	+0,051e
MNDO	-0,009e	+0,005e
MINDO-3	+0,082e	-0,041e
ab-initio 6-31G	-0,298e	+0,149e
ab-initio D95	-0,300e	+0,150e
ab-initio 6-31G*	-0,310e	+0,155e
ab-initio D95*	-0,314	+0,157e

Расчеты проводились полуэмпирическими методами MINDO3, MNDO, PM3, AM1 и методами *ab-initio*, с различным набором базисов (средний 6-31G, средний 6-31G*, большой 6-31G**, средний D95, средний D95*, большой D95**).

Известно [3], что наиболее точными базисами *ab-initio* являются 6-31G** и D95**, которые учитывают поляризационные эффекты как атомов углерода, так и атомов водорода; базисы 6-31* и D95* учитывают только поляризацию атомов углерода и, следовательно, являются менее точными. Несмотря на это, базисы 6-31G** и D95** не представляется возможным использовать для расчета полимерных цепей, содержащих большое число сегментов, так как их использование требует очень больших затрат машинного времени. Например, время расчета молекулы бензола методом D95** более чем на четыре порядка превосходит время расчета данной молекулы методом AM1 или PM3. Не

подходят и методы MINDO-3, MNDO, так как результаты, получаемые при их использовании, значительно отличаются от результатов, полученных методами *ab-initio* с помощью базисов 6-31G** и D95**. Сравнение методов AM1 и PM3 показывает, что значения зарядов, локализованных на атомах цепи ПЭ, рассчитанные с использованием метода AM1, незначительно отличаются от величин зарядов, рассчитанных с помощью базисов 6-31G** и D95**, тогда как величины зарядов, находящихся на атомах цепи полиэтилена, полученные при использовании метода PM3, отличаются от результатов *ab-initio* с базисами 6-31G** и D95** в два раза (табл.).

Кроме того, расчет методом AM1 позволяет получить более точное значение частот колебательного спектра полиэтилена по сравнению с методами PM3 и MNDO, в частности, более точно производится расчет частот деформационных маятниковых колебаний групп CH_2 :

Эксперимент [7]	724 cm^{-1}
AM1	736 cm^{-1}
PM3	748 cm^{-1}
MNDO	744 cm^{-1}

При расчетах использовались модели цепи полимера, содержащие до 50 мономерных звеньев и имеющие концевую винильную группу. Расстояние между ближайшими атомами углерода одной цепи ПЭ составило $R_c = 1,51 \text{ \AA}$; длина связи C-H равна $R_h = 1,12 \text{ \AA}$. Валентный угол связи C-C-C цепи ПЭ равен $111,28^\circ$; угол H-C-H равен $107,12^\circ$.

Расчеты показали, что в отсутствие внешнего электрического поля на атомах водорода, удаленных от концевой винильной группы на расстояние, равное длине пяти сегментов и более, локализованы положительные заряды, которые в два раза меньше по модулю значений отрицательных зарядов:

Вид атома	Углерод	Водород
Величина заряда	-0,158e	+0,079e

Расчет распределения потенциалов электростатического поля, создаваемого цепью макромолекулы полиэтилена вокруг себя, показал, что на расстоянии до 3 \AA от центра атомов водорода преобладает эффект притяжения отрицательных зарядов к цепи полимера. В случае, когда расстояние от центра атомов водорода превышает 3 \AA , электростатическое поле цепи полиэтилена отталкивает отрицательный заряд (рис.).

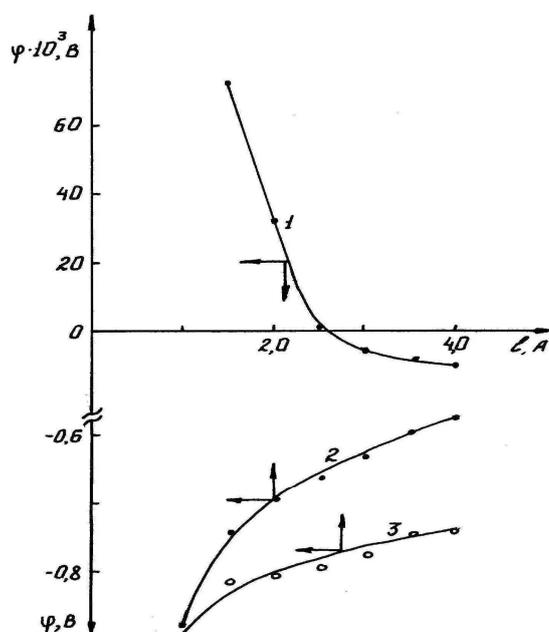


Рис. Зависимость рассчитанного значения потенциала φ от расстояния l до центров атомов водорода макроцепи ПЭ: 1 — исходный; 2 — допированный йодом весовым количеством 60 %; 3 — допированный бромом весовым количеством 60 %

Также был проведен расчет модели кристаллической фазы полиэтилена методом ММ+. Провести данный расчет методом АМ1 не удалось из-за очень большого объема вычислений. Модель кристалла состояла из девяти цепей, по тридцать сегментов в каждой. Расчет показал, что расстояние между ядрами наиболее близко расположенных друг к другу атомов водорода соседних цепей в кристаллической фазе полиэтилена составляет 2,82 Å. При сравнении методов АМ1 и ММ+ было установлено, что метод ММ+ по сравнению с методом АМ1 завышает расстояния между атомами углерода в цепи полиэтилена на 0,042 Å. Тестовый расчет цепи полиэтилена, замкнутой в кольцо, содержащее 20 сегментов, показал, что диаметр кольца завышается методом ММ+ по сравнению с методом АМ1 на 7,7 %.

Полученные результаты позволяют объяснить низкое значение подвижности избыточных электронов в необлученном полиэтилене. Отсутствие электронной проводимости обусловлено тем, что все межцепное пространство находится в зоне притяжения отрицательных зарядов. Это приводит к тому, что избыточные электроны в полиэтилене захватываются физическими ловушками, что подтверждается данными ЭПР-исследований [4]. Известно, что при облучении полиэтилена ионизирующим излучением наблюдается спектр ЭПР, который может быть приписан срединным алкильным радикалам $\sim\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-}\text{CH}_2\sim$ [5]. Спектр обладает характерной зависимостью от ориентации образца в магнитном поле [6], секстет с $a = 34$ Э при $\text{C}\|\text{H}$ и квинтет дублетов при C^\perpH (С — ось вытяжки образца). В работах [5, 6] показано, что изолированные алкильные радикалы не гибнут даже при температуре 300 К.

Исходя из этих данных нами для квантово-химических расчетов методом АМ1, в качестве облученного ионизирующим излучением полиэтилена, использовались модели цепи полимера, которые содержат алкильные радикалы [8]. Принималось, что атомы допанта «локализируются» в местах расположения алкильных радикалов.

Расчет участков цепей облученного недопированного полиэтилена показал, что непосредственно над атомами углерода алкильных радикалов граница между зоной притяжения и отталкивания электронов смещается в сторону несущей оси полимера на 2,5 Å, при этом на атоме углерода алкильного радикала локализуется отрицательный заряд ($q = -0,25e$).

Расчеты, проведенные методом АМ1, показали, что атомы йода или брома взаимодействуют с алкильными радикалами следующим образом. На атоме углерода связи I-C локализуется отрицательный заряд ($-0,24e$), в шесть раз по модулю превосходящий положительный заряд, локализованный на атоме йода. При большой концентрации йода (весовое количество йода более 60 %, что соответствует локализации атомов йода через каждые шесть сегментов цепи полиэтилена) локальные зоны преобладания эффекта отталкивания отрицательных зарядов перекрываются и вплотную приближаются к электронным оболочкам атомов водорода цепей полиэтилена. При этом распределение зарядов в окрестностях атома углерода связи C-I значительно отличается от распределения зарядов окрестностей атома углерода алкильного радикала в недопированном полиэтилене.

Расчет показал, что в недопированном полиэтилене, содержащем алкильные радикалы, на атомах углерода, находящихся в химической связи с атомами углерода алкильных радикалов, отрицательный заряд уменьшился на 0,04e (на 26 %) по сравнению с зарядом атомов углерода необлученного полиэтилена. При этом положительный заряд на атомах водорода, связанных с данным атомом углерода, возрастает на 0,01e; распределение зарядов на других атомах цепи полиэтилена не изменяется. Это нивелирует влияние значительного увеличения отрицательного заряда на атоме углерода алкильного радикала в распределении потенциалов макроцепи за пределами алкильного радикала.

Если же полиэтилен допирован йодом на атомах углерода, находящихся через звено от атома углерода связи C-I, отрицательный заряд увеличивается на 0,01e, в результате чего граничащие друг с другом зоны отталкивания отрицательных зарядов перекрываются и вплотную приближаются к электронным оболочкам атомов водорода полимерной цепи (рис.). Это приводит к образованию в ПЭ объемных зон (назовем их «полевыми каналами»), внутри которых электрон испытывает отталкивание со стороны цепей полимера. Отрицательный заряд в таких «полевыми каналах» может двигаться только вдоль цепей полимеров, и траектория его движения будет определяться конфигурацией макроцепи.

В случае, если полиэтилен допирован бромом, картина распределения зарядов несколько иная, чем при обработке йодом. Как и в случае с йодом, на атоме углерода, находящемся через сегмент от связи углерод бром C-Br происходит повышение отрицательного заряда с $-0,159e$ до $-0,165e$, при этом заряды на атомах углерода, расположенных далее по цепи от связи C-Br, не изменяются. Но на самой связи C-Br распределение зарядов иное, чем на связи C-I. На атоме брома связи C-Br локали-

зуется отрицательный заряд $-0,065e$, на атоме углерода данной связи локализуется отрицательный заряд $-0,143e$. Расчет пространственного распределения потенциалов цепи полиэтилена, допированного бромом, показывает аналогичную картину при допировании йодом (рис.).

Таким образом, возрастание на несколько порядков электронной проводимости в радиационно-обработанном полиэтилене, допированном атомами йода или брома, по нашему мнению, возникает вследствие приближения границы зоны отталкивания отрицательных зарядов к электронным оболочкам атомов цепи полиэтилена, что приводит к образованию «полевых каналов».

Данный эффект возникает из-за значительного локального увеличения величин отрицательных зарядов, локализованных на атомах углерода, находящихся в химической связи с атомами йода или брома.

Список литературы

1. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. — М.: Наука, 1971. — 136 с.
2. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 192 с.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений // Механизмы реакций. — М.: Химия, 1986. — 248 с.
4. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. — 1987. — Т. 6. — № 4. — С. 477.
5. Киселев А.Г., Мокульский М.А., Лазуркин Ю.С. // Высокомолек. соед. — 1960. — Т. 2. — № 11. — С. 1678.
6. Антонова Е.Д., Ахведиади И.Г., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. — 1976. — Т. Б18. — № 11. — С. 806.
7. Тарутина Л.И., Познякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.
8. Еорисов А.Т., Сельдьюгаев О.Б. // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. — 2005. — № 1. — С. 79.

УДК 66.021+661,643

Е.С.Мустафин

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТРОПИИ АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Эксперименттік және есептеу әдістерінің көмегімен сілтілік-жер металдарының арсенаттарының жылу сақтағыштықтарының және энтропияларының өзара ұқсас нәтижелері алынды. Есептеу арқылы алынған $C_p^0(298,15)$, $S^0(298,15)$ мәліметтері тәжірибелік нәтижелермен сәйкес келеді.

With the help of the experimental and calculating methods that gave almost coincidental data there were obtained the results on thermal capacity and entropy of alkaline-earth metals arsenates. Calculated values of $C_p^0(298,15)$ and $S^0(298,15)$ coincide with those obtained experimentally.

Неорганические соединения мышьяка — один из малоисследованных разделов в неорганической химии и цветной металлургии. Возможность удаления мышьяксодержащих соединений из технологических процессов сдерживается отсутствием данных по их физико-химическим свойствам, в частности, по их термическим и термодинамическим константам. Исследование химических и физико-химических свойств оксоарсенатов имеет важное теоретическое и прикладное значение для восполнения пробелов в знании неорганической химии мышьяксодержащих соединений, для получения арсенатов, обладающих полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими и другими свойствами, для физико-химического обоснования процессов вывода мышьяка при производстве цветных металлов, для получения новых информационных массивов, которые служат исходными базовыми материалами для загрузки в банки данных фундаментальных термодинамических, термодинамических констант. В то

же время исследование физико-химических свойств соединений мышьяка представляет интерес с точки зрения теоретической химии.

Из конденсированных арсенатов щелочноземельных металлов только для $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ имеется рекомендованное оценочное значение $S^0(298,15)$, равное $284,5 \pm 20,9$ Дж/(моль·К) [1]. Погрешность этой величины достигает 7,3 %. Одним из наиболее подходящих методов для расчета $S^0(298,15)$ арсенатов является система энтропийных инкрементов Кумока [2]. В таблице 4 приведены результаты расчета $S^0(298,15)$ арсенатов по системе Кумока. Кроме того, мы также попытались оценить стандартную энтропию арсенатов с использованием других методов. С применением инкрементов оксидов щелочноземельных металлов и оксида мышьяка (V) [3] вычислены стандартные энтропии арсенатов [4] (табл. 1). Сравнение результатов, вычисленных двумя методами, показывает, что, за исключением отдельных данных, они неплохо согласуются между собой.

Нами для расчета $S^0(298,15)$ арсенатов также разработаны альтернативные энтропийные инкременты ионов AsO_3^- и $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ [43–45]. Инкременты $S^i(298,15)$ мета- и пироарсенатов щелочных металлов [42] с использованием энтропийных инкрементов катионов щелочных металлов Латимера [46] вычислили $S^i(298,15)$ AsO_3^{3-} и $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ для однозарядного катиона, учитывая однотипность и изоструктурность арсенатных и фосфатных ионов по схеме (на примере $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$):

$$\frac{S^i(298,15)\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 1)}{S^i(298,15)\text{P}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 2)} = \frac{S^i(298,15)\text{As}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 1)}{S^i(298,15)\text{As}_2\text{O}_7^{4-}(\text{заряд катиона} + 2)}. \quad (1)$$

Из соотношения (1) вычислили $S^i(298,15)$ $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ для двухзарядного катиона, равную 147,16 Дж/(моль·К). Аналогичным образом рассчитана $S^i(298,15)$ AsO_3^- , равная 64,5 Дж/(моль·К). С использованием $S^i(298,15)$ Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , AsO_4^{3-} [46] и рассчитанных $S^i(298,15)$ AsO_3^- и $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ вычислены стандартные энтропии мета-, пиро- и ортоарсенатов (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Стандартные энтропии арсенатов, вычисленных различными методами

Арсенат	$S^0(298,15)$, Дж/(моль·К)		
	по [42, 43]	по [41]	по схеме (1) [44, 45]
$\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$	151,5	159,3	160,8
$\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$	165,6	174,8	167,9
$\text{Sr}(\text{AsO}_3)_2$	186,0	185,8	179,2
$\text{Ba}(\text{AsO}_3)_2$	201,1	196,4	186,3
$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	180,0	182,3	210,8
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$	208,3	213,3	225,0
$\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$	249,1	235,2	247,6
$\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_7$	291,1	256,5	261,8
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	208,6	224,5	254,4
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	251,0	271,0	275,7
$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	312,1	304,0	309,6
$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$	375,3	335,8	330,9

Как видно из таблицы 1, полученные результаты по схеме (1) находятся в очень хорошем согласии с данными, найденными по системе Кумока, что показывает одинаковую применимость обоих методов расчета в наших условиях.

Экспериментальные данные по теплоемкостям арсенатов щелочноземельных металлов, за исключением $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ [5–7], в литературе отсутствуют. Опыты по определению теплоемкости арсенатов кальция проведены на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15–673 К. Предел допускаемой погрешности $\pm 10,0$ %. Время запаздывания нагревания образца до необходимой температуры регистрировалось визуально. Калориметрические опыты при каждой температуре проводились трижды, и результаты усреднялись. Ниже на рисунке и в таблице 2 приведены результаты калориметрических исследований.

Математической обработкой экспериментальных данных установлено, что температурные зависимости мольной теплоемкости арсенатов кальция описываются следующими уравнениями [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0(\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2) = 239,99 + 170,2 \cdot 10^{-3} T - 26,70 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298-700 \text{ К}), \quad (2)$$

$$C_p^0(\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7) = 108,15 + 298,64 \cdot 10^{-3} T + 5,95 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298-700 \text{ К}). \quad (3)$$

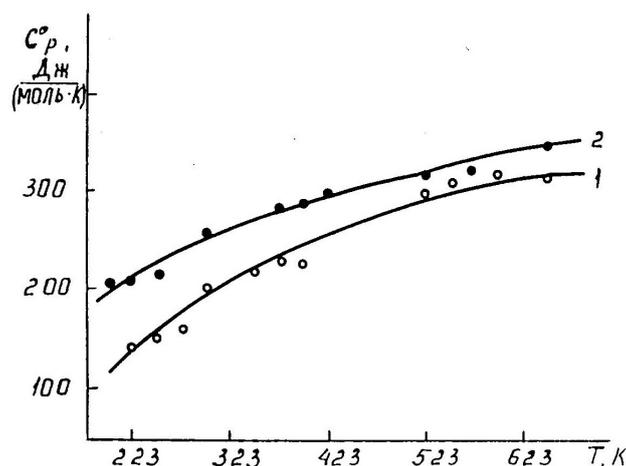


Рис. Теплоемкость арсенатов кальция: 1 — $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$; 2 — $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения теплоемкости

T, K	$C_p(T)_{\text{уд.}}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$C_p^0(T)_{\text{мольн.}}, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	T, K	$C_p(T)_{\text{уд.}}, \text{Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	$C_p^0(T)_{\text{мольн.}}, \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$			$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$		
223	0,417	142,77	198	0,521	207,44
248	0,428	146,21	223	0,526	209,44
273	0,461	157,65	248	0,536	213,50
298,15	0,596	203,81	298,15	0,646	257,45
348	0,636	217,53	373	0,716	285,36
373	0,661	225,96	398	0,730	290,89
398	0,674	230,49	423	0,742	295,55
523	0,860	294,08	523	0,780	310,70
548	0,908	310,55	573	0,800	318,74
598	0,909	311,03	648	0,861	342,87
648	0,918	313,86	—	—	—

В связи с тем, что возможность прибора не позволяет вычислить $S^0(298,15)$ арсенатов непосредственно из экспериментальных данных, их оценили с помощью надежных расчетных методов. Как было указано выше, наиболее приемлемой для нашего случая оказалась система термодинамических инкрементов энтропии и теплоемкости Кумока [2]. Например, $C_p^0(298,15)$ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ по инкрементам теплоемкости [2] равна 260,1 Дж/(моль·К), что отличается от наших экспериментальных данных всего на 1,0 %. Вычисленное значение $S^0(298,15)$ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ по энтропийным инкрементам Кумока равно 271,0 Дж/(моль·К) [8]. Достоверность этой расчетной величины подтверждается другими методами. Например, по методу Латимера [9] она равна 275,7 Дж/(моль·К) [9]. Учитывая максимальную погрешность, допускаемую прибором (~10,0 %), вычисленное значение $S^0(298,15)$ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ в данном случае вполне может служить в качестве опорного значения для расчета $S^0(T)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$. Аналогичным образом вычислена $S^0(298,15)$ $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$, равная 213,3 Дж/(моль·К) [10]. В таблице 3 приведены температурные зависимости термодинамических функций $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Кроме того, при расчете $C_p^0(298,15)$ арсенатов другими методами также получены результаты, практически совпадающие с экспериментальными. Так, взяв в качестве исходных данных наши результаты по $S^0(298,15)$ $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, справочное значение $S^0(298,15)$ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, равное 284,5 Дж/(моль·К) [1] и $T_{\text{пл}}$ арсенатов, найденных при исследовании системы $\text{As}_2\text{O}_5\text{—CaO}$, по методу Ландия вычислили $C_p^0(298,15)$, практически совпадающие с экспериментальными (табл. 4).

Термодинамические функции $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$

T, K	$C_p^0(T),$ Дж/(моль·К)	$S^0(T),$ Дж/(моль·К)	$H^0(T)-H^0(298,15),$ Дж/моль	$\Phi^{\text{ex}}(T),$ Дж/(моль·К)
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$				
298,15	203,81	213,30	–	213,30
300	204,28	214,68	382	213,41
350	217,32	247,16	10952	215,87
400	231,32	277,11	22171	221,68
450	245,47	305,17	34090	229,41
500	255,87	331,78	46722	238,33
550	270,37	357,22	60077	247,99
600	284,98	381,72	74161	258,12
650	299,67	405,44	88977	268,55
700	314,41	428,48	104529	279,15
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$				
298,15	271,0	271,0	–	271,0
300	261,38	272,69	522	270,95
350	277,76	314,27	14020	274,22
400	291,38	352,28	28250	281,65
450	303,46	387,26	43130	291,42
500	314,41	419,86	58580	302,70
550	324,77	450,32	74560	314,76
600	334,69	479,01	91050	327,27
650	344,30	506,18	108020	339,99
700	353,68	532,04	125470	352,79

Т а б л и ц а 4

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей арсенатов кальция и магния

Арсенат	$C_p^0(298,15),$ Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT - cT^2$, Дж/(моль·К)			$\Delta T, \text{K}$
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
$\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$	165,97	164,21	67,97	19,56	298–1067
$\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$	208,70	236,30	49,81	37,68	298–1354
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	255,56	265,62	87,03	31,98	298–1728
$\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$	161,33	157,25	76,37	16,59	298–1073
$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	199,73	192,76	77,63	14,35	298–1244
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	236,99	312,38	21,34	72,60	298–1623

Данные таблицы 4 показывают, что вычисленные значения $C_p^0(298,15)$ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ практически совпадают с опытными. По методу Ландия с использованием инкрементов [2] и экспериментально найденных $T_{\text{пл}}$ арсенатов магния вычислены уравнения температурной зависимости теплоемкостей арсенатов магния.

Список литературы

1. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1979. — Вып. IX. — 576 с.
2. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108–123.

3. Костин Л.П., Ваньков Б.П. Термодинамические свойства некоторых конденсированных фосфатов // Научн. тр. Пермского политехн. ин-та. — 1974. — № 154. — С. 45–50.
4. Кузубекова Х.М., Исабаев С.М., Касенов Б.К. Термодинамический анализ взаимодействия окислов щелочноземельных металлов с пятиокисью мышьяка // Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы — Алма-Ата: Наука, 1980. — С. 115–120.
5. Шарипова З.М., Ашляева И.В., Касенов Б.К. Теплоемкость и термодинамические функции пироарсената кальция // Изв. вузов СССР. Цветная металлургия. — 1990. — № 5. — С. 113–114.
6. Касенов Б.К., Шарипова З.М., Ашляева И.В. Теплоемкость и термодинамические функции ортоарсената кальция // Теплофизика высоких температур. — 1991. — Т. 29. — № 2. — С. 389–390.
7. Касенов Б.К. Синтез и физико-химические свойства арсенатов s- и некоторых p-, d- и f-элементов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М.: МГУ, 1991. — 44 с.
8. Касенов Б.К., Махметов М.Ж., Бухарицын В.О. и др. Термодинамические свойства метаарсената цинка // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1987. — № 6. — С. 8–11.
9. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. — М.: Атомиздат, 1971. — 240 с.
10. Касенов Б.К., Ашляева И.В. О термодинамических свойствах арсенатов щелочноземельных металлов // Физико-химические исследования строения и реакционной способности вещества. — Караганда. Изд-во КарГУ. — 1988. — С. 124–131.

УДК 66.021+661,643

Е.С.Мустафин

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ИССЛЕДОВАНИЕ P–X РАВНОВЕСИЙ РАЗРЕЗОВ As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂, Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ В СИСТЕМЕ As₂O₅ – MgO

As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂ және Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ жүйелерінде түзілетін магний арсенаттарының ыдырау қысымдары зерттелді. Термодинамиканың үшінші заңы бойынша арсенаттардың термодинамикалық қасиеттері қарастырылды. Жоғарыда көрсетілген жүйелер құрамдарының ыдырау температураларының эксперименттік нәтижелерінің негізінде As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂, Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ жүйелері күйлерінің фазалық диаграммаларының T–X құрамдарының lgP–f(1/T) тәуелділік теңдеулері шығарылды.

There were investigated the dissociation pressures of magnesium arsenates which are formed in the systems As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂ and Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇. The thermodynamic characteristics of arsenates were calculated in accordance with the third law of thermodynamics. On the basis of experimental data the dissociation temperatures of compositions of the systems pointed out above were established. The equations of dependencies lgP–f(1/T) of compositions of the T–X phase equilibrium diagrams of As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂ and Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ systems were deduced.

Интенсивное развитие современной технологии производства цветных, редких и благородных металлов связано с вовлечением в переработку мышьяксодержащих материалов, что приводит к увеличению количества мышьяка в отходах и промпродуктах производства, ухудшает экологические показатели технологических процессов. Возможность удаления мышьяксодержащих соединений из технологических процессов сдерживается отсутствием данных по их физико-химическим свойствам, в частности, по их термическим и термодинамическим константам. В то же время исследование физико-химических свойств соединений мышьяка представляет определенный интерес с точки зрения теоретической химии. В связи этим в данной работе проведено исследование арсенатов магния в P–X координатах и расчет их термодинамических свойств.

Равновесным методом «точки росы» исследованы давления диссоциации арсенатов магния, образующихся в системах As₂O₅ – Mg(AsO₃)₂, Mg(AsO₃)₂ – Mg₂As₂O₇ [1, 2].

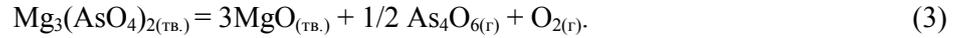
Динамическим методом исследовано давление диссоциации Mg₃(AsO₄)₂ в интервале 1274–1353 °С. Продуктами диссоциации являются MgO_(тв.), As₄O_{6(г)} и O_{2(г)}. Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$\lg K_p = -35,7072 \cdot 10^3 / T + 17,066. \quad (1)$$

Также измерено давление пара As_4O_6 над $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$. Найденная зависимость $\lg P \sim f(1/T)$ описывается уравнением (P , Па):

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} = -8728/T + 5,721. \quad (2)$$

Рассмотрим, как согласуется K_p , вычисленная по (2) с данными уравнения (1). Представляя схему диссоциации в виде:

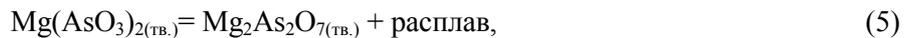


и с учетом перевода кПа в атм получаем:

$$\lg K_p = 1,5(-8728/T) + 1,5(5,721 - 2,0057) + 0,3010 = -13092/T + 5,874. \quad (4)$$

Для получения новых термодинамических констант, а также для выяснения причины противоречивости вышеотмеченных термодинамических характеристик термической диссоциации арсенатов, нами равновесным методом «точки росы» исследованы давления диссоциации мета- и пироарсенатов магния и кальция [3–6].

Из диаграмм состояния системы $\text{As}_2\text{O}_5\text{--MgO}$ видно, что $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ инконгруэнтно распадается по схеме:



где расплав в основном состоит из As_2O_5 , который, в свою очередь, распадается на As_4O_6 (газ) и O_2 (газ). Исходя из изложенного и с учетом данных [3] схему термической диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ можно представить следующим образом:



Для получения зависимостей $\lg P \sim f(1/T)$ использовали уравнения давления пара арсенолита и клаудетита [3, 4] (мм рт. ст.):

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} (\text{арсенолит}) = -(6067 \pm 125)/T + 12,786 \pm 0,319 \text{ (до 475 K)}, \quad (7)$$

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} (\text{арсенолит}) = -5452/T + 11,47, \quad (8)$$

$$\lg P_{\text{As}_4\text{O}_6} (\text{клаудетит}) = -5282/T + 10,908. \quad (9)$$

На основании экспериментальных данных установлено, что зависимость давления пара As_4O_6 от температуры над $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ описывается соотношением (мм рт. ст.)

$$\lg P = -(17274 \pm 181)/T + 18,50 \pm 0,54,$$

откуда вычислена $T_{\text{дисс}} \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$, равная 1073 К. Это значение находится в удовлетворительном согласии с данными T - x фазовой диаграммы (1053 К).

Константу равновесия реакции диссоциации находили по уравнениям [2]:

$$K_p = P_{\text{As}_4\text{O}_6}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}; \quad P_{\text{O}_2} = 2 P_{\text{As}_4\text{O}_6}; \quad K_p = P_{\text{As}_4\text{O}_6}^{1/2} \cdot 2 P_{\text{As}_4\text{O}_6} = 2 P_{\text{As}_4\text{O}_6}^{3/2}, \quad (11)$$

логарифмирование дает:

$$\lg K_p = \lg 2 + 3/2 \lg P_{\text{As}_4\text{O}_6}. \quad (12)$$

С учетом (10–12) K_p диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ имеет вид:

$$\lg K_p = -(25911 \pm 272)/T + 23,74 \pm 0,81, \quad (13)$$

из которого вычислены $\Delta H_{\text{дисс}}$ и $\Delta S_{\text{дисс}}^0 \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ при $T_{\text{дисс}}$, равные соответственно $248,1 \pm 2,6$ кДж/моль и $227,2 \pm 7,7$ Дж/(моль·К). Полученные результаты позволили вычислить по III закону термодинамики термохимические характеристики термической диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ (табл. 1). Необходимые данные для расчета термодинамических характеристик, участвующих в реакции (6) веществ, заимствованы из [7–11].

Таким образом, вычисленное значение $\Delta_f H^0(298,15) \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ с учетом вышеприведенных данных равно $-1734,3 \pm 8,0$ (табл. 1).

На основании T - x фазовой диаграммы состояния системы $\text{As}_2\text{O}_5\text{--MgO}$ и данных работы [2] $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ разлагается по реакции:



Для получения зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ использованы уравнения давления пара арсенолита, клаудетита [7] и расплавленного оксида мышьяка (III) [11] (мм рт. ст.):

$$\lg P = -2929/T + 6,875. \quad (15)$$

На основании математической обработки экспериментальных данных найдена зависимость $\lg P \sim f(1/T)$, которая описывается уравнением (рис., P — мм рт. ст.):

$$\lg P = -(23517 \pm 289)/T + 21,89 \pm 0,23, \quad (16)$$

решением которого определена $T_{\text{дисс}} \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, равная 1244 К. Вычисленная $T_{\text{дисс}} \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ на основании тензиметрических данных находится в хорошем согласии с его температурой инконгруэнтного плавления по T - x фазовой диаграмме, равной 1253 К.

Константа равновесия реакции диссоциации пироарсената магния имеет вид:

$$\lg K_p = -(35276 \pm 433)/T + 27,61 \pm 0,35, \quad (17)$$

решением которого вычислены $\Delta H_{\text{дисс}}^0$ и $\Delta S_{\text{дисс}}^0 \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ при $T_{\text{дисс}}$, равные соответственно $225,1 \pm 2,8$ кДж/моль и $135,9 \pm 2,3$ Дж/(моль·К). Аналогично $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ по III закону термодинамики вычислены стандартные энтальпии диссоциации и стандартная энтальпия образования $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

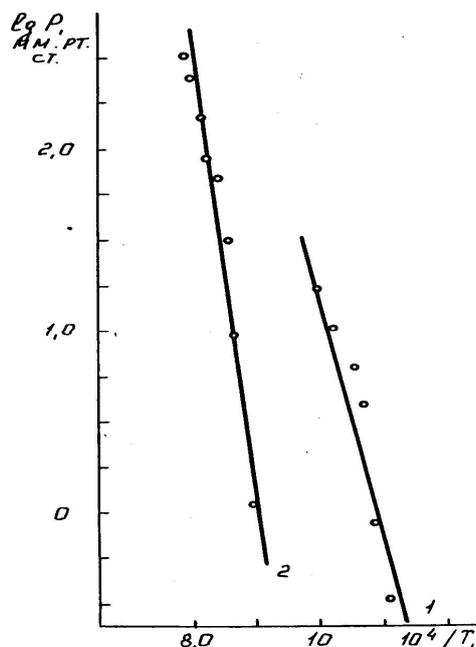


Рис. Зависимость давления пара As_4O_6 над арсенатами магния: 1 — $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$; 2 — $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики термической диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ (I) и $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (II)

$T_{\text{соли}}, \text{K}$	$T_{\text{росы}}, \text{K}$	$\lg P_{\text{опытн.}},$ мм рт. ст.	$\Delta_r \Phi^{\text{xx}}(T),$ Дж/(моль·К)	$\Delta_r H^0(298,15),$ кДж/моль	$-\Delta_r H^0(298,15),$ кДж/моль
I					
903	459	-0,419	221,2	285,5	1719,0
913	473	-0,067	197,3	261,3	1731,0
933	505	0,590	192,9	252,1	1735,7
947	522	0,783	175,4	231,8	1745,9
977	535	1,029	185,0	232,9	1745,3
1018	545	1,222	228,3	265,9	1718,8
Среднее				254,9±3,1734	1734,3±8,0
II					
1128	477	0,054	298,5	415,8	2384,1
1153	532	0,973	300,0	411,8	2385,4
1173	562	1,504	301,4	400,4	2389,2
1188	582	1,837	302,3	406,6	2387,2
1218	597	1,969	294,6	390,4	2392,6
1233	623	2,174	304,3	398,8	2389,8
1248	653	2,392	305,1	396,4	2390,6
1263	670	2,501	305,8	394,0	2391,4
Среднее				401,8±7,2	2388,8±2,4

Для вычисления $T_{\text{дисс.}}$ и термодинамических свойств диссоциации составов выше $T_{\text{лик.}}$ использованы экспериментально определенные нами зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ и $\lg K_p \sim f(1/T)$ диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ и $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ [1, 2], а также аналогичные зависимости для As_2O_5 [3, 4].

Экспериментально найденные зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ для диссоциации $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ и $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ соответственно имеют следующие соотношения:

$$\lg P \text{ мм рт.ст. } \text{As}_4\text{O}_6[\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2] = -17274 \pm 181/T + 18,50 \pm 0,34, \quad (18)$$

$$\lg P \text{ мм рт.ст. } \text{As}_4\text{O}_6[\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7] = -23517 \pm 289/T + 21,29 \pm 0,23, \quad (19)$$

а аналогичные соотношения для $\lg K_p \sim f(1/T)$ описываются следующими уравнениями:

$$\lg K_p[\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2] = -25911 \pm 272/T + 23,74 \pm 0,81, \quad (20)$$

$$\lg K_p[\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7] = -35276 \pm 433/T + 27,61 \pm 0,35. \quad (21)$$

Используя вышеуказанные данные, нами вычислены $T_{\text{дисс.}}$, $\Delta H^\circ_{\text{дисс.}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{дисс.}}$ составов выше $T_{\text{лик.}}$, которые представлены впервые в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Зависимости $\lg P \sim f(1/T)$ и термодинамические характеристики термической диссоциации
разрезов $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$ (I) $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2 - \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ (II) системы $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$**

Мол. % As_2O_5	Коэффициенты уравнения $\lg P \text{ мм рт. ст. } \text{As}_4\text{O}_6 = -A/T + B$		$T_{\text{дисс.}}, \text{ К}$	$\Delta H^\circ_{\text{дисс.}},$ кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{дисс.}},$ Дж/(моль К)
	A	B			
I					
0	17274	18,50	1073	248,1	227,2
10	16559	17,90	1069	252,3	232,7
20	15844	17,30	1063	256,7	238,2
30	15129	14,30	1058	260,9	243,7
40	14415	16,10	1054	265,2	249,2
50	13701	15,50	1046	269,5	254,7
60	12986	14,90	1039	273,8	260,1
70	12271	14,30	1031	278,1	265,6
80	11556	13,70	1023	282,3	271,1
90	10839	13,10	1013	286,6	276,6
100	10127	12,50	1003	290,9	282,1
II					
мол. % $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$					
0	17274	18,50	1073	248,1	227,2
10	17898	18,78	1093	245,7	218,5
20	18523	19,06	1112	243,5	215,7
30	19147	19,34	1130	241,2	201,0
40	19771	19,62	1149	238,9	192,3
50	20396	19,90	1166	236,6	183,5
60	21020	20,17	1183	234,3	174,8
70	21644	20,45	1199	232,0	166,1
80	22268	20,73	1215	229,7	157,4
90	22890	21,01	1230	227,4	148,6
100	23517	21,29	1244	225,1	139,9

Таким образом, впервые в достаточно полном объеме исследованы P - T и P - X фазовые диаграммы системы As_2O_5 - MgO .

Список литературы

1. Касенов Б.К., Ашляева И.В. Теплофизические характеристики термической диссоциации метаарсената магния // Изв. вузов СССР. Сер. физ. — 1991. — № 5. — С. 120–121.
2. Ашляева И.В., Касенов Б.К., Бухарицын В.О. Термодинамика термической диссоциации пироарсената магния // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. — 1991. — Т. 23. — № 3. — С. 122–123.
3. Касенов Б.К. Синтез и физико-химические свойства арсенатов s- и некоторых p-, d- и f-элементов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М.: МГУ, 1991. — 44 с.

4. *Ашляева И.В., Касенов Б.К., Бухарицын В.О.* Термодинамика термической диссоциации пироарсената магния // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. — 1991. — Т. 23. — № 3. — С. 122–123.
5. *Касенов Б.К., Ашляева И.В.* Оценка термодинамических констант реакций термической диссоциации метаарсенатов щелочноземельных металлов // Журн. прикл. химии. — 1990. — Т. 63. — № 2. — С. 424–426.
6. *Касенов Б.К., Ашляева И.В.* Термодинамические характеристики термической диссоциации некоторых арсенатов щелочноземельных металлов // Термодинамика и кинетика технологических процессов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1992. — С. 24–26.
7. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1979. — Вып. IX. — 576 с.
8. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — М.: Наука, 1968. — Вып. III. — 221 с.
9. *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵ Paskals) Pressure and Higher Temperatyres. — Washington, 1987. — 456 p.
10. *Karuts J., Stranski J.N.* Über die Verdampfung von Arsenolith und claudetit // Z. anorgan. allgem. Chem. — 1957. — Bd. 292. — № 5–6. — S. 330.
11. *Казенас Е.К., Чижиков Д.М.* Давление и состав пара над окислами химических элементов. — М.: Наука, 1976. — 342 с.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.244:[542.91+539.26]

А.Т.Дюсекеева, К.Т.Рустембеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ ТЕЛЛУРИТОВ НЕКОТОРЫХ s-d-ЭЛЕМЕНТОВ

Қатты фазалық әдіспен теллур (IV) оксиді, мырыш, кадмий оксидтері және s-металдары карбонаттарының әрекеттесуі нәтижесінде алғашқы рет мырыш және кадмийдің s-элементтерімен қос теллурииттері синтезделді. РФА әдісімен олардың сингония түрлері, элементар ұяшықтарының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды.

Double zinc and cadmium tellurites with s-elements have been synthesised for the first time from oxides of tellurium (IV), zinc, cadmium and carbonates of s-elements by solid-phase method. Types of singony, parametres of connection unit cell, roentgen and picknometric densities were determined by the method of X-ray analysis.

В современной технике все большую роль приобретают редкие и рассеянные элементы, поэтому способам получения и изучению свойств разнообразных их соединений с уникальными физико-химическими свойствами уделяется большое внимание. Важное место среди редких элементов, применяемых в современной технике, занимает теллур. Установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ является одной из важнейших проблем современной неорганической химии. Знание взаимосвязи строения и свойств позволяет систематизировать, а также предсказывать существование соединений с заданными свойствами. Для этого, несомненно, нужны всесторонние данные систематических исследований по определенным классам химических соединений.

Проведенные некоторыми зарубежными учеными систематические исследования перспективных по электрическим свойствам материалов показали, что электрические параметры сложных оксидов определяются не только сложным химическим составом, но также фазовым составом и структурой кристаллической решетки. Стехиометрия фаз и симметрия их кристаллических решеток зависят от вида элементов, входящих в состав вещества. Информация о получении соединений новых составов на основе оксидов щелочных, щелочноземельных, d-металлов и теллура до нынешнего момента в литературе отсутствует. Оксидные материалы в настоящее время являются самыми распространенными в современной радиоэлектронике и микроэлектронной технике.

Теллуриды — это координационные соединения, которые нашли применение в химической технологии — производстве стекла, керамики, строительных материалов, в физике — как соединения с ценными магнитными и электрическими характеристиками, оптические и термоэмиссионные материалы.

Цель настоящей работы — синтез и исследование рентгенографических свойств новых двойных теллуридов некоторых s-d-элементов.

Для синтеза двойных теллуридов использовали TeO_2 марки «ос.ч.», ZnO , CdO и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.». Навески исходных веществ взвешивались с точностью до четвертого знака после запятой. Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в силитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 25 часов при температуре 400–800 °С с периодическим перетиранием в ступке; далее при 400 °С в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильных при низких температурах соединений.

Проведен химический анализ на содержание теллура, а также оксидов натрия, калия, магния, цинка, кадмия [1–3]. Для анализов и приготовления растворов применяют дистиллированную воду по ГОСТу 6709–72 и реактивы квалификации «х.ч.».

Определение содержания теллура [1, 3]. Навеску 0,250 г пробы, взятую с точностью 0,0002 г, разлагают при нагревании в 5 мл соляной кислоты и 2 мл азотной кислоты. Выпаривают раствор на водяной бане, затем приливают 5 мл соляной кислоты и снова выпаривают; эту операцию повторяют еще раз.

К остатку от выпаривания приливают 10 мл соляной кислоты и после растворения остатка — 40 мл воды. Раствор переливают в коническую колбу емкостью 500 мл, прибавляют 150 мл воды, 50 мл 0,1 н. раствора дихромата калия и нагревают до температуры 80 °С, затем охлаждают. После охлаждения прибавляют 10 мл серной кислоты, 5 мл фосфорной кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до тех пор, пока раствор не приобретет желто-зеленую окраску; после этого прибавляют 8–10 капель 0,2 %-го раствора дифениламиносульфоната натрия и продолжают титрование раствором соли Мора до перехода окраски раствора от фиолетовой к зеленой.

Соотношение концентраций растворов соли Мора и дихромата калия (K) устанавливают следующим образом.

В коническую колбу емкостью 500 мл отмеривают 20 мл 0,1 н. раствора дихромата калия, прибавляют 200 мл воды, 10 мл соляной кислоты, 10 мл серной кислоты, 5 мл фосфорной кислоты и титруют в присутствии индикатора 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски от фиолетовой к зеленой.

$$K = \frac{V_1}{V_2}, \quad (1)$$

где V_1 — объем раствора дихромата калия в мл; V_2 — объем раствора соли Мора в мл.

Содержание теллура в % (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2 \cdot K) \cdot T}{G} \cdot 100, \quad (2)$$

где T — титр раствора дихромата калия по теллуру в граммах; V_1 — объем раствора дихромата калия в мл; V_2 — объем раствора соли Мора в мл; K — соотношения концентраций растворов дихромата калия и соли Мора; G — навеска теллура в граммах.

Максимально допустимое расхождение между результатами анализа 0,5 %.

Определение содержания оксидов калия и натрия [2]: навеску материала 0,2 г (при массовой доле оксидов калия или натрия до 0,5 %) и 0,1 г (при массовой доле этих оксидов свыше 0,5 %) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 3 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 10–15 см³ фтористоводородной кислоты и ведут растворение при слабом нагреве до разложения силикатов. Выпаривают до влажных солей, затем снова приливают 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают раствор до прекращения выделения паров серного ангидрида.

К сухому остатку прибавляют 5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают, приливают 25–30 см³ горячей воды и снова нагревают до растворения основной массы солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 4 см³ раствора соли цезия, доводят водой до метки и перемешивают. Если растворы мутные, их фильтруют через сухой фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтра.

При массовой доле оксидов калия и натрия 1,5–3,0 % для анализа отбирают аликвотную часть раствора 25 см³ в мерную колбу вместимостью 50 см³, а свыше 3,0 % — в колбу вместимостью 100 см³. Полученные растворы вводят в пламя измерительного прибора и измеряют интенсивность излучения калия при длине волны 766,5 нм и натрия при длине волны 589,0 нм.

Процесс фотометрирования для каждого раствора проводят дважды и берут среднее значение интенсивности излучения. При смене растворов систему распыления промывают водой.

Для внесения в результат анализа поправки на содержание оксидов калия и натрия в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Содержание оксидов калия и натрия находят по градуировочному графику.

Массовую долю оксидов калия и натрия X , % вычисляют по формуле

$$X = \frac{mV}{m_1V_1} \cdot 100, \quad (3)$$

где m — масса оксида калия и натрия, найденная по градуировочному графику, г; m_1 — масса навески, г; V — объем исходного раствора, см³; V_1 — объем аликвотной части раствора, см³.

Анализ на содержание Na_2O , K_2O проведен методом пламенной фотометрии [2], MgO , CdO , ZnO — методом комплексонометрии [3]. Результаты химического анализа продуктов представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты химического анализа двойных теллуридов цинка и кадмия

Соединение	Состав соединения, %					
	Na_2O (K_2O , MgO)		ZnO (CdO)		Te	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	13,02	13,40	17,27	17,40	54,86	55,20
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	18,79	19,00	16,12	16,45	50,99	51,58
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$	12,56	12,20	25,02	25,20	50,27	50,10
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$	8,11	8,26	26,15	26,32	52,05	52,30

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что составы синтезированных соединений соответствуют стехиометрическим количествам составляющих веществ, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальных и теоретических количеств компонентов.

Образование равновесного состава соединений контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени $\tau = 5$ с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобалльной шкале. Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили методом гомологии [4].

Достоверность индексирования контролировалась удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в пикнометрах емкостью 1,00 мл. При этом последовательно выполнялись следующие операции: определение массы пустого пикнометра (M_0); затем пикнометра, заполненного дистиллированной водой (M_1); пикнометра, заполненного тетрабромэтаном (M_2); затем в пикнометр помещали исследуемое вещество и определяли его массу сухим веществом (M_3); наконец, порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу (M_4). Плотность исследуемого образца определяется по формуле:

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}}, \quad (4)$$

где ρ_1 — плотность воды при 20°C ($0,9971$ г/см³); ρ_2 — плотность пикнометрической жидкости, определяемой по формуле:

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1. \quad (5)$$

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент}}$) исследуемых соединений рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0}, \quad (6)$$

где M_r — молекулярный вес исследуемого вещества; Z — число формульных единиц; V^0 — объем ячейки.

Объемы элементарных ячеек (V^0) исследуемых соединений определяли по следующим формулам:

$$\text{— для кубической сингонии} \quad V^0 = a^3, \quad (7)$$

$$\text{— для тетрагональной сингонии} \quad V^0 = a^2 \cdot c, \quad (8)$$

$$\text{— для гексагональной сингонии} \quad V^0 = 0,86 \cdot a^2 \cdot c, \quad (9)$$

$$\text{— для ромбической сингонии} \quad V^0 = a \cdot b \cdot c. \quad (10)$$

В таблице 2 приведены результаты индексирования рентгенограмм порошка исследуемых соединений [5, 6]. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, приведенных в таблице 2, а также согласованность значений рентгеновской и пикнометрической плотности исследуемых соединений.

дуремых соединений (табл. 3) подтверждают корректность проведенного индцирования рентгенограмм исследованных соединений.

Т а б л и ц а 2

Индцирование рентгенограмм двойных теллуритов

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ выч.
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
13	7,1556	195	100	196
17	5,5782	321	001	324
18	5,0765	388	011	396
29	4,4060	515	101	519
22	4,1494	581	111	592
9	3,9406	644	030	653
27	3,5796	780	200	783
10	3,4512	840	130	849
100	2,9381	1158	040	1161
32	2,7789	1295	002	1295
9	2,7341	1338	140	1356
30	2,6430	1432	230	1436
7	2,3928	1742	231	1759
22	2,2835	1918	240	1944
5	2,2136	2041	220	2051
7	2,1633	2137	51	2138
6	2,1120	2242	132	2144
9	2,0432	2395	321	2375
15	1,9171	2721	232	2731
20	1,7872	3131	400	3131
32	1,7643	3213	023	3204
15	1,7322	3333	322	3346
7	1,6480	3682	203	3697
33	1,6354	3740	421	3745
22	1,6239	3792	430	3784
13	1,4676	4643	080	4643
23	1,4203	4957	323	4965
7	1,3639	5376	104	5376
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
21	5,120	382	101	381
15	4,230	559	132	531
14	4,010	622	051	610
9	3,640	755	20	755
12	3,268	936	201	947
16	3,180	989	161	982
100	3,070	1061	080	1068
22	2,977	1128	132	1108
16	2,940	1157	250	1172
10	2,840	1240	142	1225
15	2,810	1266	081	1260
6	2,690	1382	152	1375
19	2,630	1446	181	1449
9	2,540	1550	261	1548
22	2,430	1694	300	1698
7	1,970	2577	282	2592
11	1,909	2744	173	2737
9	1,834	2973	183	2987

I/I_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ эксп.	hkl	$10^4/d^2$ выч.
14	1,751	3262	104	3266
12	1,730	3341	044	3344
11	1,625	3787	402	3788
10	1,590	3956	432	3938
10	1,575	4031	363	4030
7	1,530	4272	481	4279
9	1,500	4444	264	4433
6	1,376	5282	145	5263
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$				
24	5,9940	278	200	272
20	4,6210	468	121	488
15	4,2737	548	220	544
10	4,1135	591	002	591
9	3,8300	682	130	680
7	3,6945	733	112	727
22	3,0849	1051	231	1032
100	3,0291	1090	040	1088
23	2,8586	1259	132	1271
24	2,7091	1363	240	1360
20	2,6290	1447	113	1466
13	2,4273	1697	042	1679
4	2,3448	1819	332	1815
17	1,9057	2754	442	2767
13	1,8279	2993	034	2976
7	1,7145	3402	170	3400
6	1,6600	3629	353	3642
17	1,6189	3816	115	3830
12	1,6095	3860	163	3846
24	1,5858	3977	205	3966
15	1,5196	4331	254	4336
12	1,5148	4358	080	4352
4	1,4137	5004	472	5011
4	1,3580	5440	480	5440
4	1,3159	5775	670	5780
4	1,2894	6015	355	6006
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$				
6	4,3060	539	102	523
7	4,2260	560	201	566
100	3,0931	1045	300	1045
32	2,6786	1394	220	1393
8	2,4791	1627	004	1627
6	2,1264	2212	320	2206
30	1,8945	2786	403	2773
30	1,6163	3828	503	3818
7	1,5476	4175	600	4180
4	1,3398	5571	440	5573
7	1,2292	6618	710	6618
6	1,1988	6958	623	6952

Как видно из данных таблицы 2, величины экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 3) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждает достоверность и корректность результатов индицирования, а также позволяет утверждать, что соединения $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ кристаллизуются в ромбической сингонии, а $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$ и $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ кристаллизуются в тетрагональной и гексагональной сингонии соответственно и имеют параметры элементарных ячеек, представленных в таблице 3 [7–12].

Т а б л и ц а 3

Типы сингонии и параметры элементарных ячеек теллуридов

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å			$V_{\text{яч.}}^0, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см ³	
		a	b	c			рент.	пикн.
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	ромб.	7,15	11,74	5,56	466,71	8	4,86	$4,75 \pm 0,12$
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	ромб.	7,28	24,48	7,21	1284,9	8	2,68	$2,61 \pm 0,08$
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{TeO}_3)_2$	тетрагон.	12,12	–	8,22	1207,47	8	5,60	$5,53 \pm 0,07$
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$	гексагон.	9,28	–	9,92	734,69	6	4,05	$3,96 \pm 0,10$

На основании изложенного выше можно констатировать, что впервые синтезированы твердофазным способом двойные теллуриды цинка и кадмия с s-элементами. Рентгенографически определены типы их сингонии и параметры элементарных ячеек.

Данные рентгенографических исследований показывают, что все синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита P_mZ_m . Рентгенографические характеристики новых теллуридов s-d-элементов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

Список литературы

1. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.–Л.: Химия, 1966. — 976 с.
2. Полуэктов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. — М.: Химия, 1967. — 184 с.
3. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 543 с.
4. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. — М.: МГУ, 1991. — С. 69.
5. Дюсееева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: Автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
6. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2009. — 32 с.
7. Рустембеков К.Т., Дюсееева А.Т., Мустафин Е.С. Синтез и рентгенографическое исследование теллурида цинка-калия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 70–71.
8. Дюсееева А.Т., Рустембеков К.Т. Рентгенографические свойства двойных теллуридов // Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана: Тр. междунар. науч.-практ. конф. (6–7 дек. 2007 г.). — Караганда: Изд-во КарГТУ, 2007. — С. 340–344.
9. Дюсееева А.Т., Рустембеков К.Т., Мустафин Е.С. Рентгенографические характеристики теллурида цинка-натрия // Materialy mezinárodní vědecko-praktické konference «Věda a technologie: krok do budoucnosti — 2008». — Díl 15. Chemie a chemická technologie: Praha, 2008. — С. 92–94.
10. Рустембеков К.Т. Синтез и рентгенография, калориметрия нового двойного теллурида $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 4 (370). — С. 73–77.
11. Дюсееева А.Т., Рустембеков К.Т. Структура сложного теллурида кадмия-натрия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2008. — № 1 (49). — С. 16–19.
12. Рустембеков К.Т., Дюсееева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Известия Томского политехнического ун-та. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 16–19.

К.Т.Рустембеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЯ ТЕЛЛУРИТОВ НЕКОТОРЫХ *s-d*-ЭЛЕМЕНТОВ

*Қатты фазалық әдіспен алғашқы рет кейбір *s-d*-элементтерінің теллуридтері синтезделді. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К температура аралығында қосылыстардың изобаралық жылу сыйымдылықтары зерттеліп, соның негізінде $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділігінің теңдеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды. $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисығында λ -тәрізді эффектiлер байқалды: $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ (348, 523 К), $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ (348, 473 К), $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ (523 К), $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ (323, 523 К). Олар II-текті фазалық түрленулермен байланысты болуы мүмкін.*

*Tellurites of some *s-d*-elements have been synthesised for the first time by solid-phase method. Iso-baric heat capacity, on the basis of which the dependence equations $C_p^0 \sim f(T)$ were selected and thermodynamic functions were determined, was studied by the method of dynamic calorimetry in the range of 298,15–673 K. The λ -shaped effects: $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ (348, 523 K), $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ (348, 473 K), $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ (523 K), $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ (323, 523 K), connected, probably, with phase transition of the second order was observed on dependence diagram $C_p^0 \sim f(T)$.*

Перед современной неорганической химией поставлено немало задач как теоретического, так и прикладного характера. Среди них наиболее важными остаются проблема установления корреляции между составом, строением и свойствами веществ; выявление закономерностей протекания процессов с участием сложных неорганических соединений; использование результатов целенаправленного исследования такого рода соединений для проведения неорганического синтеза; а также разработка новых методов извлечения индивидуальных соединений из многокомпонентного сырья. Все это позволяет не только расширять спектр знаний в отношении исследуемых соединений, но и предоставляет возможность проведения системного анализа, а также служит основанием для осуществления направленного синтеза или селективного извлечения новых неорганических соединений с заданными ценными физико-химическими свойствами.

С этой точки зрения всестороннее и систематическое исследование соединений на основе селена и теллура, обладающих полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, вызывает огромный интерес. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полиселенит-(селенат)-ы, полителлуриды, а также двойные селенаты и теллуриды *s-d*-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями.

С учетом вышеизложенного можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов, а также двойных селенатов и теллуридов *s-d*-элементов представляют значительный как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии.

В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [1, 2]. Современная взаимосогласованная термодинамическая информация новых сложных оксосоединений селена и теллура необходима для определения направления протекания реакций в этих системах, для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной реакции в заданных условиях, определения значений констант равновесия, а также для решения ряда теоретических проблем, связанных с определением энергии связи, резонансной энергии и энергии и природы химической связи. Знание термодинамических и термодинамических свойств сложных оксосоединений необходимо также для создания информационного банка данных термодинамических величин, моделирования процессов синтеза новых веществ с заданными характеристиками и выявления фундаментальной зависимости «структура — энергетика — свойства» у синтезируемых веществ.

В данной работе приводятся результаты синтеза и calorиметрического исследования теплоемкостей новых теллуридов некоторых *s-d*-элементов. Для синтеза двойных теллуридов использовали диоксид теллура марки «ос.ч.», оксиды цинка, кадмия и карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.». Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в силитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 25 часов при температуре 400–800 °С с периодическим перетиранием в ступке; далее при 400 °С в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильных фаз при низких температурах соединений. Проведен химический анализ синтезированных соединений на содержание теллура, а также оксидов натрия, магния, цинка и кадмия по известным методикам [3, 4]. Результаты анализа показали, что содержание указанных элементов в составе синтезированных теллуридов находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа. Индексирование рентгенограммы порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [5]. Корректность индексирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Теплоемкость теллуридов исследовали методом динамической calorиметрии [1, 2] на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15–673 К (табл. 1). Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) [6, 7].

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкостей
 $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	T, K	$C_p \pm \bar{\delta},$ Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4683±0,0162	217±21	498	0,6892±0,0043	319±6
323	0,5230±0,0045	242±6	523	0,6969±0,0052	322±7
348	0,6038±0,0039	279±5	548	0,5827±0,0097	270±13
373	0,4183±0,0108	193±14	573	0,6318±0,0030	292±4
398	0,4972±0,0077	230±10	598	0,6689±0,0043	309±6
423	0,5455±0,0065	252±8	623	0,6947±0,0071	321±9
448	0,6057±0,0086	280±11	648	0,7203±0,0110	333±14
473	0,6312±0,0067	292±9	673	0,7358±0,0051	340±7
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4220±0,0117	193±15	498	0,6476±0,0049	296±6
323	0,4811±0,0069	220±9	523	0,5921±0,0048	270±6
348	0,5304±0,0044	242±6	548	0,5294±0,0049	242±6
373	0,4010±0,0045	183±6	573	0,5905±0,0050	270±6
398	0,5108±0,0034	233±4	598	0,6660±0,0049	304±6
423	0,5983±0,0036	273±5	623	0,7007±0,0052	320±7
448	0,6692±0,0052	306±7	648	0,7484±0,0057	342±7
473	0,7177±0,0048	328±6	673	0,7754±0,0058	354±7
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,3144±0,0082	153±11	498	0,5853±0,0031	286±4
323	0,3745±0,0067	184±9	523	0,5882±0,0061	287±8
348	0,4159±0,0044	203±6	548	0,5134±0,0049	251±7
373	0,4609±0,0045	225±6	573	0,4368±0,0031	213±4
398	0,4991±0,0028	244±4	598	0,4822±0,0022	235±3
423	0,5322±0,0047	260±6	623	0,5399±0,0115	263±16
448	0,5535±0,0044	270±6	648	0,5833±0,0035	285±5
473	0,5734±0,0071	280±10	673	0,6140±0,0081	300±11
$\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,3152±0,0111	159±16	498	0,7057±0,0065	355±9
323	0,4664±0,0070	235±10	523	0,7465±0,0066	376±9

1	2	3	4	5	6
348	$0,4241 \pm 0,0059$	214 ± 8	548	$0,6571 \pm 0,0066$	331 ± 9
373	$0,3774 \pm 0,0061$	190 ± 9	573	$0,5490 \pm 0,0067$	277 ± 9
398	$0,3583 \pm 0,0053$	180 ± 7	598	$0,4938 \pm 0,0066$	249 ± 9
423	$0,5163 \pm 0,0063$	260 ± 9	623	$0,6340 \pm 0,0069$	319 ± 10
448	$0,6100 \pm 0,0060$	307 ± 8	648	$0,6837 \pm 0,0076$	344 ± 11
473	$0,6407 \pm 0,0065$	323 ± 9	673	$0,7378 \pm 0,0078$	372 ± 11

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей — случайные составляющие погрешности Δ [8, 9]. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей не превышают пределы погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Найденное опытным путем значение $C_p^0(298,15)$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне соответствует справочному (79,0 Дж/(моль·К)) [10].

При исследовании зависимости теплоемкостей двойных теллуридов от температуры при 348, 523 К у $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, при 348, 473 К — $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$, при 523 К — $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$ и при 323, 523 К у $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ обнаружены резкие аномальные λ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-рода (рис. 1, 2). Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированных теллуридов.

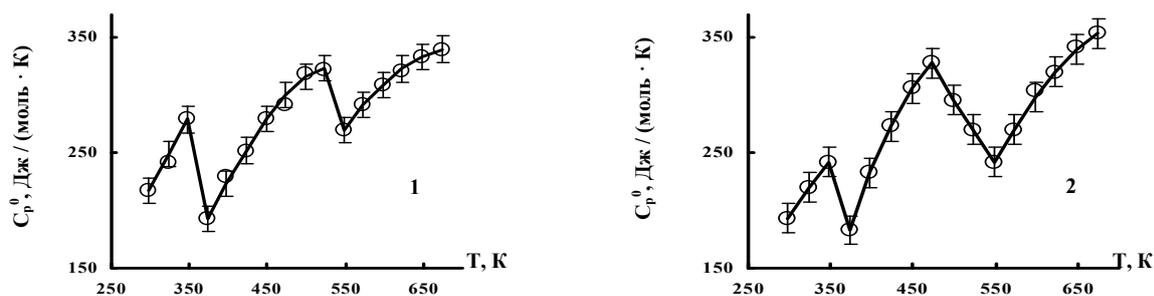


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкостей теллуридов цинка в интервале 298,15–673 К: 1 — $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$; 2 — $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$

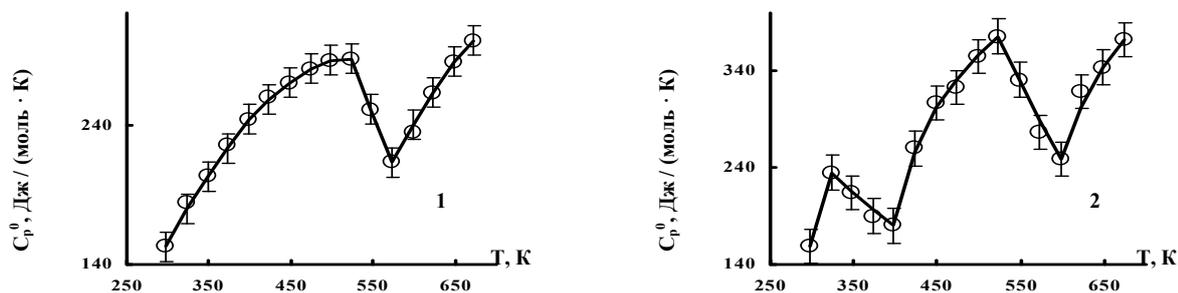


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкостей теллуридов кадмия в интервале 298,15–673 К: 1 — $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$; 2 — $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$

В связи с наличием фазового перехода II рода зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ соединений описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 2.

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной 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 3.

Таблица 2

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ в интервале 298,15–673 К

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	-156,8±5,5	1253,0±44,0	–	298–348
	1473,8±51,7	-3432,4±120,5	–	348–373
	682,3±24,0	-334,0±11,7	-506,7±17,8	373–523
	1427,3±50,1	-2112,8±74,2	–	523–548
	918,1±32,2	-477,1±16,8	-1162,6±40,8	548–673
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$	-102,2±2,7	989,6±23,1	–	298–348
	1064,6±28,1	-2363,2±62,4	–	348–373
	1070,8±28,3	-807,2±21,3	-816,1±21,6	373–473
	915,0±24,2	-1228,4±32,4	–	473–573
	1444,3±38,1	-945,8±25,0	-2054,8±54,3	573–673
$\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$	394,7±12,2	-68,9±2,1	196,0±6,0	298–523
	641,0±19,7	676,9±20,9	–	523–573
	818,4±25,2	-310,6±9,6	-1402,9±43,2	573–673
$\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$	-749,1±27,8	3046,4±113,0	–	298–323
	469,5±17,4	-726,1±26,9	–	323–398
	2237,1±83,0	-2290,8±85,0	-1813,5±67,3	398–523
	1263,6±46,9	-1697,1±63,0	–	523–598
	3836,3±142,3	-3147,4±116,8	-6098,9±226,3	598–673

Таблица 3

Термодинамические свойства $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{MgCd}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaCd}(\text{TeO}_3)_2$ в интервале 298,15 — 673 К

T , К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, 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)
1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	217±8	288±9	–	288±19
300	219±8	289±19	436±15	288±19
325	250±9	308±20	6306±221	289±19
350	282±10	328±21	12960±455	291±19
375	187±7	344±22	18698±656	294±19
400	232±8	356±23	24077±845	296±19
425	260±9	372±24	30236±1061	301±20
450	282±10	387±25	37016±1299	305±20
475	299±11	403±26	44283±1554	310±20
500	313±11	420±27	51938±1823	316±21
525	323±11	434±28	59887±2102	320±21
550	265±9	448±29	67179±2358	326±21
575	292±10	461±30	74233±2606	331±22
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23
675	341±12	512±33	106273±3730	354±23
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	193±5	251±8	–	251±14
300	195±5	252±14	387±10	251±14
325	219±6	268±15	5564±147	251±14
350	244±6	286±16	11359±300	253±14
375	178±5	300±17	16557±437	256±14
400	238±6	314±18	21905±578	259±15

1	2	3	4	5
425	276±7	329±19	28348±748	263±15
450	305±8	346±20	35621±940	267±15
475	326±9	363±20	43512±1149	271±15
500	301±8	379±21	51415±1357	276±16
525	270±7	393±22	58550±1546	282±16
550	239±6	405±23	64917±1714	287±16
575	279±7	417±24	71481±1887	293±17
600	306±8	429±24	78807±2081	298±17
625	327±9	442±25	86734±2290	303±17
650	343±9	445±25	95123±2511	309±17
675	355±9	469±26	103858±2742	315±18
MgCd(TeO₃)₂				
298,15	155±5	247±7	–	247±15
300	156±5	248±15	310±10	247±15
325	188±6	262±16	4611±142	248±15
350	211±6	277±17	9588±295	249±15
375	230±7	292±18	15096±465	252±15
400	245±8	307±19	21028±648	255±15
425	258±8	323±20	27302±841	258±16
450	268±8	338±21	33852±1043	262±16
475	276±8	352±21	40629±1251	267±16
500	282±9	366±22	47593±1466	271±16
525	287±9	380±23	54710±1685	276±17
550	269±8	393±24	61638±1898	281±17
575	252±8	405±25	68144±2099	286±17
600	241±7	415±25	73876±2275	291±18
625	265±8	425±26	80226±2471	297±18
650	284±9	436±26	87102±2683	302±18
675	301±9	447±27	94424±2908	307±19
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23
CaCd(TeO₃)₂				
298,15	159±6	263±10	–	263±18
300	165±6	264±18	324±12	263±18
325	241±9	280±19	5397±200	263±18
350	215±8	297±20	11008±408	265±18
375	197±7	311±21	16164±600	268±18
400	179±7	323±22	20867±774	271±18
425	259±10	337±23	26501±983	274±18
450	311±12	353±24	33667±1249	278±19
475	345±13	371±25	41896±1554	283±19
500	366±14	389±26	50815±1885	288±19
525	376±14	407±27	60120±2230	293±20
550	330±12	424±28	68905±2556	298±20
575	288±11	437±29	76629±2843	304±20
600	245±9	449±30	83292±3090	310±21
625	308±11	461±31	90347±3352	316±21
650	347±13	473±32	98562±3657	322±22
675	373±14	486±33	107590±3992	328±22

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 [11].

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале температур 298,15–673 К определены изобарные теплоемкости новых двойных теллуридов цинка и кадмия с *s*-элементами. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. На кривых зависимостях

$C_p^0 \sim f(T)$ для всех соединений обнаружены резкие аномальные скачки — λ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода. Рассчитаны значения термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Наличие фазового перехода II рода на кривой теплоемкостей дает возможность предположить, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

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

Список литературы

1. Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
2. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2009. — 32 с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.-Л.: Химия, 1966. — 976 с.
4. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. — М.: Металлургиздат, 1963. — 543 с.
5. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
6. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
7. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. — Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. — 48 с.
8. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 221 с.
9. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 183 с.
10. 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.
11. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108–123.

УДК 546.244:[542.91 + 541.1]

К.Т.Рустембеков, А.Т.Дюсекеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И СТРОЕНИЕ ТЕЛЛУРИТОВ НЕКОТОРЫХ s-d-ЭЛЕМЕНТОВ

Зерттелетін қосылыстар құрылымындағы байланыс ұзындығы және валенттік бұрыштарына кванттық-химиялық есептеулер жүргізу арқылы мырыш және кадмийдің s-элементтерімен жаңа қос теллурииттерінің геометриялық құрылыс модельдері ұсынылды.

Models of geometrical structure of new double zinc and cadmium tellurites with s-elements on the basis of quant-chemical calculations on length of communication and valent corner in structures of investigated connections were offered.

Новые представления о химических соединениях и материалах на основе производных элементов 6A группы Периодической системы, о путях и механизмах их формирования, структуре, реакционной способности, как и об их физических свойствах представляют большой научный и практический интерес. Полезность новых знаний объясняется тем, что, во-первых, халькогенсодержащие вещества образуются во многих процессах, связанных с добычей и переработкой природного сырья.

Во-вторых, производные халькогенов всегда присутствуют в отходах и побочных продуктах разнообразных технологических процессов и, следовательно, могут рассматриваться как потенциальные сырьевые источники. В-третьих, они часто входят в состав разнообразных материалов и продуктов, в том числе абсолютно новых. К последним относятся материалы с уникальными электрическими свойствами — сверхпроводимостью, полупроводниковыми свойствами и т.п. Особый интерес в последнем плане, как, впрочем, и для других сфер применения, представляют соединения с нетрадиционными степенями окисления-восстановления халькогенов, а также соединения, в состав которых входят сразу несколько элементов 6А группы, в том числе и кислород. Немного особняком отстоят неорганические соединения халькогенов с полимерным характером, которые, несмотря на относительно слабую изученность, уже сейчас видятся как компоненты перспективных материалов. Поэтому следует отметить, что новейшие знания, касающиеся химии халькогенов и их соединений, представляются актуальными, поскольку имеют широкое применение сейчас и, без сомнения, будут востребованы в будущем.

В связи с этим нами на протяжении ряда лет проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов и двойных селенат-(теллуриды)-ов *s-d*-элементов и изучение их состава, строения, рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств [1–4].

В данной работе представлены результаты квантово-химических исследований по установлению строения теллуридов некоторых *s-d*-элементов. Необходимые для исследования двойные теллуриды цинка и кадмия были синтезированы твердофазным способом из соответствующих стехиометрических количеств оксида теллура (IV) марки «ос.ч.» и оксидов цинка, кадмия и карбонатов щелочных, щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.» [5, 6].

Индивидуальность соединений контролировалась химическим, рентгенофазовым анализами и ИК-спектроскопией [5–10]. Результаты химического анализа свидетельствуют, что составы синтезированных соединений соответствуют стехиометрическим количествам составляющих веществ, что подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальных и вычисленных количеств компонентов. С целью определения равновесного состава, параметров элементарной ячейки и типа сингонии фаз проводили рентгенографическое исследование теллуридов цинка и кадмия с *s*-элементами. Индексирование рентгенограмм порошков проводили методом гомологии. Достоверность индексирования контролировалась удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений ($10^4/d^2$), а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемых соединений. Как известно, инфракрасная спектроскопия является одним из наиболее важных методов для определения строения и идентификации неизвестных неорганических веществ. Этот метод дает непосредственную информацию о присутствии или отсутствии в молекуле ряда функциональных групп. Совокупность результатов этих методов послужила дополнительным подтверждением предлагаемых моделей строения синтезированных соединений.

Квантово-химические исследования устойчивой геометрии двойных теллуридов *s-d*-элементов выполнены квантово-химическим программным пакетом Gaussian-2003, пиктографический анализ был проведен с помощью графического драйвера Gauss View-2003 [3, 4].

В таблице представлены результаты квантово-химических расчетов исследуемых теллуридов цинка и кадмия с *s*-элементами, которые соответствуют устойчивому состоянию (основные длины связей (*d*), величины валентных углов (ω)) структур соединений.

Т а б л и ц а

Основные геометрические параметры структуры двойных теллуридов цинка и кадмия по данным квантово-химических расчетов

Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω , град.
1	2	3	4
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	116
O(3)-Te(1)	2,03	O(4)-Te(1)-O(2)	116
O(4)-Te(1)	2,03	Na(5)-O(3)-Te(1)	110
Na(5)-O(3)	2,06	Na(6)-O(4)-Te(1)	110
Na(6)-O(4)	2,06	Te(7)-O(2)-Te(1)	90
Te(7)-O(2)	2,03	O(8)-Te(7)-O(2)	91

1	2	3	4
O(8)-Te(7)	2,03	O(9)-Te(7)-O(2)	115
O(9)-Te(7)	2,03	O(10)-Te(7)-O(2)	115
O(10)-Te(7)	2,03	Zn(11)-Te(7)-O(2)	90
Zn(11)-O(10)	1,86		
$K_2Zn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	116
O(3)-Te(1)	2,03	O(4)-Te(1)-O(2)	116
O(4)-Te(1)	2,03	K(5)-O(3)-Te(1)	110
K(5)-O(3)	2,70	K(6)-O(4)-Te(1)	110
K(6)-O(4)	2,70	Te(7)-O(2)-Te(1)	90
Te(7)-O(2)	2,04	O(8)-Te(7)-O(2)	91
O(8)-Te(7)	2,04	O(9)-Te(7)-O(2)	119
O(9)-Te(7)	2,16	O(10)-Te(7)-O(2)	119
O(10)-Te(7)	2,16	Zn(11)-Te(7)-O(2)	80
Zn(11)-O(10)	1,86		
$MgZn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	120
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	120
O(4)-Te(1)	2,17	Mg(5)-O(4)-Te(1)	80
Mg(5)-O(4)	1,96	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	119
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Zn(10)-Te(6)-O(2)	80
Zn(10)-O(9)	1,86		
$CaZn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	117
O(3)-Te(1)	2,19	O(4)-Te(1)-O(2)	117
O(4)-Te(1)	2,19	Ca(5)-O(4)-Te(1)	85
Ca(5)-O(4)	2,33	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	92
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	119
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Zn(10)-Te(6)-O(2)	80
Zn(10)-O(9)	1,86		
$SrZn(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	117
O(3)-Te(1)	2,20	O(4)-Te(1)-O(2)	117
O(4)-Te(1)	2,20	Sr(5)-O(4)-Te(1)	86
Sr(5)-O(4)	2,51	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	92
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	119
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Zn(10)-Te(6)-O(2)	80
Zn(10)-O(9)	1,86		
$MgCd(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,02	O(3)-Te(1)-O(2)	119
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	119
O(4)-Te(1)	2,17	Mg(5)-O(4)-Te(1)	80
Cd(5)-O(4)	2,01	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	118
O(8)-Te(6)	2,16	O(9)-Te(6)-O(2)	119
O(9)-Te(6)	2,16	Cd(10)-Te(6)-O(2)	80
Mg(10)-O(9)	1,96		
$CaCd(TeO_3)_2$			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	119
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	119

1	2	3	4
O(4)-Te(1)	2,17	Ca(5)-O(4)-Te(1)	80
Cd(5)-O(4)	2,01	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	116
O(8)-Te(6)	2,19	O(9)-Te(6)-O(2)	116
O(9)-Te(6)	2,19	Cd(10)-Te(6)-O(2)	84
Ca(10)-O(9)	2,33		
SrCd(TeO ₃) ₂			
O(2)-Te(1)	2,03	O(3)-Te(1)-O(2)	119
O(3)-Te(1)	2,17	O(4)-Te(1)-O(2)	119
O(4)-Te(1)	2,17	Sr(5)-O(4)-Te(1)	80
Cd(5)-O(4)	2,01	Te(6)-O(2)-Te(1)	90
Te(6)-O(2)	2,03	O(7)-Te(1)-O(2)	91
O(7)-Te(6)	2,03	O(8)-Te(6)-O(2)	115
O(8)-Te(6)	2,19	O(9)-Te(6)-O(2)	116
O(9)-Te(6)	2,51	Cd(10)-Te(6)-O(2)	86
Sr(10)-O(9)	2,33		

На основании результатов РФА, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов были предложены модели строения синтезированных соединений, изображенных на рисунке.

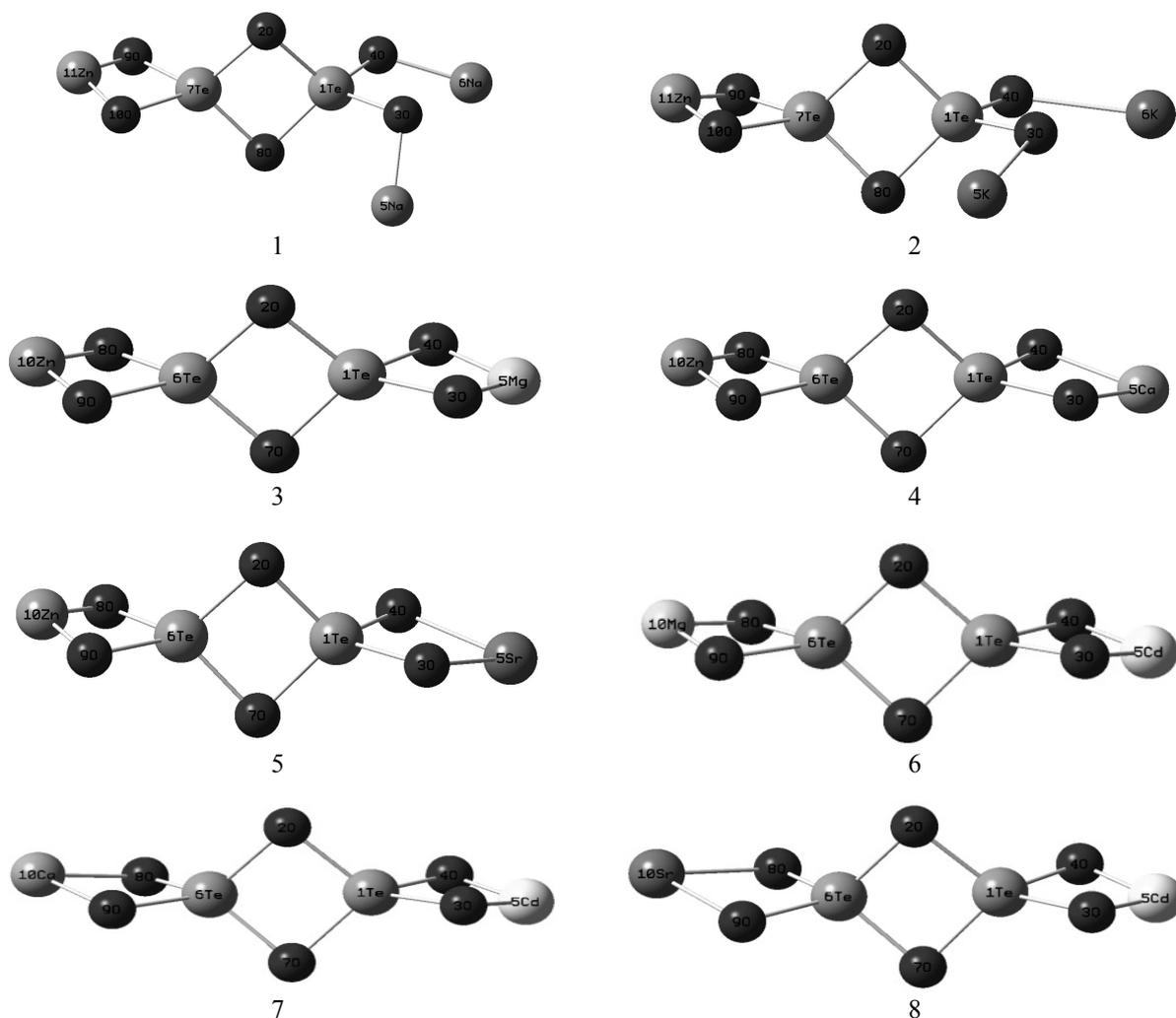


Рис. Модели геометрического строения теллуридов цинка и кадмия с *s*-элементами: 1 — Na₂Zn(TeO₃)₂; 2 — K₂Zn(TeO₃)₂; 3 — MgZn(TeO₃)₂; 4 — CaZn(TeO₃)₂; 5 — SrZn(TeO₃)₂; 6 — MgCd(TeO₃)₂; 7 — CaCd(TeO₃)₂; 8 — SrCd(TeO₃)₂

Таким образом, проведенные квантово-химические расчеты по длине связи и валентному углу в структурах исследуемых соединений позволили предложить модели геометрического строения новых двойных теллуридов цинка и кадмия с *s*-элементами, которые хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии [3, 4, 9–13]. Результаты работы могут быть использованы для выявления зависимости «состав–строение–свойства» в ряду производных халькогенов.

Список литературы

1. *Рустембеков К.Т.* О возможности синтеза полиселенидов и полиселенатов *s*-элементов // Теоретическая и экспериментальная химия: Материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 30-летию КарГУ им. Е.А.Букетова. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2002. — С. 180–182.
2. *Қасымова М.С.* *s*-элементтері полиселенит-(селенат)-тары мен полителлуридтерінің синтезі және термодинамикасы: Хим. ғыл. канд. ... автореф.: 02.00.01, 02.00.04. — Караганда: ҚарМУ, 2002. — 29 б.
3. *Дюсекеева А.Т.* Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых *d*-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
4. *Рустембеков К.Т.* Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2009. — 32 с.
5. *Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Мустафин Е.С.* Синтез и рентгенографическое исследование теллурида цинка-калия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 70–71.
6. *Рустембеков К.Т.* Синтез и рентгенография, калориметрия нового двойного теллурида $MgCd(TeO_3)_2$ // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 4(370). — С. 73–77.
7. *Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т., Мустафин Е.С.* Рентгенографические характеристики теллурида цинка-натрия // Materialy IV mezinarodni vedecko-prakticka konference «Veda a technologie: krok do budoucnosti — 2008». — Dil 15. Chemie a chemicka technologie: Praha. — 2008. — С. 92–94.
8. *Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К.* Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Изв. Томского политех. ун-та. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 16–19.
9. *Рустембеков К.Т.* Колебательные спектры и строение двойных селенатов натрия // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. Сер. Инженерные исследования. — 2009. — № 3. — С. 110–112.
10. *Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т.* Структура сложного теллурида кадмия-натрия // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2008. — № 1(49). — С. 16–19.
11. *Григорьев Ф.В., Зюбин А.С., Дембовский С.А.* Квантово-химическое моделирование структуры стабильности и ИК-спектров дефектов с участием атомов теллура в аморфном селене // ЖНХ РАН. — 2004. — Т. 49. — № 4. — С. 631–635.
12. *Соломоник В.Г., Маренич А.В.* Строение, силовые поля колебательные спектры молекул теллуридов щелочных металлов по данным АВ IВNIO // Ж. структ. хим. РАН. — 1999. — Т. 40. — № 3. — С. 431–443.
13. *Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т.* Колебательные спектры и строение дителлуритокадмата натрия // Академик Ш.Есенов — его роль в развитии науки и техники и в освоении природных ресурсов Казахстана: Материалы респ. науч.-практ. конф., посвящ. 80-летию Ш.Есенова (22–23 нояб. 2007 г.) — Т. 2. — Актау: АктГУ, 2007. — С. 171–173.

Н.Мерхатулы, С.К.Жокижанова, Г.М.Жаксыбай,
Л.Т.Балмагамбетова, Ю.Ю.Смоленков, С.М.Адекенов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

НАПРАВЛЕННЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ГВАЯНОЛИДА ЭСТАФИАТИНА

Гваянолид эстафиатин негізінде бағытталған регио- және стереоселективті синтездер жүзеге асырылды. Нәтижесінде практикалық маңызды жаңа туындылар алынды. Синтезделген қосылыстардың құрылысы ИК-, ЯМР ¹H-спектрлері мәліметтерінің негізінде анықталды.

As a result of regio- and stereospecific synthesis on the base of guaianolide estafiatine new practical important derivatives have been synthesized. The structure of the synthesized compounds IR, NMR ¹H-spectral data have been established.

В связи с полифункциональностью и хиральностью, а также повышенной реакционной способностью гваянолид эстафиатин (1) является интересным и перспективным объектом для направленного синтеза новых хиральных биологически активных соединений [1–4].

С целью направленного синтеза практически значимых производных эстафиатина, в частности, молекулы, содержащей в своей структуре линейную сопряженную диеноновую систему (потенциальный алкилирующий центр), было осуществлено взаимодействие эстафиатина (1) с эфиром трехфтористого бора в хлороформе при комнатной температуре, приводящее к эстафиатону (2) с количественным 98 %-ным выходом (схема 1) (данные спектров ЯМР ¹H приведены в табл. 1), а также его α-бромирование по С-2 (кислый протон) в хлороформе в присутствии уксусной кислоты и *in situ* стадию дегидробромирования с образованием целевого диенона (3), выход которого составил 66 % в расчете на исходный эстафиатин (1).

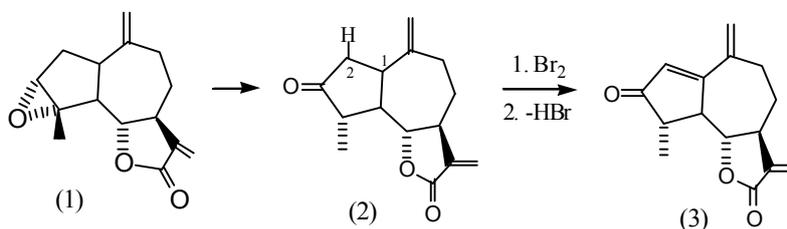


Схема 1

Потенциально противоопухолевое соединение (3) является хиральным кристаллическим веществом состава C₁₅H₁₆O₃ с температурой плавления 123–125 °С (этилацетат) и удельным вращением [α]_D²² –13° (с 0,002; хлороформ).

В ИК-спектре данной молекулы (3) присутствуют полосы поглощения карбонильной группы линейного диенонового фрагмента (1700 см⁻¹), отмечаются полосы поглощения карбонильной группы γ-лактонного цикла в области 1760 см⁻¹ и двойных связей при 1640, 1660 см⁻¹.

В спектре ЯМР ¹H (3) (табл. 1) наблюдаются сигналы протонов вторичной метильной группы при С₄ в виде дублета с центром при 1,52 м.д. и J = 6 Гц, лактонного протона Н₆ в виде триплета при 4,03 м.д. (J = 10 Гц). Кроме того, присутствуют сигналы протонов сопряженной экзометиленовой группы при С₁₃ — два дублета при 5,46 и 6,21 м.д. (J = 3 Гц), сигналы протонов экзометиленовой группы при С₁₄ (в виде двух уширенных синглетов при 4,84 и 4,90 м.д.), смещенные в слабое поле на 0,12 м.д. вследствие сопряжения с новой двойной связью при С₁–С₂.

Другим эффективным алкилирующим центром является бис-(β-хлорэтил)аминный фрагмент (как известно, он является структурной основой целого класса синтетических алкилирующих противоопухолевых препаратов).

С целью синтеза производного с такой алкилирующей группой нами разработано и осуществлено регио- и стереоспецифичное аминирование по реакции Михаэля эстафиатона (2) диэтаноломином в этиловом спирте при слабом нагревании. В результате чего было получено β-гидрокси-аминопроизводное (4) с 86 %-ным выходом (схема 2).

Величины химических сдвигов (δ , м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия (в скобках, в Гц) для эстафиатина (1) и его производных (2), (3)

Протоны	Соединения		
	(1)	(2)	(3)
Me-4	1,53 с.	1,22 д. (6)	1,52 д. (6)
H-3	3,28 уш.с.	—	—
H-4	—	3,95 тр. (8,5)	2,50 м.
H-6	4,01 к. (10,5;9)	5,52 д. (3)	4,03 тр. (10)
H-13a	5,42 д. (3.5)	6,22 д. (3)	5,46 д. (3)
H-13б	6,12 д. (3.5)	4,62 уш.с.	6,21 д. (3)
H-14a	4,78 уш.с.	4,92 уш.с.	4,84 уш.с.
H-14б	4,78 уш.с.	4,92 уш.с.	4,90 уш.с.

Примечание. с. — синглет; д. — дублет; тр. — триплет; к. — квартет; м — мультиплет; дд. — дублет дублетов; уш. — уширенный

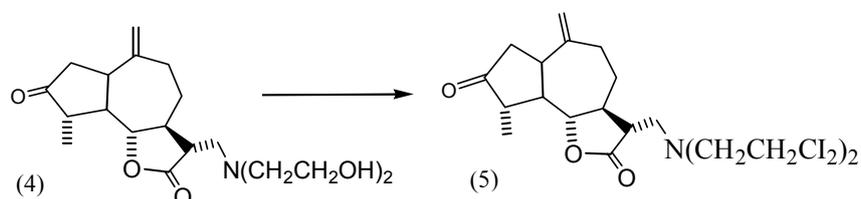


Схема 2

β -Гидрокси-аминопроизводное (4) является кристаллическим веществом состава $C_{19}H_{29}O_5N$ с температурой плавления 175–177 °С (из этанола).

В ИК-спектре данной молекулы (4) присутствуют полосы поглощения гидроксильной группы (3400 см^{-1}), полосы поглощения карбонильной группы лактонного цикла (1770 см^{-1}).

В спектре ЯМР 1H (4) (табл. 2) наблюдается характерный сигнал метильных протонов при С4 в виде дублета с центром при 1,20 м.д. (КССВ 6 Гц), сигнал протона Н4 в виде мультиплета при 2,50 м.д., сигнал протона Н6 в виде триплета при 3,18 с $J = 10$ Гц. Кроме того, присутствуют сигналы протонов С13 в виде уширенного синглета с центром при 3,87 м.д., сигналы экзометиленовых протонов С14 в виде дублета с центром при 4,65 м.д. с $J = 2,5$ Гц, а также наблюдается характерный сигнал гидроксильных протонов аминогруппы в виде уширенного синглета с центром при 3,51 м.д., с интенсивностью 4Н.

Дальнейшее хлорирование β -гидрокси-аминопроизводного (4) с $SOCl_2$ в бензоле при комнатной температуре приводит к конечному бис-этилхлорамину (5) с выходом 80 % (схема 2).

Бис-этилхлорамин (5) является оптически активным кристаллическим веществом состава $C_{19}H_{27}O_3NCl_2$ с температурой плавления 203–205 °С (из диэтилового эфира) и удельным вращением $[\alpha]_D^{20} +39^\circ$ (c 0,007; хлороформ).

В ИК-спектре данной молекулы присутствуют полосы поглощения С–N связи (1310 см^{-1}), полосы поглощения карбонильной группы лактонного цикла (1780 см^{-1}) и двойной связи (1635 см^{-1}).

В спектре ЯМР 1H (5) (табл. 2) наблюдается характерный сигнал метильных протонов при С4 в виде дублета с центром при 1,20 м.д. (КССВ 6 Гц), сигнал протона Н4 в виде мультиплета при 2,50 м.д., сигнал протона Н6 в виде триплета при 3,18 с $J = 10$ Гц. Кроме того, присутствуют сигналы протонов С13 в виде уширенного синглета с центром при 2,96 м.д., сигналы экзометиленовых протонов С14 в виде уширенного синглета при 4,84 и 4,53 м.д., а также присутствуют сигналы метиленовых протонов аминогруппы в виде мультиплета с центром при 4,18 м.д., с интенсивностью 4Н.

С целью синтеза практически значимых *виц*-диамидных производных нами проведено взаимодействие эстафиатина (1) с ацето- и бензонитрилами в присутствии следовых количеств серной кислоты при 0 °С. В результате были получены *виц*-диамиды (6) и (7) с выходами 53 и 56 % (схема 3).

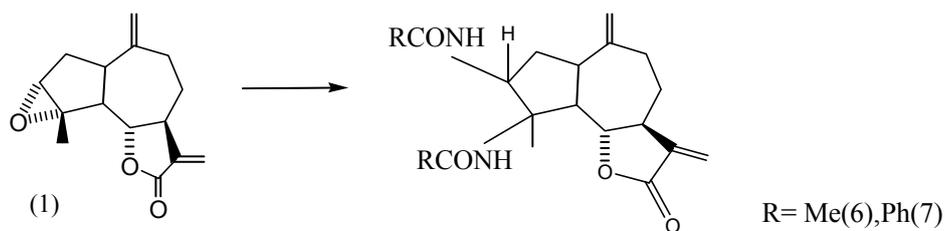


Схема 3

виц-Диамид (6) является оптически активным кристаллическим веществом состава $C_{19}H_{24}O_4N_2$ с температурой плавления 86–88 °С (из этанола) и удельным вращением $[\alpha]_D^{20} +19^\circ$ (c 0,001; хлороформ).

В ИК-спектре данной молекулы присутствуют полосы поглощения С–N связи (1310 см^{-1}), полосы поглощения карбонильной группы лактонного цикла (1780 см^{-1}) и двойной связи (1635 см^{-1}). Данные спектров ЯМР ^1H (6) приведены в таблице 2.

виц-Диамид (7) является также хиральным кристаллическим веществом состава $C_{29}H_{30}O_4N_2$ с температурой плавления 108–110 °С (из этанола) и удельным вращением $[\alpha]_D^{20} +28^\circ$ (c 0,001; хлороформ).

В ИК-спектре данной молекулы присутствуют полосы поглощения С–N связи (1310 см^{-1}), полосы поглощения карбонильной группы лактонного цикла (1770 см^{-1}) и двойной связи (1640 см^{-1}). Данные спектров ЯМР ^1H (7) также приведены в таблице 2.

Как видно из схемы 3, образование амидных групп в положении 3 и 4, по-видимому, происходит вследствие последовательных региоселективных реакций нуклеофильного замещения эпоксидного цикла нитрилами и гидроксирования с последующей *in situ* таутомеризацией промежуточных нитрилов.

Таким образом, синтезированные новые потенциально биологически активные производные эстафиатина представляют интерес для изучения их фармакологической активности.

Т а б л и ц а 2

Величины химических сдвигов (δ , м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия (в скобках, в Гц) для эстафиатина (1) и его производных (4)–(7)

Протоны	Соединения				
	(1)	(4)	(5)	(6)	(7)
Me-4	1,53 с.	1,20 д. (6)	1,20 д. (6)	1,18 с.	1,21 с.
H-3	3,28 уш.с.	–	–	3,75 тр. (5)	3,70 тр. (5)
H-4	–	2,50 м.	2,50 м.	–	–
H-6	4,01 к. (10,5;9)	3,18 тр. (10)	3,18 уш. тр. (10)	3,87 тр. (10)	3,90 тр. (10;5)
H-13а	5,42 д. (3,5)	3,87 уш. с.	2,96 уш. с.	5,43 д. (2,5)	4,84 д. (2,5)
H-13б	6,12 д. (3,5)	3,87 уш. с.	2,96 уш. с.	6,15 д. (2,5)	6,0 д. (2,5)
H-14а	4,78 уш.с.	4,65 д. (2,5)	4,84 уш. с.	5,93 уш. с.	5,71 уш. с.
H-14б	4,78 уш.с.	4,65 д. (2,5)	4,53 уш. с.	5,93 уш. с.	5,71 уш. с.
Другие протоны	–	$N(CH_2CH_2OH)_2$, 3,51 уш. с. (4H)	$N(CH_2CH_2Cl)_2$, 4,18 м. (4H)	$N-CCH_3$, 1,23 с. (6H)	Аром. ядро 7,06 уш. с. (10H)

Примечание. с. — синглет; д. — дублет; тр. — триплет; к. — квартет; м — мультиплет; дд. — дублет дублетов; уш. — уширенный.

Экспериментальная часть

Для флеш-колоночной хроматографии использовали силикагель марки Армосорб с размером частиц 100–160 мкм соотношение сумма-носитель 1:20, элюенты гексан, бензол, петролейный эфир с возрастающим содержанием этилацетата (от 0 до 100 %). Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали тонкослойной хроматографией (ТСХ) на пластинках Silufol UV-254. Хроматограммы проявляли насыщенным раствором перманганата калия.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Алатар-360» в тонком слое и в таблетках с KBr.

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе «Bruker WP-200 sy» (200,13 МГц) и «Bruker AM-400» (400,13 МГц) для растворов в $CDCl_3$, C_5D_5N , C_6D_{12} и C_6D_6 , химические сдвиги приведены в м.д. (δ -шкала) относительно ТМС, КССВ — в Гц.

Оптическое вращение определено на поляриметре СМ-2 и «Polomat А». Температуры плавления определены на приборе «Voetius». Элементный состав полученных веществ определен методом сжигания и с использованием расчета на ЭВМ («Наири-С») по точному значению массовых чисел молекулярных ионов, которые определены методом масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе «Finnigan MAT-8200» (прямой ввод 120°, энергия ионизирующих электронов 70 эВ) на этом приборе сняты масс-спектры полученных соединений.

Эстафиатон (2). К раствору 500 мг (2 ммоль) эстафиатина (1) в 4 мл CHCl_3 прибавляют при комнатной температуре 0,25 мл эфирата трехфтористого бора. Перемешивают в течение 5–7 минут. Затем промывают водой (3×10 мл), сушат над безводным MgSO_4 , отфильтровывают и растворитель упаривают в вакууме, остаток (540 мг) перекристаллизовывают из этилацетата, получают эстафиатон (2) с выходом 470–480 мг (96–98 %) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 140–142 °С.

3-Кето-гвай-1(2),10(14),11(13)-триен-6,12-олид (3). К раствору 95 мг (0,37 ммоль) эстафиатона (2) в 2 мл CHCl_3 в течение 30 минут по каплям добавили 0,017 мл (0,37 ммоль) брома и 0,02 мл уксусной кислоты в 2 мл хлороформа. Реакцию выдерживали в комнатной температуре в течение 4 часов. Затем в смесь добавили бикарбонат натрия и экстрагировали хлороформом. Органический слой сушили над безводным карбонатом натрия, фильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Остаток (0,21 г) хроматографировали на колонке с 4 г силикагеля.

При элюировании колонки смесью этилацетат–гексан (1:9) выделили продукт (3) в виде бесцветных кристаллов состава $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ с т. пл. 123–125 °С (из эфира). R_f 0,47 (этилацетат–гексан, 1:4), выход 60 мг (66 %). $[\alpha]_D^{20} -13^\circ$ (с 0,002; хлороформ). ИК-спектр (ν_{\max} , cm^{-1}): 2940, 1760, 1700, 1640, 1660, 1310, 1265, 1150, 825. Вычислено %: С 73,77; Н 6,55. Найдено %: С 73,33; Н 6,41.

3-Кето-13-бис-(β-гидроксиэтил)-амин-гвай-10(14)-ен-6,12-олид (4). К раствору 200 мг (0,8 ммоль) эстафиатина (1) в 2 мл абсолютном этиловом спирте добавили по каплям раствор диэтанолamina в 1 мл спирта. Реакция проведена при 40 °С в течение 3 часов. После отгонки спирта в вакууме остаток растворили в этилацетате и промыли водой. Экстракт сушили над NaSO_4 и фильтровали. Остаток (0,3 г) хроматографировали на колонке с 6 г силикагеля.

При элюировании колонки этилацетатом получили амин (4) состава $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$, т. пл. 175–177 °С (из эфира). R_f 0,15 (этилацетат–гексан, 3:2). Выход 242 мг (86 %). ИК-спектр (ν_{\max} , cm^{-1}): 3400, 2930, 1770, 1635, 1450, 1180, 1050, 915, 830, 770. Вычислено в %: С 65,32; Н 7,73; N 4,01. Найдено в %: С 65,21; Н 7,42; N 4,25.

3-Кето-13-бис-(β-хлорэтил)-амин-гвай-10(14)-ен-6,12-олид (5). К раствору 110 мг (0,31 ммоль) амина (4) в 1 мл абсолютного этилового спирта добавили при 0 °С по каплям раствор хлористого тионила в 2 мл бензола. Реакцию выдерживали в течение 5 часов. Потом отогнали избыточное количество хлористого тионила и бензола в вакууме. К остатку добавили воду и экстрагировали с этилацетатом. Экстракт сушили над NaSO_4 , остаток (0,16 г) хроматографировали на колонке с 4 г силикагеля.

При элюировании колонки бензолом получили соединение (5) в виде бесцветных кристаллов состава $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{NCl}_2$, R_f 0,32 (этилацетат–петролейн. эфир, 3:2). Т. пл. 203–205 °С (эфир). Выход 96 мг (80 %). $[\alpha]_D^{20} +39^\circ$ (с 0,007; хлф.). ИК-спектр (ν_{\max} , cm^{-1}): 2935, 1780, 1750, 1655, 1635, 1450, 1310, 1265, 1170, 1010, 970, 910, 830, 740. Вычислено в %: С 58,76; Н 6,95; N 3,6. Найдено в %: С 58,32; Н 6,62; N 3,4.

Диацетамид (6). 200 мг (0,8 ммоль) эстафиатина растворили в 0,4 мл (7,2 ммоль) ацетонитрила, затем при температуре 0 °С прибавили по каплям 1 мл серной кислоты. При этой температуре смесь выдерживали в течение 25 минут. Затем прилили воду и нейтрализовали карбонатом натрия. Экстрагировали этилацетатом, сушили над сульфатом натрия. Остаток (0,19 мг) хроматографировали на колонке с 4 г силикагеля.

При элюировании колонки бензолом выделили кристаллическое вещество (6) состава $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, т. пл. 86–88 °С (бензол), R_f 0,3 (этилацетат–бензол, 2:3). Выход 145 мг (53 %). $[\alpha]_D^{20} +19^\circ$ (с 0,001; хлф.).

ИК-спектр (ν_{\max} , cm^{-1}): 3520, 3460, 2940, 1760, 1710, 1675, 1595, 1465, 1270, 1160, 1120, 1010, 960, 895, 830.

Дибензамид (7). 200 мг (0,8 ммоль) эстафиатина растворили в 0,74 мл (7,2 ммоль) бензонитрила, при температуре 0 °С прибавили по каплям 1 мл серной кислоты. При этой температуре смесь выдерживали в течение 25 минут. Затем прилили воду и нейтрализовали карбонатом натрия. Экстрагировали этилацетатом, сушили над сульфатом натрия. Остаток (0,35 мг) хроматографировали на колонке с 8 г силикагеля.

При элюировании колонки смесью бензол-этилацетат (9:1) выделили вещество (7) состава $C_{29}H_{30}O_4N_2$, R_f 0,37 (этилацетат–петр. эф. 3:2). Выход 210 мг (56 %). $[\alpha]_D^{20} +28^\circ$ (с 0,001; хлф). ИК-спектр (ν_{\max} , cm^{-1}): 3400, 2940, 1765, 1710, 1675, 1595, 1465, 1270, 1160, 1120, 1010, 960, 895, 830.

Список литературы

1. Адекенов С.М., Кагарлицкий А.Д. Химия сесквитерпеновых лактонов. — Алма-Ата: Гылым, 1990. — 187 с.
2. Тарасов В.А., Абдуллаев Н.Д. // Химия природ. соедин. — 1976. — № 2. — С. 263.
3. Bohlmann F., Zdero C. // Phytochemistry. — 1982. — Vol. 21. — № 10. — P. 56.
4. Irwin M.A., Geisman T.A. // Phytochemistry. — 1973. — Vol. 12. — № 4. — P. 871.

УДК 547.314.332.315.2

Н.Мерхатулы, С.К.Жокижанова, Г.М.Жаксыбай,
Л.Т.Балмагамбетова, Ю.Ю.Смоленков, С.М.Адекенов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букедова

РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ ПРИСОЕДИНЕНИЙ АМИНОВ К ЭВДЕСМАНОЛИДУ α -САНТОНИНУ. СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

α -Сантониннің аминдендіру реакцияларының нәтижесінде практикалық маңызды азот атомынан тұратын туындылары синтезделді. Синтезделген қосылыстардың құрылысы ИҚ-, ЯМР 1H -спектрлері мәліметтерінің негізінде анықталды.

As a result of amination of α -santonine practically important nitrogenated derivatives derivatives have been synthesized. The structure of the synthesized compounds IR-, NMR 1H -spectral data have been established.

Доступный и оптически чистый (-)- α -сантонин (1) представляет большой интерес с точки зрения изучения реакций нуклеофильных присоединений аминов, а также синтеза новых, потенциально биологически активных азотсодержащих производных, в том числе хиральных [1, 2].

Наибольший интерес вызывают реакции присоединения аминов к сопряженной циклогексадиеновой системе молекулы (системе с делокализованной химической связью), по структуре напоминающей кросс-сопряженное соединение, где поляризуемость связей ниже, чем в обычных α,β -ненасыщенных (т.е. винилогичных) карбонильных соединениях. Но в то же время, как показывают данные литературы [3, 4] и собственные результаты, циклогексадиеновая система сантонина склонна к процессу ароматизации, например, легко подвергается в присутствии кислотных катализаторов диенон-фенольной перегруппировке по Вагнеру-Меервейну, с образованием ароматического соединения. Нами были изучены реакции сантонина с различными аминами. Так, взаимодействие α -сантонина (1) с первичными алифатическими и жирноароматическими аминами: моноэтаноломином, метиламином и бензиламином в этанольной среде при кипячении приводит к образованию только продуктов аминолита лактонного цикла сантонина — 6-гидрокси-амидам (2), (3) и (4), с выходами 81, 74 и 50 % соответственно (схема 1).

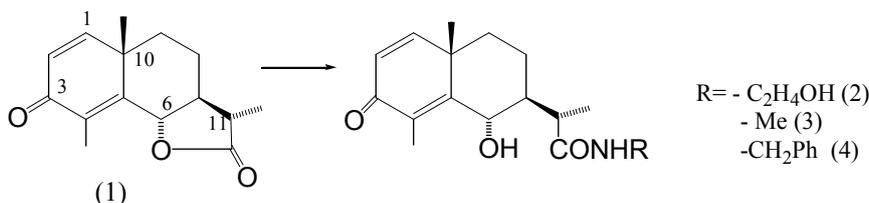


Схема 1

Низкий выход гидроксиамида (4) (всего 50 %), очевидно, связан со слабыми основными свойствами бензиламина по сравнению с первичными алифатическими аминами.

Моноэтаноламид сантонина (2) является кристаллическим веществом состава $C_{17}H_{24}O_4N$ (R_f 0,24; ТСХ этилацетат–бензол, 3:2) с температурой плавления 134–137 °С (спирт этиловый) и $[\alpha]_D^{20} -121^\circ$ (c 0,1; этанол).

В ИК-спектре данной молекулы (2) присутствуют полосы поглощения амидной группы (1660, 3450 cm^{-1}) и гидроксильной группы (3540 cm^{-1}).

В ЯМР 1H -спектре (2) (табл. 1) наблюдаются сигналы протонов метильной группы при C_{10} в виде синглета при 1,03 δ , сигналы протонов метильной группы при C_4 — синглет при 2,69 δ , а также сигналы вторичных метильных протонов при C_{11} в виде дублета при 1,37 δ ($J = 7,5$ Гц), сигнал гем-гидроксильного протона при C_6 в виде уширенного дублета при 4,77 δ ($J = 11$ Гц). Кроме того, отмечается сигнал, отнесенный к протону связанного с атомом азота моноэтанольного фрагмента — квартет при 3,55 δ ($J = 7,5$ и 7 Гц), сигналы метиленовых групп в виде квинтета при 3,78 δ ($J = 12,5$; 5 Гц) и триплет при 4,01 δ ($J = 5$ Гц), сигналы протонов гидроксильной группы — уширенный синглет при 5,05 м.д., а также присутствуют сигналы олефиновых протонов при C_1 и C_2 — два дублета при 6,32 и 6,53 δ ($J = 10$ Гц).

Метиламид (3) — это бесцветное кристаллическое вещество состава $C_{16}H_{23}O_3N$, R_f 0,26 (ТСХ этилацетат–бензол, 3:2), т. пл. 159–161 °С (из этилового спирта) $[\alpha]_D^{22} -36,8^\circ$ (c 0,05, хлороформ).

По ИК-спектру данной молекулы (3) подтверждается наличие амидной (1660, 3450 cm^{-1}) и гидроксильной групп (3550 cm^{-1}).

В ЯМР 1H -спектре (3) (табл. 1) присутствуют сигналы протонов ангулярной метильной группы при C_{10} в виде синглета при 1,04 δ , сигналы протонов метильной группы при C_4 — синглет при 2,69 δ , сигналы вторичных метильных групп при C_{11} — дублет при 1,35 δ ($J = 7,5$ Гц). А также сигналы протонов метиленовой группы при двойной связи — дублет при 2,91 δ ($J = 5$ Гц), сигнал протона у атома азота в виде квартета при 3,51 δ ($J = 6,5$ и 4 Гц), сигнал гем-гидроксильного протона при C_6 — дублет при 4,76 δ ($J = 10$ Гц). Отмечаются сигналы олефиновых протонов при C_1 и C_2 в виде двух дублетов при 6,34 и 6,76 δ ($J = 10$ Гц), а также сигнал гидроксильного протона — синглет при 4,90 δ .

Бензиламид (4) также является кристаллическим веществом состава $C_{22}H_{27}O_3N$ с температурой плавления 176–179 °С (из этилового спирта) и удельным вращением $[\alpha]_D^{20} -99,3^\circ$ (c 0,01; спирт этиловый).

В ИК-спектре данной молекулы (4) присутствуют полосы поглощения карбонила амидной группы (1660, 3450 cm^{-1}), гидроксильной группы (3540 cm^{-1}) и ароматического ядра (1600, 1510 cm^{-1}). Данные спектров ЯМР 1H амида (4) приведены в таблице 1.

Реакция α -сантонина (1) с вторичными алифатическими аминами — диэтианоламином и диэтиламином, в тех же условиях, в основном приводит к образованию продуктов аминолиза лактонного цикла — амидам (5) и (7) с выходами 53 и 58 %, а также, хотя и с минорными выходами, к продуктам присоединения к циклодиеновой системе по Михаэлю — аминокаддуктам (6) и (8) с выходами 14 и 15 % (схема 2).

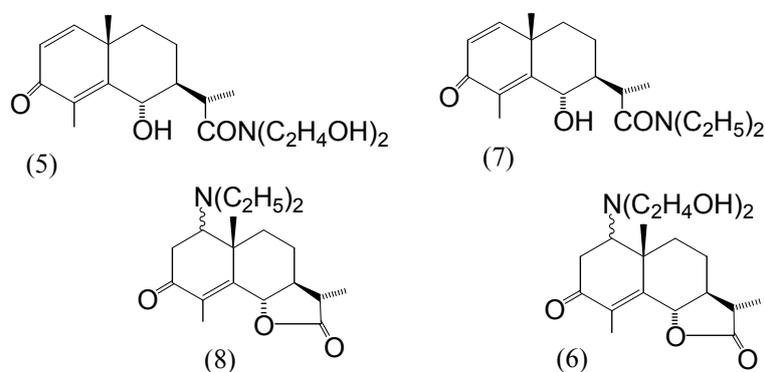


Схема 2

Гидроксидиэаноламид (5) является хиральным кристаллическим веществом состава $C_{19}H_{29}O_5N$ (R_f 0,12) с температурой плавления 189–191 °С (из этанола) и удельным вращением $[\alpha]_D^{20} -115,6^\circ$ (c 0,01; спирт этиловый).

В ИК-спектре данной молекулы (5) присутствуют полосы поглощения амидной группы (1660 см^{-1}), гидроксильной группы (3540 см^{-1}), кетогруппы (1700 см^{-1}) и C–N связи (1185 см^{-1}).

Диэтаноламин сантонина (6) — хиральное кристаллическое вещество состава $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}$ с температурой плавления $149\text{--}151^\circ$ (из этанола) и $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -103,1^\circ$ ($c\ 0,01$; спирт этиловый).

В ИК-спектре аминокаддукта (6) присутствуют полосы поглощения карбонильной группы лактонного цикла (1750 см^{-1}), кетогруппы (1700 см^{-1}), C–N связи (1185 см^{-1}) и гидроксильной группы (3530 см^{-1}).

Т а б л и ц а 1

Величины химических сдвигов (δ , м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия (в скобках, в Гц) для сантонина (1) и его производных (2)–(4)

Протоны	Соединения			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Me-4	2,15 уш. с.	2,61 с.	2,69 с.	2,70 с.
Me-10	1,33 с.	1,03 с.	1,04 с.	1,04 с.
H-1	6,28 д. (10)	6,32 д. (10)	6,34 д. (10)	6,34 д. (10)
H-6	4,80 уш. д. (11)	4,77 уш. д. (11)	4,76 д. (10)	4,72 д. (10)
Другие протоны	–	CONH(CH ₂) ₂ OH: 3,55 к. (1H, 7,5; 4 Гц); 3,78 кв. (1H, 12,5; 5 Гц); 4,01 тр. (1H, 5 Гц); 5,05 уш. с. (1H)	–CONHCH ₃ 3,51 к. (1H, 6,5; 4 Гц); 2,92 д. (3H, 5 Гц)	–COCH ₂ Ph 3,50 д. (2H, 6,5 Гц); Аром. ядро 7,06 уш. с. (5H)

В ЯМР ^1H -спектре (6) отмечаются сигналы протонов диэтаноламинного фрагмента в виде мультиплета (8H) при $3,56\ \delta$, протоны метильной группы при C_4 в виде уширенного синглета при $2,87\ \delta$, протоны ангулярной метильной группы у C_{10} — синглет при $1,53\ \delta$, сигналы вторичных метильных протонов при C_{11} — дублет при $1,56\ \delta$ (КССВ $7,5\ \text{Гц}$), а также присутствуют сигнал лактонного протона H_6 в виде уширенного дублета при $4,87\ \text{м.д.}$ (КССВ $9\ \text{Гц}$), сигнал, отнесенный к *гем*-аминному протону при C_1 в виде уширенного синглета при $3,96\ \text{м.д.}$

Диэтиламин сантонина (7) является оптически чистым с $[\alpha]_{\text{D}}^{18} -67^\circ$ ($c\ 0,002$; хлороформ) кристаллическим веществом состава $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$ и температурой плавления $163\text{--}165^\circ\text{C}$ (из этанола).

В ИК-спектре данного амида (7) наблюдаются полосы поглощения амидной группы (1660 см^{-1}) и гидроксильной группы (3540 см^{-1}), кетогруппы (1700 см^{-1}) и двойной связи (1640 см^{-1}).

В ЯМР ^1H -спектре (7) присутствуют сигналы протонов ангулярной метильной группы при C_{10} в виде синглета при $1,09\ \delta$, сигналы протонов метильной группы при C_4 — синглет при $1,93\ \delta$, сигналы протонов вторичной метильной группы при C_{11} — дублет при $1,18\ \delta$ ($J = 6,2\ \text{Гц}$). Кроме того, отмечаются сигналы олефиновых протонов при C_1 и C_2 в виде двух дублетов при $6,09$ и $6,78\ \text{м.д.}$ (каждый по $J = 10\ \text{Гц}$), сигнал *гем*-гидроксильного протона при C_6 — уширенный дублет при $4,90\ \delta$ с КССВ $9,5\ \text{Гц}$, а также сигналы протонов *N*-диэтильного остатка с интенсивностью 10H в виде уширенного мультиплета с центром при $1,59\ \text{м.д.}$

Аминокаддукт (8) имеет состав $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$ ($R_f\ 0,7$). Является кристаллическим веществом с температурой плавления $123\text{--}125^\circ\text{C}$ (из этанола), а также хиральным соединением с удельным вращением $[\alpha]_{\text{D}}^{18} -87^\circ$ ($c\ 0,002$; хлороформ).

В ИК-спектре аддукта (8) присутствуют полосы поглощения C–N связи (1185 см^{-1}), кетогруппы (1700 см^{-1}), карбонильной группы γ -лактона (1750 см^{-1}).

В ЯМР ^1H -спектре (8) наблюдаются сигналы протонов метильной группы при C_4 в виде синглета при $1,93\ \delta$, сигналы протонов ангулярной метильной группы при C_{10} в виде синглета при $1,25\ \delta$. Кроме того, присутствуют сигналы протонов диэтиламинного фрагмента — мультиплет при $1,59\ \delta$ (с интенсивностью 10H). Также присутствует сигнал, отнесенный к лактонному протону H_6 в виде уширенного дублета при $4,18\ \delta$ с $J = 9\ \text{Гц}$ и сигнал *гем*-аминного протона при C_1 — уширенный синглет при $3,53\ \text{м.д.}$

Образование продуктов реакции Михаэля (6) и (8) (схема 2), с одной стороны, подтверждают предположение о кросс-сопряженной природе циклодиеноновой системы сантонина (1) (а не о преобладающем ароматическом характере), а с другой — о высокой реакционной способности с проявлением свойств пограничных оснований вторичных алифатических аминов.

Убедительное подтверждение о кросс-сопряженности циклодиеновой системы сантонина (1) получено в реакциях с гидросиламином, семикарбазидом и фенилгидразином (схема 3).

Известно [1] (в том числе и по результатам собственных исследований [2]), что реакция оксимирования α -сантонина с солянокислым гидросиламином при обычных условиях, т.е. в присутствии метилата натрия в метаноле или в этиловом спирте в присутствии ацетата натрия, при продолжительном (10–12 часов) кипячении приводит к образованию не только целевого оксима (9) с минорным 20 %-ным выходом, но и двух продуктов тандемных реакций по типу Михаэля и Кневенагеля — соединений (10) и (11) (схема 3).

Оксим сантонина (9) является бесцветным кристаллическим веществом состава $C_{15}H_{19}O_3N$, с температурой плавления 203–205 °С (из этилового спирта) и удельным вращением $[\alpha]_D^{18} -108^\circ$ (c 0,02; хлороформ). В ИК-спектре оксима (9) отсутствует полоса поглощения карбонильной группы при C_3 , а наблюдается полоса поглощения $C=N$ связи оксимной группы при 1620 см^{-1} , кроме того, отмечается полоса поглощения OH -группы оксима при 3300 см^{-1} , а также карбонильной группы лактонного цикла при 1780 см^{-1} . Данные спектров ЯМР 1H приведены в таблице 2.

Соединение (10) также является бесцветным кристаллическим веществом состава $C_{15}H_{22}O_4N_2$, с температурой плавления 217–219 °С (из этилового спирта) и удельным вращением $[\alpha]_D^{18} -99^\circ$ (c 0,02; хлороформ). В ИК-спектре аддукта (10) отсутствует полоса поглощения карбонильной группы при C_3 , а наблюдается полоса поглощения $C=N$ связи оксимной группы при 1630 см^{-1} , кроме того, отмечается полоса поглощения OH оксима (3400), а также карбонильной группы лактонного цикла при 1780 см^{-1} и гидроксильной группы амина при 3600 см^{-1} . Данные спектров ЯМР 1H приведены в таблице 2.

Надо полагать, что образование продуктов тандемных реакций осуществляется в результате первоначальной реакции сопряженного присоединения по Михаэлю, а затем только реакции по типу конденсации Кневенагеля. Доминирующая реализация реакции Михаэля, с образованием продуктов сопряженного присоединения (10) и (11), подтверждает предположение о том, что гидросиламин является пограничным основанием, тогда как его аналоги — семикарбазид и фенилгидразин — являются жесткими основаниями, поскольку их взаимодействия с сантонином (1) в вышеуказанных условиях приводят только лишь к продуктам конденсации по типу Кневенагеля — *Z*-семикарбазону (12) и *Z*-фенилгидразону (13) с выходами 60 и 65 % (схема 3).

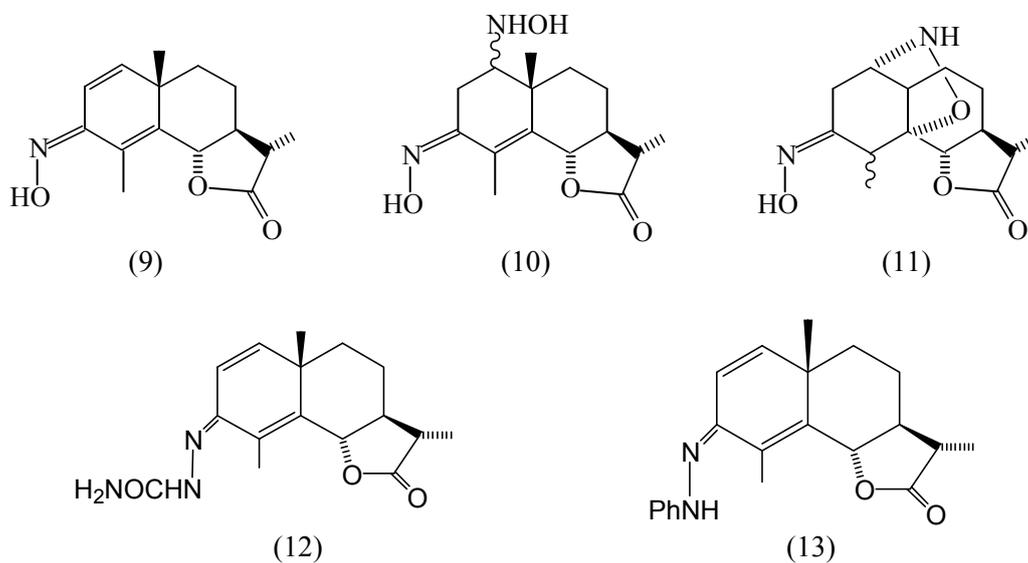


Схема 3

Семикарбазон (12) является кристаллическим веществом состава $C_{16}H_{22}O_3N_2$ с низкой температурой плавления 53–55 °С (из этанола) и удельным вращением $[\alpha]_D^{22} +13,5^\circ$ (c 0,002; хлороформ).

В ИК-спектре молекулы (12) отсутствует полоса поглощения карбонильной группы при C_3 , а наблюдается полоса поглощения $C=N$ -связи иминной группы при 1645 см^{-1} , кроме того, отмечается полоса поглощения $-HNCONH_2$ при 3380 см^{-1} , а также карбонильной группы лактонного цикла при 1750 см^{-1} . Данные спектров ЯМР 1H семикарбазона (12) приведены в таблице 2.

Фенилгидразон (13) имеет $C_{21}H_{25}O_2N_2$ молекулярную формулу. Является бесцветным кристаллическим веществом с температурой плавления 190–192 °С (этанол) и удельным вращением $[\alpha]^{22}_D +19,2^\circ$ (c 0,002; хлороформ).

В ИК-спектре молекулы (13) отсутствует полоса поглощения карбонильной группы при C_3 , а наблюдается полоса поглощения $C=N$ -связи при 1650 см^{-1} , кроме того, отмечается полоса поглощения NH -группы при 3410 см^{-1} , а также полосы поглощения ароматического ядра при 1600 и 1510 см^{-1} . Данные спектров ЯМР- 1H фенилгидразона (13) приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Величины химических сдвигов (δ , м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия (в скобках, в Гц) для сантонина (1) и его производных (9), (10), (12) и (13)

Протоны	Соединения				
	(1)	(9)	(10)	(12)	(13)
Me-4	2,15 уш. с.	2,06 с.	1,7 с.	2,43 с.	2,43 с.
Me-10	1,33 с.	–	–	1,14 с.	1,14 с.
H-1	6,28 д. (10)	5,96 д. (10)	5,19 д. (10)	6,05 д. (10)	6,05 д. (10)
H-6	4,80 уш. д. (11)	–	–	4,87 д. (10)	4,87 д. (10)
Другие протоны	–	=NOH; 9,21 уш. с. (1H)	CHNH-OH 3,5 тр. (1H)	–HNCO–NH ₂ ; 5,04 уш. с. (3H)	–HN–NH ₂ ; 4,54 уш. с. (1H). Аром. ядро 7,02 уш. с. (5H)

Примечание. с. — синглет; д. — дублет; тр. — триплет; к. — квартет; м — мультиплет; дд. — дублет дублетов; уш. — уширенный

Для того чтобы направленно и с высокими выходами синтезировать оксим-производное сантонина, являющееся ключевой молекулой в синтезе новых соединений, необходимо было повысить основность и соответственно жесткость гидроксилamina.

В результате многочисленных экспериментов нами была разработана методика одностадийного препаративного синтеза оксимсантонина, согласно которой реакцию α -сантонина (1) с солянокислым гидроксилamiном проводят в пиридине при кипячении в течение 5–7 часов, в результате чего образуется исключительно оксимсантонин (9) с количественным 96–98 %-ным выходом.

Список литературы

1. Edward J.T., Davis M.J. Reaction of Santonin with Hydroxylamine // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43. — № 4. — P. 537–539.
2. Адекенов С.М., Казарлицкий А.Д. Химия сесквитерпеновых лактонов. — Алма-Ата: Ғылым, 1990. — 187 с.
3. Flohlich A., Maura P., Ishikowa K., McMurry T.B.H., Ranc D. // Proc r. Ir. Acad. — 1983. — Vol. 83. — P. 65.
4. Woodward R.B., Brutschy F., Baer H. // J. Amer. Soc. — 1948. — Vol. 70. — P. 4216.

К.С.Тосмаганбетова, С.С.Досмагамбетова, А.К.Ташенов

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана

ЭКСТРАКЦИЯ СЕРЕБРА (I) РАСПЛАВОМ СМЕСИ ГИДРОХЛОРИДА СЕМИКАРБАЗИДА И СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Күміс (I)-ді экстракциялауда семикарбазид гидрохлориді мен стеарин қышқылы қоспасының балқымасын қолдану оны бөліп алу мен шоғырландыру мүмкіндігін арттырады. Экстракция барысында қатты фаза сұйық фазадан анық бөлінеді. Алынған қатты экстрактілерді стандартты салыстыру үлгілері ретінде қолдануға болады.

The usage of the mixture of a stearic acid with a semicarbazide hydrochloride increases recovery degree and concentration of silver (I) on extraction. On the process of extraction distinctly separates solid phase from liquid phase. Curve extractions move into the area of a low pH meaning. Received solid extracts can be used as standard examples of comparison.

Экстракция ионов металлов легкоплавкими органическими веществами (ЛОВ) является более эффективным методом определения ионов благородных и редких металлов. В настоящее время все более широкое применение находят смеси ЛОВ с экстрагентом. Большой практический и теоретический интерес представляют некоторые S, O, N-содержащие органические экстрагенты [1, 2], одним из которых является гидрохлорид семикарбазида.

Имея три координационно-активных центра, семикарбазид обладает склонностью к образованию комплексных соединений с переходными металлами. В соединениях, в зависимости от числа молекул лиганда, реализуются прочные пятичленные хелатные узлы MeNO , MeN_2O_2 и MeN_3O_3 , где бидентатные молекулы семикарбазида связаны с ионом металла-комплексообразователя через атом кислорода карбонильной группы и терминальный атом азота. Весьма разнообразны области применения семикарбазида. Он широко используется для синтеза препаратов, обладающих противовирусной активностью, гербицидов, стимуляторов роста растений, аналитического реагента.

Как монодентатный лиганд семикарбазид координируется через атом серы в соединениях, образованных с ионами Cu(I) , Ag(I) , Hg(II) , т.е. ионами металлов, имеющих электронную конфигурацию d^{10} и характеризующихся большими размерами и легкой поляризуемостью [3].

Существует небольшое число комплексных соединений типа $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{NHCONH}_2)_2 \text{Hal}$ (Hal — галоген), для которых на основании их низкой растворимости предложена полимерная структура. Семикарбазид ведет себя в них как бидентатно-мостиковый лиганд [4].

Поскольку свободный семикарбазид неустойчив, применяют его в виде гидрохлорида.

Изучена экстракция ионов серебра (I) бинарными экстрагентами — солями аминов и органических кислот. Использование производных аминоксидов позволяет эффективно и селективно извлекать серебро (I) из кислых растворов [2].

Серебро количественно экстрагируется четыреххлористым углеродом в присутствии раствора NaDDC в интервале pH 4–11, а в интервале pH 4–7 экстрагируется избытком дитизона в четыреххлористом углероде [3]. Недостатком применения жидких органических растворителей является их высокая токсичность и летучесть.

Опубликовано много работ, посвященных спектрофотометрическим методам определения серебра, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки в отношении чувствительности, селективности и скорости определения [5–8].

Спектрофотометрические методы, используемые в анализе, часто бывают недостаточно селективными для определения серебра в объектах окружающей среды. Значительные достоинства экстракции серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты делают этот метод предпочтительным.

В настоящей работе исследованы количественные характеристики экстракции серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты.

Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и техника эксперимента. Стандартный раствор серебра (I) готовили растворением навески нитрата серебра (I) квалификации (ч.д.а.) в слегка подкисленной азотной ки-

слотой деионизованной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора серебра (I) деионизованной водой, которую получали на Деионизаторе-301 Аквилон.

Контроль степени экстракции серебра (I) проводили по водной фазе на атомно-абсорбционном спектрофотометре «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Использовали графитовые трубки «SGL Carbon» (Германия), лампу с полым катодом на серебро («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовали аргон высокой чистоты. Графитовую кювету предварительно обжигали.

Экстракция проходила в термостатируемом стеклянном экстракционном сосуде. Температурный режим варьировали с помощью термостата марки У1-ТЖ-0-03. Техника эксперимента заключалась в следующем: в сосуд наливали водный раствор серебра (I) с определенным значением pH, который измеряли иономером Эксперт-001. После установления соответствующей температуры в сосуд добавляли рассчитанное количество смеси хлорида семикарбазида и стеариновой кислоты. По достижении равновесия смесь сливали в стакан. Твердый экстракт отделяли декантацией водой, в водной фазе после экстракции определяли pH раствора. Опыты проводили при соотношении объемов органической и водной фазы 1:5 и температуре $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$. Спектры диффузионного отражения снимали на спектрофотометре Cary 100 Scan UV-visible Spectrophotometer.

После экстракции количество металла в органической фазе определяли непосредственно в твердых экстрактах, а также по разности между начальной концентрацией серебра (I) и его концентрацией в водной фазе.

Результаты и их обсуждение

Исследованы количественные характеристики экстрагирования серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты и на основе изучения влияния различных факторов на количественные характеристики определены оптимальные условия количественного извлечения серебра (I). Контроль экстракции осуществляли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Для проведения атомно-абсорбционных определений предварительно были установлены аналитические условия измерений и определен температурный режим, которые были приведены ранее в [9].

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили раствор одинакового объема, но с разным содержанием серебра. Абсорбцию растворов снимали в вышеуказанных аналитических условиях измерений.

По результатам анализа был построен градуировочный график (рис. 1.). Угол наклона данного графика полностью совпадает с графиком, приведенным в программе спектрометра, что указывает на правильность приготовления стандартных растворов.

Влияние pH водного раствора проводилось при концентрации ионов серебра 1 мг/мл в интервале pH 1–8, время контакта фаз 3 минуты. Данные приведены в таблице 1. Построена кривая экстракции серебра (I), из которой следует, что при равновесном значении $\text{pH}=3,6$ степень экстракции достигает 98,26 %.

На основе данных кривой экстракции серебра построена зависимость коэффициента распределения от равновесного pH водного раствора (рис. 2). Тангенс угла наклона данной зависимости равен примерно 1. Это позволяет предположить, что в процессе экстракции выделяется один протон.

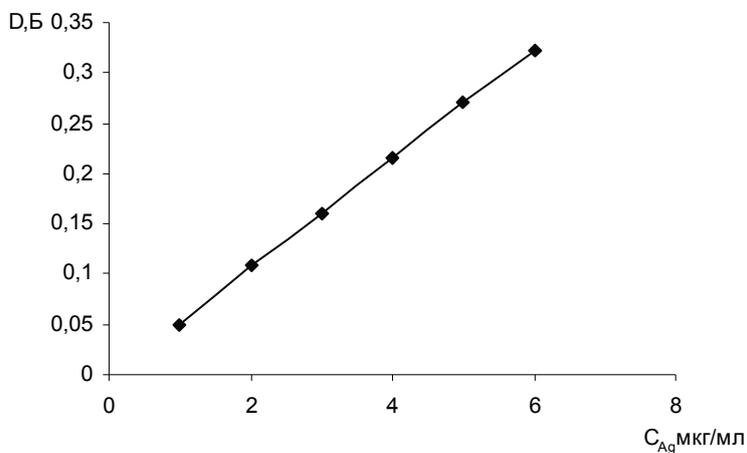


Рис. 1. Градуировочный график атомно-абсорбционного определения серебра (I)

Результаты экстракции серебра гидрохлоридом семикарбазида при различных значениях pH
 $m(\text{СК}) = 4,265 \text{ г}$, $V_{\text{в.ф.}} = 20 \text{ мл}$

pH	0,84	1,01	1,48	2,53	2,77	3,60
$C_{\text{водн.}}(\text{Ag})$, моль/л	$1,771 \cdot 10^{-4}$	$1,771 \cdot 10^{-4}$	$1,771 \cdot 10^{-4}$	$1,771 \cdot 10^{-5}$	$1,771 \cdot 10^{-5}$	$1,771 \cdot 10^{-6}$
$C_{\text{орг.}}(\text{Ag})$, моль/л	$2,907 \cdot 10^{-4}$	$2,963 \cdot 10^{-4}$	$3,307 \cdot 10^{-4}$	$4,417 \cdot 10^{-4}$	$4,491 \cdot 10^{-4}$	$4,592 \cdot 10^{-4}$
R , %	62,1000	63,4020	70,6740	94,5020	96,0700	98,2600
D	0,2143	0,2386	0,3839	1,2368	1,4000	1,9600

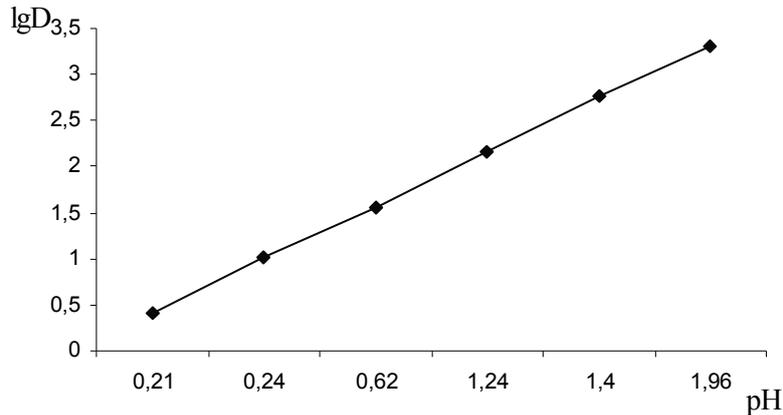
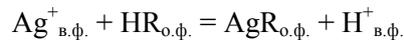


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения от равновесного pH водного раствора

Возможная схема экстракции следующая:



Исследование возможности сольватации молекул экстрагента проведено на основе изучения зависимости коэффициента распределения от концентрации реагента в расплаве стеариновой кислоты. Концентрация водного раствора серебра была постоянная — 1 мг/мл. Концентрация гидрохлорида семикарбазида менялась в интервале 0,03–1,0 М, кислотность ($\text{pH} = 7,01$) и температура ($90 \text{ }^\circ\text{C}$) водного раствора поддерживались постоянными. Получена кривая зависимости $\lg D = f(\lg C_{\text{HR}})$. Расчет показывает, что тангенс угла наклона зависимости $\lg D = f(\lg C_{\text{HR}})$ приближенно равен единице. Из анализа рисунка 3 следует вывод об отсутствии сольватации экстрагирующегося соединения.

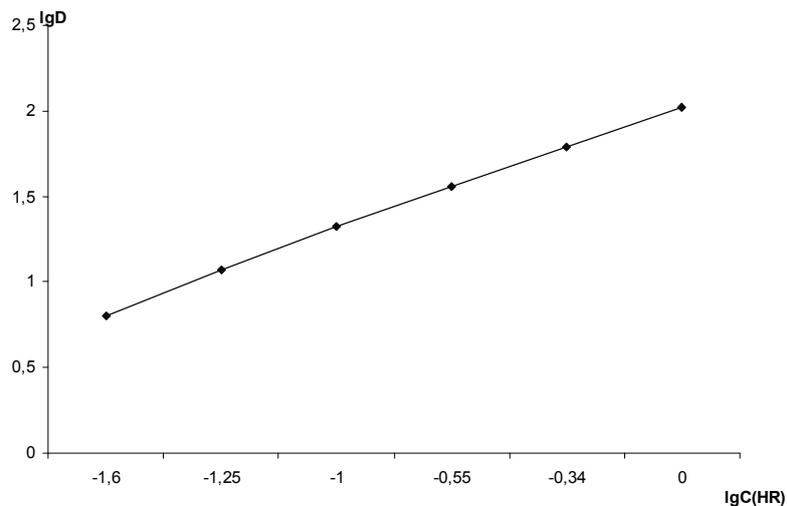


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения серебра от концентрации гидрохлорида семикарбазида

Сведения о влиянии температуры на экстракцию известны из литературных источников, в целях выяснения влияния этого фактора в рассматриваемой системе проводили эксперимент при постоянной концентрации серебра 1 мг/мл, соотношении объемов фаз 1:5 в интервале температур 70–90 °С. Данный интервал был выбран с учетом температуры плавления стеариновой кислоты ($T_{\text{пл}} = 80$ °С). Полученные результаты показали, что изменение температуры экстракции серебра в указанном интервале не влияет на степень извлечения. Независимо от температуры при оптимальных значениях концентрации ионов водорода извлечение серебра количественное и составляет 99,7–99,9 % (рис. 4). Поскольку нецелесообразно повышение температуры выше 90 °С в связи с возможностью потери экстрагента, оптимальной температурой экстракции серебра расплавом стеариновой кислоты и гидрохлорида семикарбазида является интервал 70–90 °С.

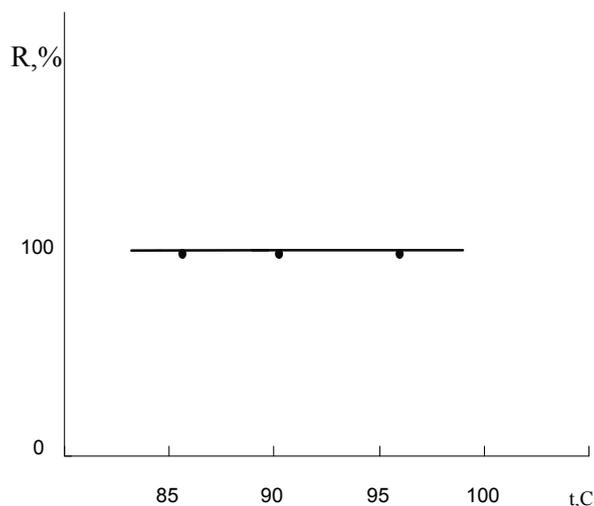


Рис. 4. Влияние температуры на степень экстракции серебра (I)

Для определения возможности абсолютного концентрирования серебра из водного раствора расплавом смеси стеариновой кислоты и гидрохлоридом семикарбазида изучено влияние на экстракцию объемных соотношений водной и органической фаз. Объемные соотношения водной и органической фазы меняли в пределах интервала от 1:5 до 1:100. Расплав органической фазы оставался постоянным (4 мл), а объем водной фазы меняли от 20 мл до 400 мл. В результате найдено, что в данном интервале соотношений объемов степень экстракции остается неизменной и равна 98,55 %.

Изучена экстракция в интервале контакта фаз 1,0–5,0 минут и установлено, что при продолжительности контакта фаз до 3 минут степень экстракции увеличивается, при дальнейшем увеличении времени контакта фаз — остается постоянной. Оптимальным временем количественной экстракции установлено 3 минуты.

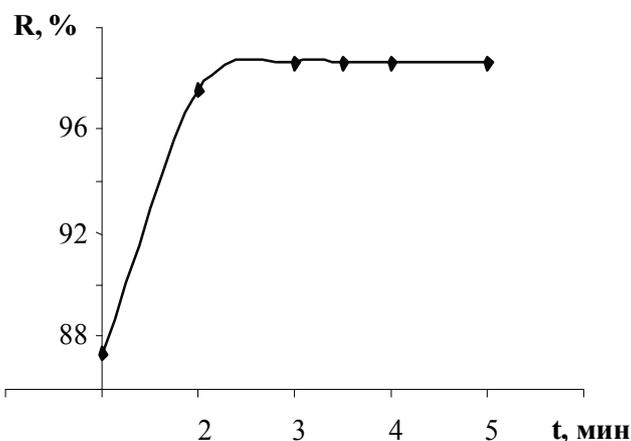


Рис. 5. Влияние времени контакта фаз на степень экстракции серебра

Для установления интервала извлекаемых концентраций серебра при экстракции расплавом смеси стеариновой кислоты с гидрохлоридом семикарбазида проведено изучение влияния концентраций иона металла в водной фазе на степень экстракции. Концентрацию водного раствора серебра меняли в пределах $1 \cdot 10^3$ – $6 \cdot 10^3$ мкг/мл. На рисунке 6 приведена зависимость степени экстракции серебра от концентрации его ионов в водной фазе.

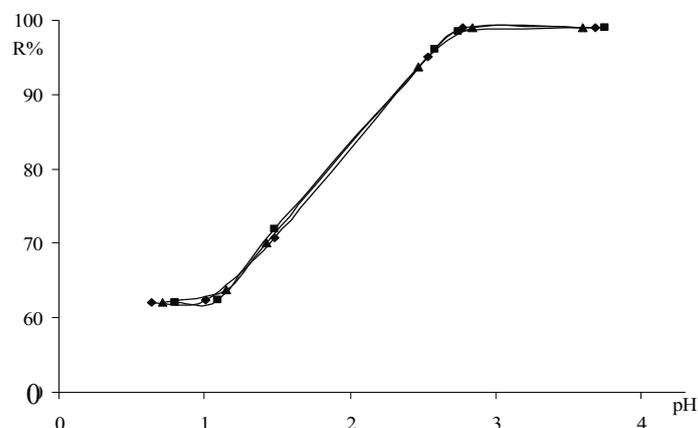


Рис. 6. Влияние концентрации металла на степень экстракции серебра (I): ▲ — $1 \cdot 10^3$ мкг/мл; ■ — $3 \cdot 10^3$ мкг/мл; ◆ — $6 \cdot 10^3$ мкг/мл

Из рисунка 6 видно, что в изученном интервале концентраций металла степень экстракции серебра остается максимальной и не происходит сдвига кривых экстракции, что свидетельствует об отсутствии полимеризации образующихся соединений.

Изучено влияние концентрации гидрохлорида семикарбазида на степень экстракции в пределах концентрации 0,03–1,0 моль/л, результаты эксперимента представлены на рисунке 7. Анализ кривой показывает, что в указанном интервале концентрации реагента экстракция серебра (I) постепенно увеличивается, и при концентрации 0,3 моль/л степень экстракции достигает максимального значения. Из этого следует, что концентрация гидрохлорида семикарбазида в экстракционной системе должна быть не меньше 0,3 моль/л.

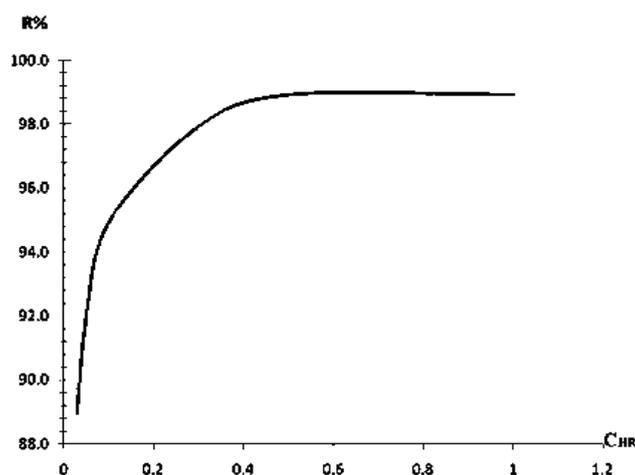


Рис. 7. Зависимость степени экстракции серебра (I) от концентрации реагента

Выводы

На основании систематических исследований экстракции серебра (I) показана возможность его количественного извлечения и 100-кратного концентрирования расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты. Найдено, что оптимальными условиями экстракции являются: pH 7,01, температура 70–90 °С, время контакта фаз 3 минуты, соотношение объемов фаз 1:5–1:100, в

изученном интервале концентрации металла 300–3000 мкг экстракция серебра (I) количественная. Предложена схема экстракционного равновесия, сделан вывод об отсутствии сольватации, гидратации и полимеризации экстрагирующихся соединений.

Список литературы

1. *Ванифатова Н.Г., Золотов Ю.А., Медведь Т.Я.* Экстракция серебра и ртути нейтральными серу, фосфорсодержащими реагентами // Ж. неорг. химии. — 1977. — Т. 22. — № 11. — С. 3103–3105.
2. *Жидкова Т.И.* Экстракция палладия, платины и серебра некоторыми N,S-содержащими экстрагентами // Изв. Сиб. отд. РАН. — 1998. — Т. 21. — № 2. — С. 124–128.
3. *Стары И.* Экстракция хелатов. — М.: Мир, 1966. — 232 с.
4. *Ташенов А.К.* Координационные соединения неорганических кислот с гидразидами и биуретом: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Алматы: КазНУ им. аль-Фараби, 1994.
5. *Бургер К.* Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Мир, 1975. — 272 с.
6. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 380 с.
7. *Берестецкий И.В., Тулюпа Ф.М.* Экстракция серебра тиомочевинной // Укр. хим. журнал. — 1988. — Т. 54. — № 12. — С. 1281–1284.
8. *Миронов И.В.* Комплексообразование серебра (I) с тиосульфат-ионом и тиомочевинной в водном растворе при 298,2 К // Ж. неорг. химии. — 1989. — Т. 34. — № 7. — С. 1769–1775.
9. *Госмаганбетова К.С., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К.* Экстракция серебра (I) расплавом смеси тиосемикарбазида и стеариновой кислоты // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — № 1(53). — С. 83–90.

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.37:632.954

Н.У.Алиев, З.Б.Алламбергенова

Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы

N-ФЕНИЛТИОКАРБАМАТЫ ДИАЛКИЛ- И ДИАРИЛАМИНОАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Аминоацетилен спирттерінің 11 жаңа фенилтиокарбаматтары синтезделіп, олардың кейбір сипаттамалары анықталып, Bacillus subtilis, Botrytis cinerea, Echerchia coli, Erwinia caratovorum, Candida albicans, Fusarium solani, Helminthosporium сияқты микроорганизмдерге қарсы биологиялық қасиеттері анықталған. Аталмыш тиокарбаматтар өте төмен концентрацияда көрсетілген микроорганизмдерге қарсы кейбірін жоя, ал кейбірдінің өсуін ұзақ уақытқа тоқтата әсер ететіндігі көрсетілген.

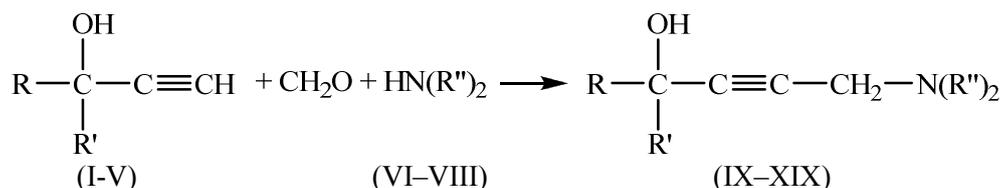
Eleven fenythiocarbamates of amino acetylene spirites are synthesized and some characteristics are given to them. Biological activity against such micro-organisms as: Bacillus subtilis; Botrytis cinerea, Echerchia coli, Erwinia caratovorum, Candida albicans, Fusarium solani, Helminthosporium is analyzed. It's also established that these fenythiocarbamates of amino acetylene spirites possess of high microbiological activity against these microorganisms

В настоящее время производные тио- и дитиокарбаминовой кислот достаточно широко используются в практике сельского хозяйства в качестве протравителей семян и контактных фунгицидов. Например, к началу XXI в. в США на долю тио- и дитиокарбаматов (манеб, манеб-цинеб и др.) приходилось около 60 % от всех применяемых фунгицидов [1–3].

Однако до сегодняшнего дня сведений об антимикробных свойствах данного класса сложноэфирных производных весьма мало, хотя они являются полифункциональными соединениями и содержат несколько потенциально активных в плане микробиологической активности функциональных групп, таких как активная ацетиленовая связь из-за индуктивных эффектов метильных групп, расположенных в α - и β -положениях, и третичная аминная группа с неподеленной электронной парой могут придать подобным соединениям новые полезные свойства.

В продолжение наших работ [4, 5] по получению тиокарбаматов аминоацетиленовых спиртов нами синтезированы новые их гомологи и изучена микробиологическая антагонистическая активность ранее известных и вновь созданных N-фенилтиокарбаматов аминоацетиленовых алкоголей гомологического ряда, что может дать ценные сведения по установлению взаимосвязи «состав-микробиологическая активность».

Аминоацетиленовые спирты были синтезированы по известной реакции Манниха [6] с довольно хорошими выходами:



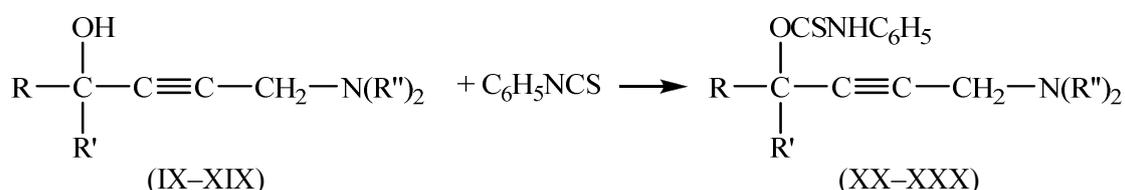
где:

R = R' = R'' = CH₃ (I; VI) — гидрохлорид (IX)R = C₂H₅; R' = R'' = CH₃ (II; VI) — гидрохлорид (X)

$R = C_3H_7; R' = R'' = CH_3$ (III; VI) — гидрохлорид	(XI)
$R = C_4H_9; R' = R'' = CH_3$ (IV; VI) — гидрохлорид	(XII)
$R = R' = CH_3; R'' = C_2H_5$ (I; VII)	(XIII)
$R = R'' = C_2H_5; R' = CH_3$ (II; VII)	(XIV)
$R = R' = CH_3; R'' = C_6H_5$ (I; VIII)	(XV)
$R = C_2H_5; R' = CH_3; R'' = C_6H_5$ (I; VIII)	(XVI)
R и $R' = (-CH_2-)_5; R'' = CH_3$ (V; VI) — гидрохлорид	(XVII)
R и $R' = (-CH_2-)_5; R'' = C_2H_5$ (V; VII)	(XVIII)
R и $R' = (-CH_2-)_5; R'' = C_6H_5$ (V; VIII)	(XIX)

Аминоацетиленовые спирты на основе ацетиленовых спиртов и диметиламина получены в виде гидрохлоридов, поскольку использовали гидрохлоридную соль последнего.

Продолжая исследования по синтезу и изучению потенциально физиологически и биологически активных соединений, на основе указанных ацетиленовых аминоспиртов мы получили новые N-фенилтиокарбаматы по следующей схеме:



где

$R = R' = R'' = CH_3$ — гидрохлорид	(XX)
$R = C_2H_5; R' = R'' = CH_3$ — гидрохлорид	(XXI)
$R = C_3H_7; R' = R'' = CH_3$ — гидрохлорид	(XXII)
$R = C_4H_9; R' = R'' = CH_3$ — гидрохлорид	(XXIII)
$R = R' = CH_3; R'' = C_2H_5$	(XXIV)
$R = R'' = C_2H_5; R' = CH_3$	(XXV)
$R = R' = CH_3; R'' = C_6H_5$	(XXVI)
$R = C_2H_5; R' = CH_3; R'' = C_6H_5$	(XXVII)
R и $R' = (-CH_2-)_5; R'' = CH_3$ — гидрохлорид	(XXVIII)
R и $R' = (-CH_2-)_5; R'' = C_2H_5$	(XXIX)
R и $R' = (-CH_2-)_5; R'' = C_6H_5$	(XXX)

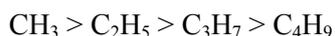
Синтез фенилтиокарбаматных производных аминоспиртов ацетиленового ряда проводили по общему методу следующим образом. Смесь 0,01 моль ацетиленового аминоспирта и 0,01 моль фенилизотиоцианата в 40 мл абсолютизированного бензола нагревали при 85–90 °С в течение 5 часов. Затем из реакционной смеси бензол был отогнан, остаток перекристаллизован из абсолютизированного этилового спирта.

Полученные тиокарбаматные производные аминоспиртов ацетиленового ряда представляют собой кристаллические вещества со специфическим слабым запахом, растворимые в полярных органических растворителях и их смесях с водой. Строения полученных продуктов подтверждены снятием ИК-спектров на спектрофотометре «Спекорд-75-IR» с применением таблеток KBr и раствора CCl_4 в области частот 4000–400 cm^{-1} и элементным анализом.

Полученные новые N-фенилтиокарбаматы аминоацетиленовых спиртов были испытаны на микробиологическую активность по известной методике [7, 8]. Испытывались концентрации растворов тиокарбаматов ацетиленовых аминоспиртов от 0,0001 до 0,5 %, которые получали методом серийных разбавлений 1 %-ного водно-спиртового раствора (этиловый спирт:вода = 1:1 по объему). В качестве объекта испытания брали бактериальные и грибные тест-культуры: *Bacillus subtilis*; *Botrytis cinerea*, *Echerchia coli*, *Erwinia caratovororum*, *Candida albicans*, *Fusarium solani* и *Helminthosporium*.

Результаты микробиологических испытаний (табл.) показали, что подавляющее большинство испытанных концентраций N-фенилтиокарбаматов аминоацетиленовых спиртов в той или иной степени проявляют микробиологическую активность. В то же время их активность в определенной степени зависит от состава как спиртового, так и аминного фрагмента, и при сочетании определенных групп соединение проявляет максимальную микробиологическую антагонистическую активность. Например, при одинаковых заместителях (метильные радикалы) у атома азота аминного фрагмента

по мере увеличения длины алкильного радикала у спиртового фрагмента антимикробная активность тиокарбамата постепенно снижается:



В целом изученных фенилтиокарбаматов аминокетиленовых спиртов по антимикробной активности можно расположить в следующий ряд:



Т а б л и ц а

Микробиологическая активность фенилтиокарбаматов аминокетиленовых спиртов

Соединение	Тест-культуры	Концентрация препаратов, % (масс.)*				
		0,0001	0,001	0,005	0,01	0,05
1	2	3	4	5	6	7
XX	Bacillus subtilis	–	±	+	++	++
	Botrytis cinerea	–	+	+	++	++
	Candida albicans	–	±	+	++	++
	Echerchia coli	±	±	+	++	++
	Erwinia caratovororum	±	±	+	++	++
	Fusarium solani	±	+	++	++	+++
	Helminthosporium	+	++	++	+++	+++
XXI	Bacillus subtilis	–	±	+	++	++
	Botrytis cinerea	–	+	+	++	++
	Candida albicans	–	±	+	++	++
	Echerchia coli	–	±	+	++	++
	Erwinia caratovororum	–	±	+	++	++
	Fusarium solani	±	+	++	++	+++
	Helminthosporium	+	++	++	+++	+++
XXII	Bacillus subtilis	–	±	+	+	++
	Botrytis cinerea	–	+	+	+	++
	Candida albicans	–	±	+	++	++
	Echerchia coli	–	±	+	++	++
	Erwinia caratovororum	–	±	+	++	++
	Fusarium solani	±	+	+	++	+++
	Helminthosporium	+	++	++	+++	+++
XXIII	Bacillus subtilis	–	-	±	+	++
	Botrytis cinerea	–	±	+	+	++
	Candida albicans	–	-	±	+	++
	Echerchia coli	–	±	+	+	++
	Erwinia caratovororum	–	±	+	++	++
	Fusarium solani	–	+	+	++	++
	Helminthosporium	+	++	++	++	+++
XXIV	Bacillus subtilis	–	-	±	+	++
	Botrytis cinerea	–	±	+	+	++
	Candida albicans	–	-	±	+	++
	Echerchia coli	–	±	+	+	++
	Erwinia caratovororum	–	±	+	+	++
	Fusarium solani	–	±	+	++	++
	Helminthosporium	±	++	++	++	+++
XXV	Bacillus subtilis	–	-	±	+	++
	Botrytis cinerea	–	±	+	+	++
	Candida albicans	–	-	±	+	++
	Echerchia coli	–	±	+	+	++
	Erwinia caratovororum	–	±	+	+	++
	Fusarium solani	–	±	+	+	++
	Helminthosporium	±	+	++	++	+++
XXVI	Bacillus subtilis	–	±	+	++	++
	Botrytis cinerea	±	+	+	++	++

1	2	3	4	5	6	7
	<i>Candida albicans</i>	±	+	+	++	++
	<i>Echerchia coli</i>	±	+	++	++	++
	<i>Erwinia caratovororum</i>	±	+	++	++	+++
	<i>Fusarium solani</i>	±	+	++	+++	+++
	<i>Helminthosporium</i>	+	++	++	+++	+++
XXVII	<i>Bacillus subtilis</i>	–	-	±	+	++
	<i>Botrytis cinerea</i>	–	±	+	+	++
	<i>Candida albicans</i>	–	±	+	++	++
	<i>Echerchia coli</i>	–	±	+	++	++
	<i>Erwinia caratovororum</i>	–	±	+	++	++
	<i>Fusarium solani</i>	–	+	+	++	+++
XXVIII	<i>Bacillus subtilis</i>	–	-	±	+	++
	<i>Botrytis cinerea</i>	–	±	+	+	++
	<i>Candida albicans</i>	–	-	±	+	++
	<i>Echerchia coli</i>	–	±	+	++	++
	<i>Erwinia caratovororum</i>	–	±	+	++	++
	<i>Fusarium solani</i>	–	+	+	++	++
	<i>Helminthosporium</i>	+	++	++	+++	+++
XXIX	<i>Bacillus subtilis</i>	–	-	±	+	++
	<i>Botrytis cinerea</i>	–	-	±	+	++
	<i>Candida albicans</i>	–	-	±	+	++
	<i>Echerchia coli</i>	–	±	+	+	++
	<i>Erwinia caratovororum</i>	–	±	+	+	++
	<i>Fusarium solani</i>	–	±	+	+	++
	<i>Helminthosporium</i>	±	+	+	++	++
XXX	<i>Bacillus subtilis</i>	–	±	+	++	++
	<i>Botrytis cinerea</i>	–	+	+	++	++
	<i>Candida albicans</i>	±	±	+	++	++
	<i>Echerchia coli</i>	±	+	++	++	++
	<i>Erwinia caratovororum</i>	±	+	++	++	++
	<i>Fusarium solani</i>	±	+	++	++	+++
	<i>Helminthosporium</i>	+	++	++	+++	+++

Примечание. (–) — в указанных условиях не проявляет биологическую активность; (±) — зона подавления микроорганизмов до 5 мм; (+) — зона подавления от 5 до 10 мм; (++) — зона подавления от 10 до 20 мм; (+++) — зона подавления от 20 мм и выше.

Таким образом, микробиологические испытания показали, что фенилтиокарбаматы аминокетилспиртов даже при весьма малых концентрациях проявляют достаточно высокую антагонистическую активность против микроорганизмов, возбудителей болезней человека и животных и вполне могут найти практическое применение в медицине, санитарии и сельском хозяйстве.

Список литературы

1. Templeman W.G., Sexton W.A. // Nature. — 1945. — Vol. 156. — P. 630–636.
2. Mitchell I.W., Marth P.C. // Science. — 1947. — Vol. 106. — P. 15–19.
3. Freed V.N. // Weeds. — 1951. — Vol. 1. — № 1. — P. 48–56.
4. Маканов У.М., Иржанова Д.И., Алиев Н.У. Диметил(и дифенил)амино- и морфолинилалкинил-N-фенилтиокарбаматы // Реакции в жидкой фазе: Сб. науч. работ. — Алматы: Изд. КазГУ. — С. 70–73.
5. Маканов У.М., Алиев Н.У., Иржанова Д.И., Орынбеков С.Б. Диалкил- и дибензиламиноалкиниловые эфиры N-фенилтиокарбаминовой кислоты // Известия АН КазССР. Сер. хим. — 1978. — № 5. — С. 78–80.
6. Mannich C., Chang E.G. // Ber. — 1933. — Vol. 66. — P. 418–421.
7. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. — М.: Медицина, 1986. — С. 143–147.
8. Методы экспериментальной микологии: Справочник. — Киев.: Наук. думка, 1982. — 550 с.

Д.А.Валитов, А.С.Жолболсынова, Н.С.Саликова

Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск

ВЛИЯНИЕ ГУМАТА НАТРИЯ НА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Поливинилді спирттің гелге айналуына натрий гуматтың әсер етуі зерттеліп, натрий гуматтың қолдану, поливинилді спирттің гелге айналу және гелдің реологиялық жүйесінің сипаттамасын жақсарту жолдары көрсетілген.

The influence of sodium humate on jellification of aqueous solution of polyvinyl alcohol is studied. It is established that sodium humate expedites jellification of polyvinyl alcohol and improves its main rheological properties.

Водонабухающие полимерные сетки (гидрогели) представляют значительный практический интерес. На их основе получают синтетические мембраны с высокоизбирательной пропускающей способностью, ионообменные композиции, носители физиологически активных веществ и лекарственных препаратов, в частности, сорбенты и др. Особенно перспективны гидрогели на основе полиэлектролитов, поскольку физико-механические свойства таких гелей зависят не только от густоты сетки и температуры, но и от рН и ионной силы раствора. Данные обстоятельства дают дополнительные возможности регулирования свойств геля [1–4].

К таким активно изучаемым полиэлектролитам относится поливиниловый спирт. Одно из направлений образования разветвленных сшитых структур поливинилового спирта происходит за счет образующихся межмолекулярных связей физической природы. Однако самоассоциация макромолекул спирта происходит с трудом. Структурную реорганизацию полимеров в водных растворах на молекулярном и (или) супрамолекулярном уровнях можно осуществлять при изменении свойств среды с помощью модифицирования их полимерных цепей, что, в свою очередь, приведет к изменению реологических характеристик полимеров. Структурообразованием водных растворов поливинилового спирта можно управлять с помощью разных модифицирующих добавок, в частности, гумата натрия.

Несмотря на достаточное количество работ по изучению свойств поливинилового спирта, а также наличие работ, посвященных его гелеобразованию в присутствии различных веществ [5–9] (рассматриваются несовместимость поливинилового спирта с некоторыми олигомерами на примере гидроксилпропилметилцеллюлозы, влияние электролитов, структурообразование модифицированного поливинилового спирта, совместимость и параметр взаимодействия со спиртами на примере диэтиленгликоля, реологические свойства его смесей с карбоксиметилцеллюлозой), вопросы возникновения и развития пространственных структур с определенными механическими свойствами смеси поливинилового спирта с гуматом натрия не изучались.

В работе применялся поливиниловый спирт, имеющий следующие технические характеристики: среднечисловая молекулярная масса — $9,5 \cdot 10^5$, влажность — 10 %, зольность — 0,01 %.

Гумат натрия был получен в ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной РК» извлечением из окисленного угля Шубаркольского месторождения щелочной экстракцией, содержание кислотных групп — до 5 мг-экв/г, зольность — 13–15 %.

Один из способов улучшения качества полимерных материалов — метод модифицирования полимеров в общем растворителе — широко применяется в различных отраслях промышленности. Физико-химические свойства таких полимеров значительно отличаются от аддитивных и являются устойчивыми в процессе эксплуатации. Получение смешанных студней био- и синтетических полимеров является перспективным приемом модификации их как гелеобразователей.

Для оценки комплексообразования в смесях растворов полимеров во многих работах используется вискозиметрический тест, поскольку он наиболее прост в экспериментальном плане. В зависимости от свойств исследуемых полимеров существуют различные подходы к проведению экспериментов и интерпретации результатов измерений вязкости смесей. Известны два основных способа вискозиметрических измерений. Один из подходов основан на сохранении ионной силы смеси растворов при изменении соотношения компонентов, в данной работе не применялся.

Второй способ был предложен Krigbaum [10] для оценки совместимости полимеров в смесях растворов. В этом методе в качестве критерия совместимости используется отличие измеренной характеристической вязкости $[\eta]_{\text{экс}}$ (или относительной $\eta_{\text{отн}}$, удельной $\eta_{\text{уд}}$ и приведенной $\eta_{\text{уд}}/c$ вязкостей) от

расчетной аддитивной величины $\eta_{уд ад}$ (или соответственно от расчетной относительной $\eta_{отн ад}$, удельной $\eta_{уд ад}$ и приведенной $(\eta_{уд}/c)_{ад}$ вязкостей). Аддитивная величина характеристической вязкости смеси полимеров $[\eta]_{ад}$ при отсутствии взаимодействий рассчитывается согласно уравнению $[\eta]_{ад} = [\eta]_A W_A + [\eta]_B W_B$, где $[\eta]_A$, $[\eta]_B$ — компоненты смеси, а W_A , W_B — массовые доли полимеров А и В в смеси. Такие построения применяются многими авторами для оценки совместимости полимерных компонентов в смеси и характеристики систем, в которых образуются интерполимерные комплексы.

Если хотя бы один из компонентов смеси является полиэлектролитом, для которого характеристическая вязкость не может быть определена, измеряют $\eta_{отн}$ при различных соотношениях компонентов в смеси (массовой доли одного из компонентов). Для расчета аддитивных значений используют экспериментальные концентрационные зависимости вязкости каждого из компонентов, полученные при разбавлении их раствора чистым растворителем. Полученные данные в ходе предварительного эксперимента выявили отклонение экспериментальной зависимости удельной вязкости от расчетной аддитивной, что позволило предположить наличие интерполимерных комплексов в смеси. Данный подход к выявлению интерполимерных комплексов в смешанных системах некоторыми исследователями считается неоднозначным и не всегда корректным [11].

В этой связи целью работы является исследование влияния гумата натрия на структурообразование поливинилового спирта и выявление наличия интерполимерных комплексов через изучение таких характеристик смешанных систем, как время структурирования, кинетика относительной вязкости $\eta_{отн}$, предельное напряжение сдвига и температура плавления смешанных систем поливинилового спирта и гумата натрия, взятых в различных соотношениях.

Синтез гибридных систем осуществляли путем смешения водных растворов поливинилового спирта и гумата натрия, содержание которого варьировали от 2 до 10 % (об) по отношению к поливинилово-му спирту. Смешение компонентов осуществляли на магнитной мешалке в течение 15–30 мин.

Измерения относительной вязкости проводили в термостатируемом вискозиметре марки ВПЖ при заданной температуре с точностью $\pm 0,05$ °С. Исследуемые растворы подвергали термостатированию в течение 30 мин. Время истечения определяли 5–7 раз по секундомеру с ценой деления 0,1 с. Разница в отсчетах не превышала 0,2–0,3 с. Точность определения вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Измерение температуры плавления проводили по методике, разработанной Ребиндер-Измайловой. Исследуемый раствор нагревали до 50 °С и вводили в стеклянную трубку со скошенным концом до метки. Заполненную трубку выдерживали в термостате при температуре $(20 \pm 0,1)$ °С в течение заданного времени. Для измерения температуры плавления трубку с застывшим студнем помещали в вертикально установленную пробирку и в середину столбика геля вводили безынерционную термопару. Шкала гальванометра проградуирована в градусах Цельсия (точность отсчета $\pm 0,1$ °С). За температуру плавления геля принимали температуру, соответствующую началу образования капли раствора на скошенном конце трубки. Проведенные измерения показали, что плавление студней происходит в узком интервале температур, который не превышает 0,2 °С и хорошо воспроизводим.

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

На основании предварительных опытов было установлено, что гумат натрия влияет на критическую концентрацию студнеобразования водных растворов поливинилового спирта. Так, была найдена начальная концентрация смешиваемых растворов, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 15 % при введении гумата натрия в количестве 10 % (от ПВС).

Изучение времени структурирования показало, что гумат натрия оказывает определенное влияние и на процессы структурирования поливинилового спирта (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Зависимость времени структурирования 18 %-ного водного раствора поливинилового спирта от содержания гумата натрия, $T = 20$ °С

Модифицирующее вещество	Время структурирования, τ , час, при содержании гумата натрия в смеси (% об.):					
	0	2	4	6	8	10
Гумат натрия	24,0	23,5	23,0	22,3	21,8	21,2

Оказалось, что в присутствии гумата натрия время структурирования водных растворов ПВС сокращается, что является результатом проявления сил межмолекулярного притяжения между сближающимися частицами. Также оказывает влияние возникновение водородных связей, объединяющее молекулы поливинилового спирта и гумата натрия. Молекулы гумата натрия, добавленные в смесь к поливиниловому спирту, играют роль сшивающих агентов макромолекул поливинилового спирта. Во всех перечисленных случаях процесс сцепления макромолекул приводит к образованию единого агрегата — сплошной структурной сетки из частиц ВМС, захватывающей весь объем растворителя. Исследования показали, что образованная система проявляет свойства однородной системы, склонности к расслоению не выявлено. Система поливинилового спирта и гумата натрия при выбранных соотношениях довольно прочна по отношению к механическим воздействиям.

Так как установление времени структурирования не определяет механизма этого процесса, то исследовалось влияние гумата натрия на реологические свойства водных растворов поливинилового спирта. К числу важнейших таких свойств относится вязкость, являющаяся важной физико-химической константой жидкостей. Ее необходимо учитывать при различных химических и технологических расчетах. Во многих случаях по кинетическим изменениям вязкости можно судить о протекающих процессах в исследуемых системах. Изучение изменения относительной вязкости во времени позволяет выявить наличие явлений ассоциаций и структурирования в разбавленных смешанных системах.

Исследования кинетических изменений относительной вязкости показали, что относительная вязкость водных растворов поливинилового спирта увеличивается при введении гумата натрия, линейно возрастая с его концентрацией (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

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

Время, сутки	Время структурирования, τ , час, при содержании гумата натрия в смеси (% об):					
	0	2	4	6	8	10
0	1,36	1,52	1,53	1,56	1,62	1,69
1	1,39	1,58	1,62	1,65	1,68	1,71
2	1,42	1,62	1,66	1,70	1,74	1,76
3	1,45	1,65	1,69	1,73	1,77	1,84
4	1,48	1,69	1,73	1,77	1,81	1,87
5	1,51	1,73	1,77	1,81	1,84	1,93
6	1,53	1,77	1,81	1,83	1,88	1,96

Отметили, что добавление в систему гумата натрия приводит к увеличению относительной вязкости растворов поливинилового спирта на 12 % к моменту времени 6 суток, обусловленному взаимодействием карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп гумата натрия с гидроксильными группами поливинилового спирта.

Определение времени структурирования позволило установить период накопления прочности и формирования пространственной структуры, равный 6 суткам. Прочностные характеристики смешанных систем изучали измерением предельного напряжения сдвига и температуры плавления в зависимости от состава смеси по истечении периода формирования смешанных студней (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Зависимость времени структурирования 18 %-ного водного раствора поливинилового спирта от содержания гумата натрия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Содержание гумата натрия в смеси, % (от ПВС)	Предельное напряжение сдвига, P_m , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$	Температура плавления, T , $^{\circ}\text{C}$
0	230	32,5
2	235	32,9
4	239	33,3
6	246	33,8
8	260	34,2
10	265	34,6

Результаты таблицы 3 показывают, что прочность систем за счет увеличения содержания гумата натрия увеличивается. Увеличение содержания гумата натрия в смеси от 2 до 10 % приводит к повышению предельного напряжения сдвига от 2,1 до 13 %, повышению температуры плавления от 1,2 до 6 %.

Увеличение величин предельного напряжения сдвига и температуры плавления гелей поливинилового спирта в присутствии модифицирующего компонента — гумата натрия свидетельствует об улучшении реологических характеристик гелей поливинилового спирта за счет формирования интерполимерных комплексов между макромолекулами поливинилового спирта и гумата натрия, в основе образования которых лежат, в основном, гидрофильные взаимодействия. Механизм связывания состоит в образовании большого количества водородных связей в растворе между поливиниловым спиртом и макромолекулами гумата натрия, а также между собственными макромолекулами с образованием довольно прочной структуры.

Таким образом, результаты исследования позволили сделать вывод, что присутствие линейных гидрофильных полимеров в реакционной системе позволяет уменьшить время гелеобразования поливинилового спирта. При этом в водных растворах самого поливинилового спирта эффект гелеобразования наблюдается при значительно больших концентрациях. Таким образом, реокинетические исследования показали, что макромолекулы гидрофильного полимера (гумата натрия) принимают активное участие в формировании сетчатой структуры в водных растворах поливинилового спирта. Можно предполагать, что образование межмолекулярных водородных связей приводит к формированию более сложных элементов, которые и участвуют в образовании пространственно сшитой структуры исследованной смеси.

В заключение отметим, что установленный нами путь регулирования гелеобразованием водных растворов поливинилового спирта гуматом натрия нашел применение в сельском хозяйстве, в частности, в птицеводстве. Разработанная на основе поливинилового спирта и гумата натрия кормовая добавка содержала (% масс.): витамины — 6,37; минеральные вещества — 59,54; поливиниловый спирт — 31,59–32,54; гумат натрия — 1,25–2,50. Среднесуточные приросты массы цыплят при применении такой кормовой добавки повысились на 10,85–13,05 % по сравнению с контролем. Сохранность цыплят возросла на 3–4 %. Установлено также снижение заболеваемости и падежа, повышение устойчивости цыплят к неблагоприятным условиям среды.

Список литературы

1. Бектуров Е.А., Сулейменов И.Э. Полимерные гидрогели. — Алматы: Ғылым, 1998. — 240 с.
2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. — Алматы: Ғылым, 2002. — 220 с.
3. Волкова И.Ф., Горикова М.Ю., Изумрудов В.А. Водорастворимые нестехиометричные полиэлектролитные комплексы хитозана и полистиролсульфонатного аниона // ВМС. Сер. А. — 2008. — Т. 50. — № 9. — С. 1648–1655.
4. Древаль В.Е., Васильев Г.Б., Литманович Е.А., Куличихин В.Г. Реологические свойства растворов смесей анионных и катионных полиэлектролитов // ВМС. Сер. А. — 2008. — Т. 50. — № 7. — С. 1172–1179.
5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nordmeier E., Nierling W. Структурообразование в водных растворах модифицированного ПВС // ВМС. Сер. Б. — 2002. — Т. 44. — № 6. — С. 1059–1063.
6. Патюк Л.К. Влияние электролитов на структурообразование в растворах ПВС: Тез. докл. — Одесса, 1983. — С. 253.
7. Thyagarajan G., Janarthanan V. Fourier transform infra-red and thermal analysis studies of poly(vinyl alcohol) – poly(vinylpyrrolidone) blends // Polym. — 1989. — Vol. 30. — № 10. — P. 1797–1799.
8. Sakellariou P., Hassan A., Rowe R.C. Interactions and partitioning of diluents/plasticizers in hydroxypropyl methylcellulose and poly(vinyl alcohol) // Colloid and Polym. Sci. — 1993. — Vol. 271. — № 11. — P. 1083–1090.
9. Труфакина Л.М. Вязкоупругость и свойства поверхности смесей водных растворов поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы // Прикладная химия. — 2006. — Т. 79. — С. 2037–2039.
10. Krigbaum W.R., Wall F.G. // J. Polymer. Sci. — 1950. — Vol. 5. — P. 505.
11. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Николаева О.В., Веснеболоцкая С.А. О корректности использования вискозиметрии как теста на комплексообразование в смесях полимеров // ВМС. Сер. Б. — 2002. — Т. 44. — № 2. — С. 341–346.
12. Кулагина Г.С. Фазовая структура в органо-неорганических системах на основе гидрофильных полимеров и тетраметоксисилана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2007. — 22 с.

К.А.Аяпбергенов, А.Р.Галиева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

О ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКАХ ЭНЕРГИИ, В ЧАСТНОСТИ О ВЕТРОЭНЕРГЕТИКЕ И КПД ИДЕАЛЬНОГО ВЕТРОДВИГАТЕЛЯ

Мақалада жел энергетикасына ерекше назар аударылады, жел энергиясын тиімді пайдалану экологиялық проблеманы табысты шешетін кілт болып табылады. Бұл міндетті тәжірибелік іске асыру көмірді, мұнайды және газды айтарлықтай үнемдеуге және атмосфераға зиянды заттардың және парник газдардың шығуын, жер асты байлығының шығынын ықшамдауға мүмкіндік береді.

In this paper special attention is paid to wind energy. Effective use of wind energy is the key to successful solution of the ecological problem. Practical accomplishment of this task allows to save significantly the coal, oil and gas; it will decrease allocation of harmful wastes and hotbed gases; and emptying the Earth's terrestrial bowels.

На химическом факультете КарГУ им. академика Е.А.Букетова согласно учебной программе (в объеме двух кредитов) систематически читаются лекции по курсу «Энергетические ресурсы. Источники энергии и способы ее получения». Преследуемая при этом главная цель — ознакомление студентов с видами энергии, топливными и нетопливными энергоресурсами, с понятиями «энергетические ресурсы» и «энергетика», с источниками возобновляемой энергии (энергия воды, ветра, солнца, волн, морских приливов и отливов, геотермальная энергия и т.д.), с цепными реакциями и со способами получения с их помощью энергии. Фатальная необходимость в этом сегодня назрела, о чем свидетельствуют следующие факты.

Мировое потребление энергии с 1950 г. выросло примерно в четыре раза. Имеется прогноз, согласно которому к 2060 г. потребность в энергии возрастет еще в три раза. Традиционные горючие топлива, такие как уголь, лигниты, нефть, газ, горючие сланцы, торф, а также ^{235}U , смогут удовлетворять потребности человечества на 50 %. При использовании первых, которые на грани истощения, к 2000 г. выброшено в атмосферу около $24 \cdot 10^9$ тонн CO_2 . Известный казахстанский эколог полагает, что запасы наших подземных богатств — нефти, газа и даже угля — могут заметно уменьшиться до опасного предела в ближайшие 20–30 лет. Большинство ученых, работающих в этой области, сходятся во мнении, что объем потребляемой энергии обгоняет рост населения, особенно быстро сокращается запас нефти и газа.

По прогнозным оценкам ученых, вовлечение урана в топливно-энергетический баланс значительно улучшает его, но не предотвращает топливный голод в будущем. И реакторы, работающие на тепловых и быстрых нейтронах, также не смогут внести значительный вклад в утоление энергетического голода мира.

При такой обстановке возникает вопрос: какими путями и средствами можно предотвратить надвигающийся энергетический кризис и сохранить атмосферный воздух в экологически чистом виде?

Известно, что слияние легких ядер в тяжелые сопровождается выделением колоссального количества энергии — при синтезе одного грамма ^4He из водорода получается столько же энергии, как при сгорании 25 тонн самого лучшего угля (антрацита).

Запасы дейтерия в мировом океане таковы, что их хватит на миллиарды лет, даже при многократном увеличении производства энергии, а тритий получается, например, искусственным путем как продукт реакции $^2\text{H}(d, p)^3\text{H}$ или $^6\text{Li}(n, ^4\text{He})^3\text{H}$ [1]. Считалось, что к началу XXI в. обычные источники энергии в мире будут исчерпаны (по прогнозу Комиссии по атомной энергии США), а потому все надежды возлагались на атомную энергетику. По оценкам некоторых специалистов, в морской воде содержится около $5 \cdot 10^9$ тонн природного урана. Однако, как потом выяснилось, его удельная концентрация настолько мала, что для извлечения только одной тонны урана необходимо пропустить через установки, добывающие таким путем уран, $3 \cdot 10^{11}$ км³ морской воды — это явно неэффективно.

Реакторы на быстрых нейтронах позволяют расширить топливную базу ядерной энергетики в 30–40 раз, благодаря превращению урана ^{238}U в новые делящиеся вещества — плутоний $^{239}_{94}\text{Pu}$,

торий ${}^{232}_{90}\text{Th}$ или в ${}^{233}\text{U}$ [1]. Здесь следует учесть, что природный уран является невозобновляемым источником энергии.

После самой крупной в мире аварии в апреле 1986 г. на Чернобыльской АЭС почти во всех странах, обладающих атомным потенциалом, значительно снизился (притормознулся) темп развития атомной энергетики и строительства атомных электростанций в Германии, США, во Франции и т.д.

Нельзя было не учитывать оппозицию общественного мнения, например, которая, считая, без достаточных оснований, реакторы-размножители более опасными, чем обычные реакторы на тепловых нейтронах, особенно активно препятствует их созданию и эксплуатации. По этим причинам сроки широкого внедрения реакторов-бридеров в атомную энергетику все время отодвигались.

Известно, что если удастся осуществить термоядерную реакцию $\text{D} + \text{D}$ или $\text{D} + \text{D} \rightarrow {}^4\text{He}$, то выделяется колоссальная энергия, и тем самым открылся бы для человечества практически неисчерпаемый источник энергии. С помощью реакции $\text{D}-\text{D}$ можно было бы производить энергии в 10^8 раз больше, чем все запасы органического топлива. Будто бы этому благоприятствует (способствует) и тот факт, что запасы дейтерия в обычной воде огромны — из каждых 6500 молекул обычной воды можно извлечь одну молекулу дейтерия. Несмотря на это, такая реакция пока неосуществима: вероятность ее реализации лимитируется требованием (критерием) Лоусона, а именно эта трудность связана с созданием необходимой для этой реакции весьма высокой температуры очень горячей (высокотемпературной) плазмы, которой не выдерживает ни российская лазерная установка «Дельфин», ни японская «Секко XII» и ни американская «Шива», тем более «Токамак» П.А. Арцимовича.

Плюс ко всему этому (перечисленному выше) хищническое разграбление земных богатств и то, что многие страны живут сиюминутными интересами, т.е. расходуют бездумно подаренные им природой нефтяные запасы и запасы газа, иссякание запасов последних (и угля), участвовавшее в последнее время периодическое неблагоприятное колебание их цен и ужесточение (усиление) с каждым годом борьбы за сохранение и защиту окружающей среды заставляют человечество задуматься над возможностями эффективной эксплуатации (использования) и других новых теплотворных возобновляемых источников энергии.

В настоящей работе особое внимание уделяется ветроэнергетике.

Эффективное использование энергии ветра — ключ к успешному решению экологической проблемы, поэтому подобная постановка вопроса является актуальной. Практическое осуществление этой задачи позволит значительно сэкономить уголь, нефть и газ и сократит выбросы в атмосферу вредных веществ и парниковых газов, замедлит опустошение земных недр.

За рубежом ветровая энергия начала всерьез развиваться после нефтяного кризиса середины 70-х годов XX в., за исключением того частного случая, когда в Дании в течение Второй мировой войны ветровые электростанции выработали 10 млн. кВт·ч энергии, что составляло половину всей произведенной за это время в стране электроэнергии. А ныне в Дании около 20 % электроэнергии вырабатывается из энергии ветра. В 2006 г. суммарные мощности ветряной энергетики выросли во всем мире до 73904 МВт. Фирма «Боинг» работает над созданием ветроагрегата мощностью 7 МВт. Запасы ветра более чем в сто раз превышает запасы гидроэнергии всех рек планеты. Ветроэнергетика сегодня является самой быстрорастущей отраслью среди альтернативных источников энергии. Причина этого кроется в том, что КПД современных ветродвигателей очень высок по сравнению с КПД (около 25 %) солнечных фотоэлектротрансформаторов, в основе которых лежат легированные полупроводниковые кристаллы *n*- и (кремния и германия) *p*-проводимостью. В настоящее время для нашей республики очень актуальна проблема эффективного использования энергии как необходимого условия экономического и социального развития, а также улучшения состояния окружающей среды. Использование последних достижений мирового научно-технического прогресса будет способствовать также решению проблемы охраны окружающей среды. В настоящее время острой экологической проблемой в нашей стране является загрязнение атмосферного воздуха, водных ресурсов, накопление опасных токсичных отходов. Электростанции, работающие на твердом топливе, являются одним из основных источников загрязнения воздуха, воды, почвы. Решение основных проблем в области экологии и охраны окружающей среды возможно лишь за счет внедрения перспективных технологий сжигания углей при минимальных выбросах в атмосферу оксидов азота и серы. Территория нашей республики особенно богата ветроэнергией: учет общего кадастра ветровой энергии по СНГ (сюда входит и Казахстан) показывает, что потенциальные возможности равны примерно 11 млрд. кВт, что в 55 раз больше мощности всех электростанций на начало 1976 г. Территория Казахстана богата ветрами разной силы и скорости, о чем свидетельствуют данные таблицы 1 [2].

Ветры на территории Казахстана

Название ветра	Местность проявления	Средняя скорость, м/с	Средняя продолжительность, сутки в году
Эби	Жунгарский Алатау	60–80, может быть и выше	70–100
Сайкан	Хребет Сайкан, дует в сторону Эби-Нур (Китай)	50–60	2–3
Чиликский	Дует с истока реки Чилик в Илийскую долину	8–10	365
Арыстанды-Карабасский	Дует вдоль реки Арыстанды, Каратауский хребет	35	–
Курдайский	Курдайский перевал, юго-восток Жамбылской области	40	55
Мугоджарский	Район Мугоджарских гор. Наблюдается в Актюбинской, Атрауской, Мангистауской областях	50	–
Арало-Балхашский	Северная часть Арало-Балхашской широты	4	–

Энергетический запас этих ветров 1 млрд. кВт.

В соответствии с проектом программы развития ООН и правительства Казахстана «Казахстан — инициатива развития рынка ветроэнергетики» должны вестись в будущем строительства ветроэлектростанций (ВЭС) в следующих районах указанных ниже областей [2].

Перечень перспективных площадок для строительства ВЭС

№	Наименование площадки	Область	Средняя скорость ветра на выс. 10 м, м/с	Рекомендуемая мощность ВЭС, МВт (в скобках первая очередь)	Примечание
1	Жарминская	ВКО	5,6	40	
2	Ерейментау	Акмолинская	5,4	35 (20)	*
3	Селетинская	Акмолинская	5,9	40 (20)	
4	Балхаш	Карагандинская	4,4	10	
5	Егиндыбулак	Карагандинская			
6	Каркаралинск	Карагандинская	4,3	10	*
7	Аркалык	Кустанайская	5,7	10	*
8	Сакрыл	ЗКО	5,2	10	
9	Атырау-Каработан	Атырауская	4,4	40	*
10	Аккистау	Атырауская	5,5	50 (20)	
11	Индер	Атырауская	5,4	20	
12	Прорва	Атырауская	6,2	40 (20)	
13	Форт-Шевченко	Мангистауская	6	40 (20)	*
14	Сай-Утес	Мангистауская			
15	Кордай	Жамбылская	5,1	20 (10)	*
16	Аральск	Кзылординская	4,9	10	
17	Кармакчинская	Кзылординская	5,5	20 (10)	
18	Чаян	ЮКО	5	40 (20)	*
19	Састобе	ЮКО			
20	Джунгарские ворота	Алматинская	7,8	50	**
21	Шелекский коридор	Алматинская	5,8	100	**

* — Проводятся исследования ветропотенциала.

** — Имеются данные по ветропотенциалу.

Теперь несколько слов относительно коэффициента полезного действия (КПД) ветродвигателя. Известно, что преимущество и ценность ветродвигателя определяются КПД и себестоимостью каждого кВт, вырабатываемого данным ветряком. Теорию ветродвигателя еще в начале XX в. разработал известный русский ученый, отец русской авиации Н.Е.Жуковский. Для описания исследуемого им

явления, связанного с прохождением потока воздуха через ветроколесо, он применил теорию подъемной силы крыла самолета и определил значение максимально возможного, т.е. идеального коэффициента полезного действия ветряка. Согласно его расчету, значение КПД равно $16/27$, или $59,26\%$ (в оригинале вывод этой формулы занимает около 5–6 страниц) [3].

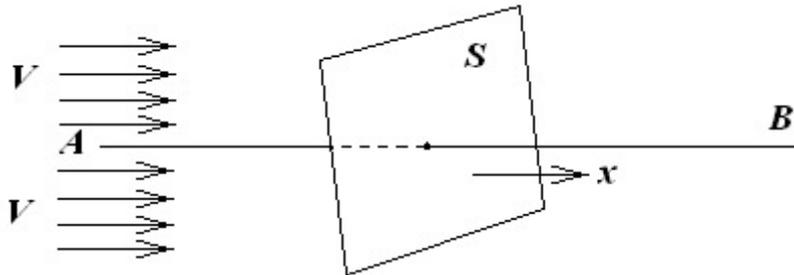


Рис. 1. Пластика, испытывающая давление потока воздуха

В настоящей работе для получения такого же результата использован другой подход (рис. 1). Ветер дует со скоростью v в перпендикулярном направлении к четырехугольной пластинке, имеющей площадь S . Если пластинка находится в состоянии покоя (когда скорость перемещения ее по ветру $x = 0$), то она испытывает аэродинамическое давление (наветренная сторона) ρv^2 , либо при соударении потока воздуха с пластинкой последняя испытывает аэродинамическое давление $\rho v^2/2$, а при отскакивании от нее также оказывает такое же давление ($\rho v^2/2$). Эту величину давления (ρv^2) можно рассматривать как плотность кинетической энергии движущейся воздушной массы, имеющей плотность ρ . За пластинкой (подветренная сторона) происходит разрежение воздуха и в результате этого давление уменьшается. По закону сохранения энергии аэродинамическое давление уменьшится на ту величину, на сколько увеличится оно перед пластинкой, т.е. на величину ρv^2 . Тогда, если считать атмосферное давление равным P_0 , то перед пластинкой давление будет равно $P_0 + \rho v^2$, а за пластинкой — $(P_0 - \rho v^2)$, а разность давлений, действующая на пластинку и могущая приводить ее в движение, будет равна $\Delta P_0 = P_0 + \rho v^2 - (P_0 - \rho v^2) = 2\rho v^2$. При перемещении пластинки в направлении вектора \overline{AB} со скоростью x эта разность давлений будет равна $\Delta P = 2\rho(v - x)^2$. А сила, действующая на всю пластинку, равна $F = \Delta P S$, и мощность $N = Fx = 2\rho(v - x)^2 x$. Это полезная мощность, а полная мощность напора воздуха (ветра), проходящего через площадь S перпендикулярно (если пластинки не было бы), равна $N_{\text{полн}} = \frac{\rho v^2}{2} S v = \frac{1}{2} \rho v^3 S$. Коэффициент полезного действия согласно его определению равен $\eta = \frac{N}{N_{\text{полн}}} = \frac{4(v - x)^2 x}{v^3} = 4 \left(1 - \frac{x}{v}\right)^2 \frac{x}{v} = 4(1 - y)^2 y$, где $y = \frac{x}{v}$.

С тем чтобы найти максимальное значение КПД (η), первую производную от η по y приравняем к нулю:

$$\frac{d\eta}{dy} = 4[(1 - y^2) \cdot 1 + 2(1 - y) \cdot (-1) \cdot y] = 4(1 - y)(1 - y - 2y) = 4(1 - y)(1 - 3y) = 0,$$

откуда $y = 1$ и $y = \frac{1}{3}$ или $x = v$ и $x = \frac{v}{3}$.

Как видно, при $x = v$ $N = 0$ и при $x = \frac{v}{3}$ мощность имеет максимальное значение.

Тогда $\eta_{\text{max}} = 4(1 - y)^2 y = 4(1 - \frac{1}{3})^2 \frac{1}{3} = \frac{16}{27} = 0,5926$ или $\eta_{\text{max}} = 59,26\%$, что совпадает с КПД Жу-

ковского.

Вообще-то значение КПД ветродвигателя зависит от геометрической формы его рабочей части. Например, профессор Г.Х.Сабинин, работавший в области ветроэнергетики, утверждал, что КПД

ветряка может равняться 68,7 % (существенно отличается от КПД Жуковского). Одним из соавторов настоящей статьи получен патент на изобретение ветродвигателя нового типа с высоким КПД [4]. Им использовано в качестве рабочей части несколько пар соединенных друг с другом под прямым углом пластин (число таких пар обозначено буквой n). Число лопастей, на каждой из которых перпендикулярно устанавливается n пар пластин, обозначается буквой n_0 и равняется (по желанию) 2, 3, 4, 5, 6, 7, ..., 12, ..., 24, ... Ниже на рисунке изображена упрощенная двухлопастная модель рабочей части, состоящая из трех соединенных друг с другом под прямым углом пластинок, каждая из которых представляет собой квадрат со стороной a , т.е. $AB = BC = CD = DE = \dots = PQ = QA = A_1B_1 = B_1C_1 = C_1D_1 = \dots = P_1Q_1 = Q_1A_1 = a$. Такая модель рассматривается, чтобы упростить вычислительную процедуру.

Рассмотрим судьбу одной пластинки, например, пластинки $QABCQ$ или $FPDEF$, на каждую из которых поток воздуха падает нормально (\perp). Если набор этих пластинок перемещается (вращается) с линейной скоростью $x = \left(OO_1 + \frac{a}{2} \right) \omega$ (ω — циклическая частота вращения) в указанном на рисунке направлении, то так же, как это разобрано выше, на пластинку $QCDPQ$ оказывается аэродинамическое давление, равное $2\rho(v^2 - x^2) = \Delta P$, где v — скорость ветра в данный момент времени, ρ — плотность воздуха и $2\rho x^2$ — давление, испытываемое вертикально расположенной (по направлению ветра) пластинкой $QCDPQ$ со стороны покоящегося атмосферного воздуха.

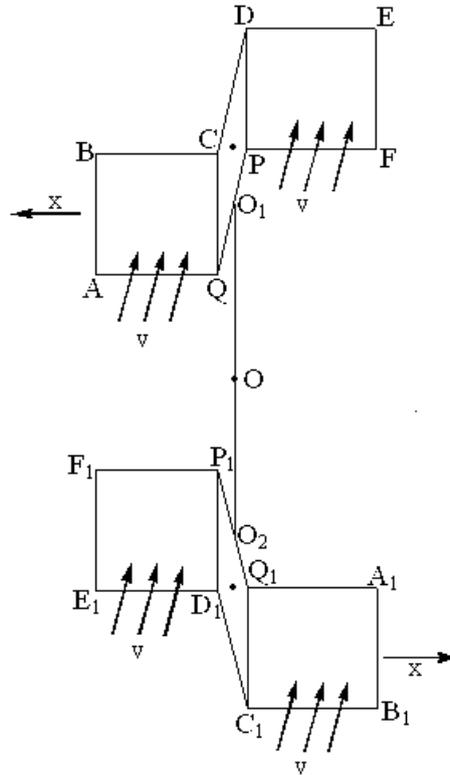


Рис. 2. Модель простого ветряка, состоящая из двух пар пластинок, в каждую из которых входят три пластинки

Сила, действующая на пластинку $QCDPQ$ и создающая момент вращения, равна $F = 2\rho(v^2 - x^2)a^2$, а мощность ее $N = 2\rho(v^2 - x^2)xa^2$. Если взято не три, а n пар пластинок, тогда их общая площадь $S = (n+1)S_{ABCA} + nS_{QCDPQ} = 2na^2 + a^2$.

Тогда полная мощность потока воздуха (ветра), проходящего через эту площадь без преград, будет равна $N_{полн} = \frac{\rho v^2}{2} (2na^2 + a^2)$.

Отсюда имеем формулу и для КПД ветродвигателя данного типа:

$$\eta = \frac{2\rho(v^2 - x^2)xn a^2}{\frac{\rho v^3}{2}(2na^2 + a^2)} = 4 \frac{\left[1 - \left(\frac{x}{v}\right)^2\right] \cdot \frac{x}{v}}{2 + \frac{1}{n}}.$$

Если $n \rightarrow \infty$, т.е. когда берем как можно больше таких пар пластинок (пластин), η примет следующий вид:

$$\eta = 2(1 - y^2)y = 2(y - y^3), \text{ где } y = \frac{x}{v}.$$

Отсюда и определяется максимальное значение η_{\max} (КПД)

$$\frac{d\eta}{dy} = 2(1 - 3y^2) = 0, \text{ или } y = \frac{1}{\sqrt{3}}, \text{ или } x = \frac{v}{\sqrt{3}}.$$

Итак, $\eta_{\max} = 2\left(1 - \frac{1}{3}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{4}{3\sqrt{3}} \approx 0,77515$ или 77,52 %.

Как отмечалось выше, ныне уделяется особое внимание практическому использованию возобновляемых источников энергии, о чем свидетельствует следующее. В статье Ю.Кубайчука, депутата Сената Парламента [5], говорится, что «на сегодняшний день действующее законодательство в области электроэнергетики не располагает механизмами поддержки для преодоления инвестиционной непривлекательности возобновляемой энергетики... Следует вспомнить о Национальной программе развития ветроэнергетики, рассчитанной на 2007–2015 годы с перспективой до 2024 года. Она подготовлена Министерством энергетики и минеральных ресурсов и будет принята после подписания обсуждаемого сегодня в стенах Парламента законопроекта. ... Местные исполнительные органы будут разрабатывать региональные программы развития с учетом использования возобновляемых источников энергии. ... При всех этих неоспоримых достоинствах все же считаю, что проектом закона не достигнута главная цель — вовлечение в энергобаланс страны чистой энергии. Также не затронуты вопросы экологии, сохранения и улучшения окружающей среды. Этот законопроект создает первоначальные основы для развития в нашей стране возобновляемых источников энергии».

Следует отметить, что содержание статьи депутата Сената Парламента полностью соответствует духу Киотского протокола и международным обязательствам Казахстана, ориентированным на снижение выбросов парниковых и других вредных газов. Ныне, при настигающем нас энергетическом кризисе, только государственный подход к делу позволит решить проблему на должном уровне.

Закон Республики Казахстан «О поддержке использования возобновляемых источников энергии» подписан 4 июля 2009 г. Президентом Республики Н.А.Назарбаевым. Настоящий Закон несомненно придает новый толчок оживлению исследовательских и рационализаторских поисков в области практического использования возобновляемых источников.

Большая перспектива в будущем, когда иссякнут запасы газа, нефти, угля, урана и т.д., принадлежит энергии солнца (однако КПД солнечных фотоэлектрореобразователей пока очень низок), энергии ветра, геотермальной энергии.

Список литературы

1. Стрикович М.А., Шпильрайн Э.Э. Энергетика. Проблемы и перспективы. — М.: Энергия, 1981. — С. 171–191.
2. Чистякова Г.Н., Сарпеков М.Б. Характеристика природных условий для развития ветроэнергетики в Казахстане. — Караганда, 2008.
3. БСЭ. — Т. 16. — М.: 2^{ое} изд-во «Большая Советская Энциклопедия», 1952. — С. 227–229.
4. Аяпбергенов Қ. Жел күшінен қозғалғыш. — Патент № 381. 28.05.2008.
5. Кубайчук Ю. Энергия ветра в строке Закона. Государство должно поддержать альтернативную электроэнергетику // Индустр. Караганда. — 2009. — 25 июня.

А.В.Казанцев, А.Ю.Антонов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

О СИНТЕЗЕ И НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ЭФИРОВ ГАНЧА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ганч эфирлері синтезделген және олардың аммиакпен, біріншілік және екіншілік аминдермен, 1,2-бис(оксиметил)-о-карборандармен және сульфамин қышқылдарымен реакциясы зерттелген. Биологиялық белсенді қасиетіне ие дигидропиридиндердің карборанилді, сульфамидті және амидті туындылары алынды.

The Hantzsch ethers were synthesized; their reactions with ammonia, primary and secondary amines, 1,2-bis(oxymethyl)-o-carborane and sulfamic acid were investigated. The amide, sulfamide and carboranyl derivatives of dihydropyridines were obtained, which potentially appear to be biologically active.

Азотсодержащие гетероциклические соединения ряда пиридина входят в состав большого числа природных соединений, являются составной частью многих лекарственных средств.

В связи с этим исследования, направленные на поиск и создание новых производных пиридинового ряда и изыскание на их основе лекарственных средств широкого спектра действия, представляются весьма актуальными.

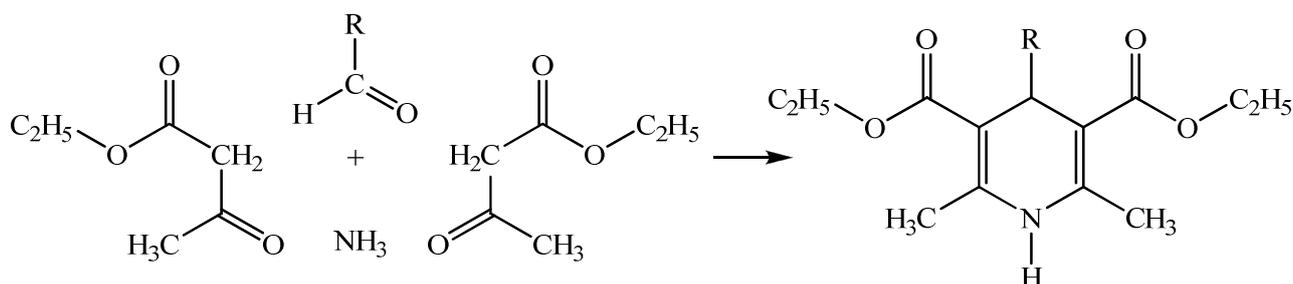
Одним из наиболее важных методов синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений и их производных является синтез Ганча, в основе которого лежит конденсация эфиров β -кетокислот с альдегидами и аммиаком [1].

В настоящее время известны многочисленные модификации синтеза Ганча, в которых используются эфиры циануксусной и малоновой кислот, дикетоны и другие карбонильные соединения [2].

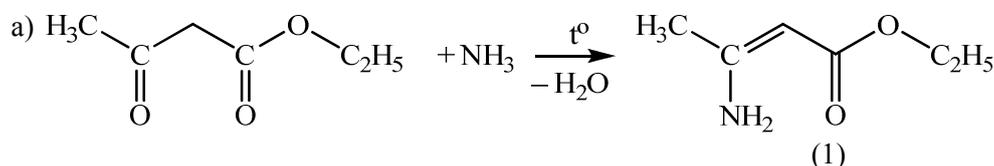
Вследствие большого числа возможных модификаций синтез Ганча был успешно использован для получения многочисленных производных пиридина, имеющих важное прикладное значение.

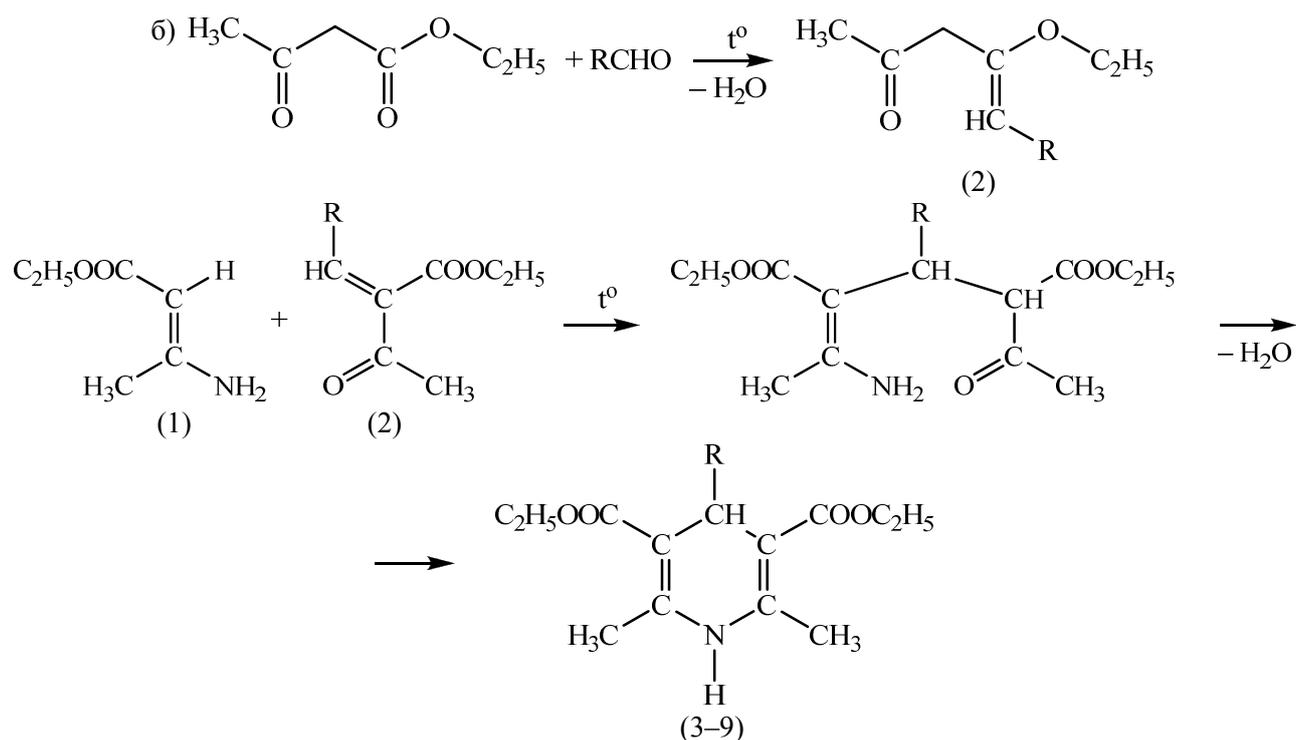
В связи с этим и необходимостью поиска и создания новых биологически активных веществ широкого спектра действия нами изучена конденсация ацетоуксусного эфира с аммиаком и разнообразными альдегидами (уксусным, анисовым, салициловым, бензальдегидом, *n*-диметиламинобензальдегидом, *m*-нитробензальдегидом, фурфуролом и др.) в условиях синтеза Ганча и разработанной нами модификации.

При этом найдено, что проведение реакции в условиях синтеза Ганча сопровождается побочными превращениями, затрудняющими выделение целевых продуктов и понижающими их выход:



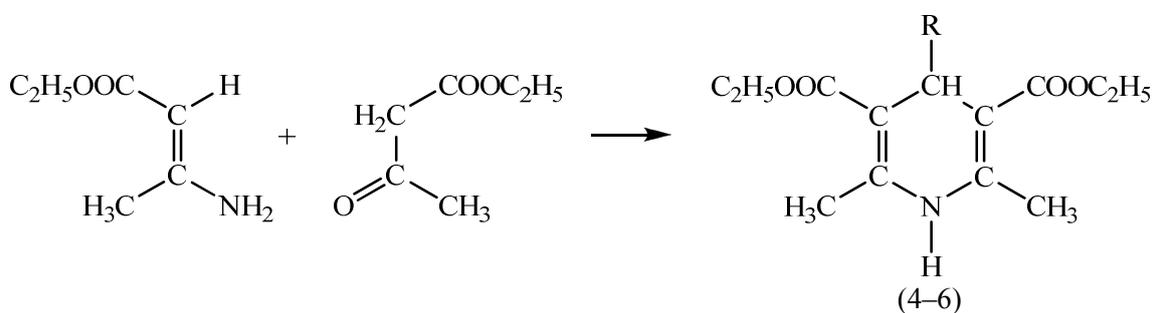
При использовании в реакции промежуточно образующихся продуктов, полученных по схемам (а) и (б), побочные процессы практически не наблюдаются, выделение продуктов упрощается, выходы эфиров увеличиваются:





R = CH₃ (3), C₆H₅ (4), C₆H₄OCH₃-*n* (5), C₆H₄N(CH₃)₂-*n* (6), C₆H₄NO₂-*m* (7), C₆H₄OH-*o* (8), C₄H₃O (9)

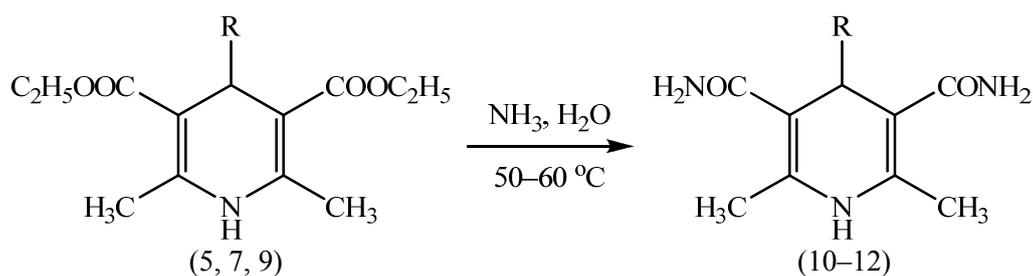
Хорошие результаты были получены нами при проведении реакций по нижеприведенной схеме, предусматривающей конденсацию предварительно полученного β-аминоэтилкротоната (1) с ацетокусным эфиром и альдегидами:



R = C₆H₅, C₆H₄OCH₃-*n*, C₆H₄N(CH₃)₂-*n*

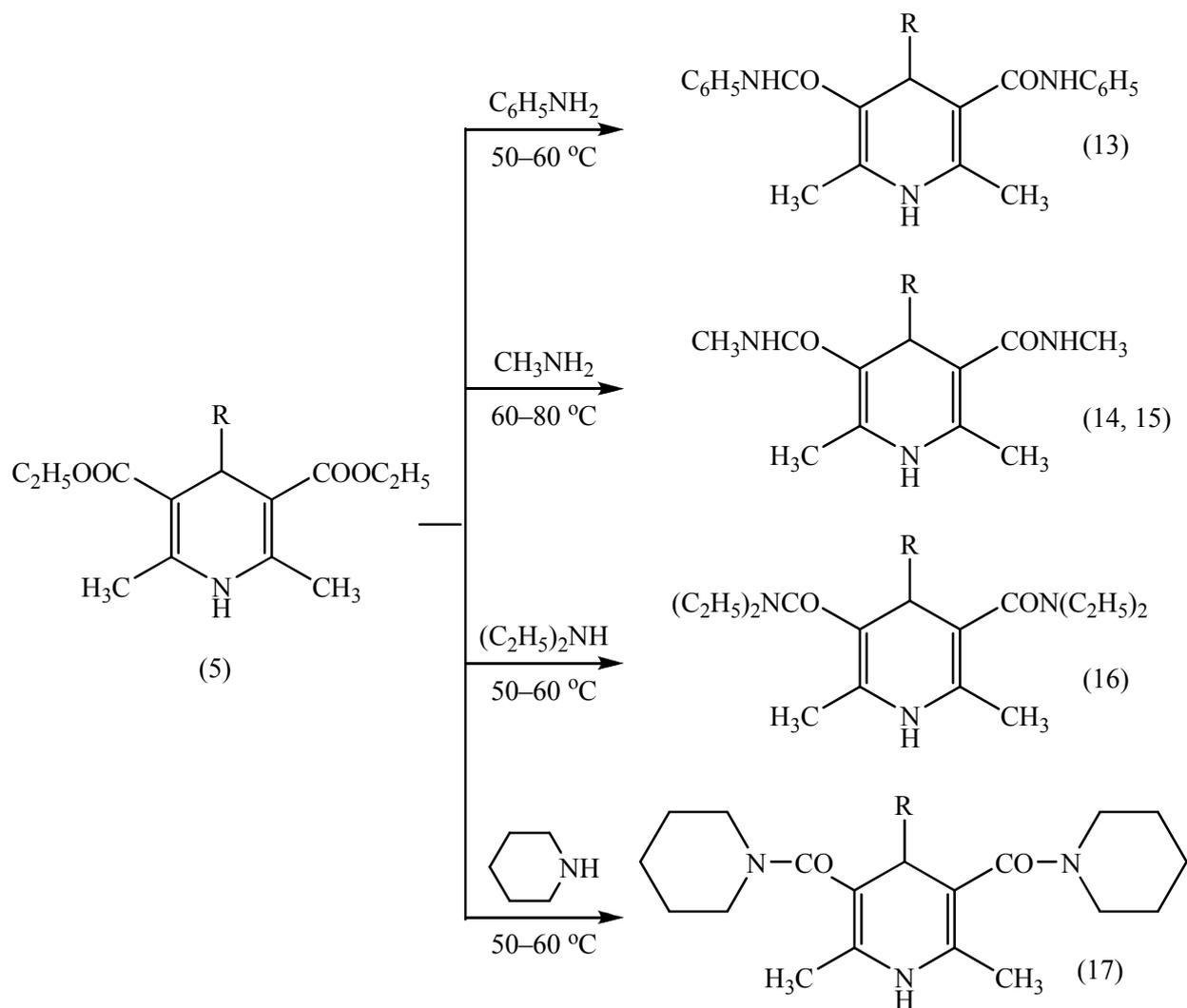
Синтезированные нами 2,6-диметил-3,5-диэтоксикарбонил-4-R-1,4-дигидропиридины представляют собой стабильные кристаллические вещества, склонные к разнообразным химическим превращениям, которые могут служить доступными синтонами при синтезе новых производных пиридинового ряда, потенциально обладающих фармакологической активностью и другими практически полезными свойствами.

Свидетельством тому являются реакции дигидропиридинов (5, 7, 9) с водным раствором аммиака, гладко протекающие при умеренном нагревании (50–60°C) и приводящие практически к количественным выходам диамидов (10–12):



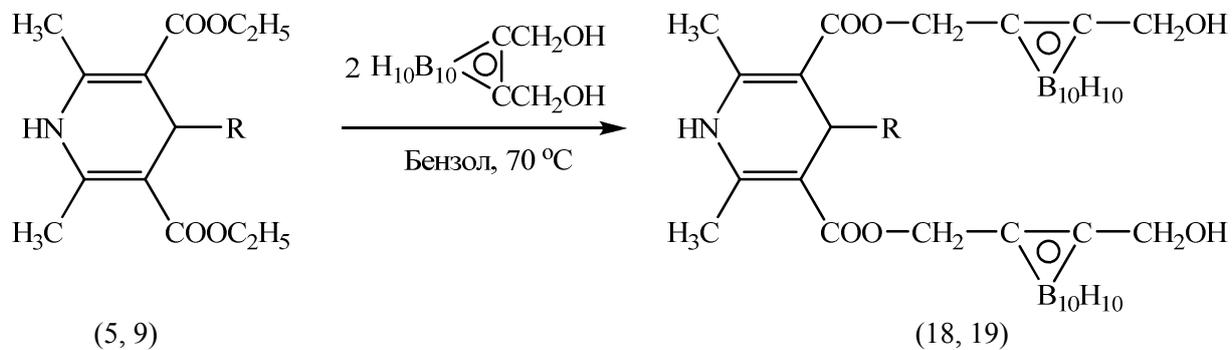
R = C₆H₄OCH₃-*n* (10), C₆H₄NO₂-*m* (11), C₄H₃O (12)

Важное место в ряду проведенных исследований занимают реакции дигидропиридина (5) с первичными и вторичными аминами, приводящие к образованию диамидов (13–17), потенциально обладающих биологической активностью:



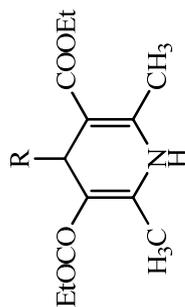
R = C₆H₄OCH₃-*n* (13, 14, 16, 17), C₄H₃O (15)

Интересными в препаративном и прикладном отношении представляются реакции дигидропиридинов (5, 9) с 1,2-бис(оксиметил)-*o*-карбораном в бензоле, которые при нагревании до 70 °C и длительном перемешивании (18–20 ч) приводят к количественным выходам карборанилзамещенных дигидропиридинов (18, 19):



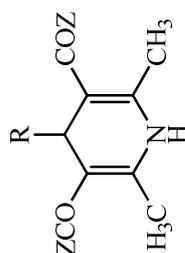
R = C₆H₄OCH₃-*n* (5, 18), C₄H₃O (9, 19)

Константы и аналитические данные эфиров Ганча



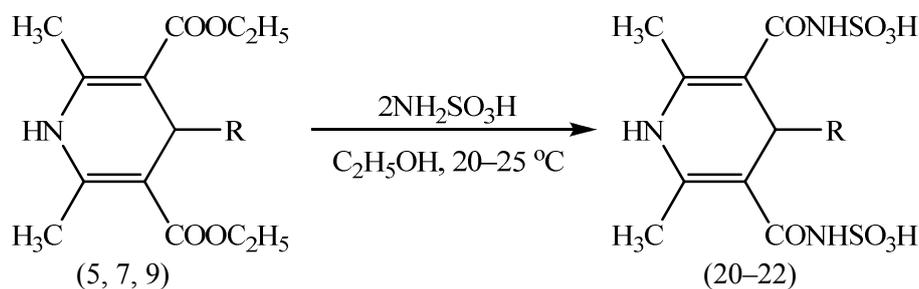
№	R	Выход, %	Т. пл. °С	Найдено, %	Формула	Вычислено, %	ИК-спектр, ν , см^{-1} , в КВг
1	CH_3	71	126–127	N 4,95	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$	N 5,24	3450 (NH), 3000 (CH), 1700 (CO)
2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ - <i>п</i>	57	150–152	N 4,18	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$	N 3,90	3460 (NH), 3050 (CH), 1695 (CO)
3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - <i>п</i>	62	154,5–155,5	N 7,21	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2$	N 7,52	3455 (NH), 3000 (CH), 1690 (CO)
4	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	90	166–168	N 4,17	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$	N 4,39	3460 (NH), 3025 (CH), 1700 (CO)
5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ - <i>м</i>	57	157–159	N 7,15	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$	N 7,48	3465 (NH), 3000 (CH), 1700 (CO), 1360 (NO_2)
6	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ - <i>о</i>	59	162–163	N 3,86	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$	N 3,07	3600 (OH), 3480 (NH), 3000 (CH), 1700 (CO)

Константы и аналитические данные производных эфиров Ганча



№	R	Z	Выход, %	Т. пл. °С	Найдено, %	Формула	Вычислено, %	ИК-спектр, ν , см^{-1} , в КВг
11	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m$	$-\text{NH}_2$	78	169–170	N 17,28	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$	N 17,72	3445, 3410 (NH, NH_2), 3050 (CH), 1650 (CONH_2), 1560 (NO_2)
12	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$-\text{NH}_2$	79	179–180	N 15,78	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$	N 16,09	3420, 3395 (NH, NH_2), 3020 (CH), 1645 (CONH_2)
13	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}n$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$	71	155–156	N 8,94	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_3$	N 9,27	3340, 3245 (NH), 2990 (CH), 1695, 1655 (CONHPh)
14	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m$	$\text{CH}_3\text{NH}-$	82	170–171	N 16,36	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$	N 16,28	3345 (NH), 3010 (CH), 1665 (CONHCH_3), 1555, 1360 (NO_2)
15	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{CH}_3\text{NH}-$	97	169–170	N 15,01	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$	N 14,53	3350 (NH), 3000 (CH), 1660 (CONHCH_3)
16	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}n$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-$	89	147–148	N 9,18	$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{N}_3$	N 9,59	3340 (NH), 2995 (CH), 1695, 1650 (CONR)
17	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}n$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$	85	141–142	N 11,56	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3$	N 11,83	3345 (NH), 3000 (CH), 1695, 1700 (CONEt_2)
18	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m$	$\text{HOH}_2\text{CC}-\text{CCH}_2\text{O}-$ $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	90	119–120	B 30,87	$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{B}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$	B 31,30	3600 (OH), 3450 (NH), 3050 (CH), 2600 (BH), 1700 (CO), 1520 (NO_2)
19	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$\text{HOH}_2\text{CC}-\text{CCH}_2\text{O}-$ $\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	97	80–81	B 33,78	$\text{C}_2\text{H}_{41}\text{B}_{20}\text{O}_7\text{N}$	B 34,01	3600 (OH), 3445 (NH), 3000 (CH), 2600 (BH), 1700 (CO)
20	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}n$	$-\text{NHSO}_3\text{H}$	83	158–159	N 8,80	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{S}_2\text{N}_3$	N 9,11	3450, 3415 (NH), 3000 (CH), 1660 (CONH), 1060 (SO_3)
21	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}m$	$-\text{NHSO}_3\text{H}$	95	148–150	N 12,03	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{N}_4$	N 11,76	3455, 3420 (NH), 2990 (CH), 1655 (CONH), 1055 (SO_3)
22	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	$-\text{NHSO}_3\text{H}$	92	134–150	N 9,63	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{S}_2\text{N}_3$	N 9,97	3450, 3410 (NH), 3000 (CH), 1660 (CONH), 1060 (SO_3)

Особый интерес представляют реакции дигидропиридинов (5, 7, 9) с сульфаминовой кислотой, легко протекающие при комнатной температуре и приводящие к сульфамидным производным (20–22) с выраженной фармакологической активностью:



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК-спектров, химическими превращениями и сравнением с известными образцами.

Экспериментальная часть

2,6-Диметил-4-фенил-3,5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридин (4).

а) К смеси 10,6 г (0,1 моль) бензальдегида и 13 г (0,1 моль) ацетоуксусного эфира, растворенного в 25 мл этанола, при перемешивании медленно прибавили 25 мл 20 %-ного водного раствора аммиака. Реакционную массу нагрели до кипения, перемешивали в течение 9 ч и охладили. Выпавший осадок отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. Получили 14 г (43,7 %) дигидропиридина (4), т. пл. 154–156 °С (из спирта). Литературные данные [1]: т. пл. 155–157 °С.

б) К этиловому эфиру β-аминокротоновой кислоты (1), полученному из 13 г (0,1 моль) ацетоуксусного эфира и 25 мл 20 %-ного водного раствора аммиака при нагревании (60 °С) и перемешивании в течение 6 ч, прибавили бензилиденацетилацетон (2), синтезированный из 13 г (0,1 моль) ацетоуксусного эфира и 10,6 г (0,1 моль) бензальдегида. Реакционную смесь нагрели до 80 °С, перемешивали в течение 8 ч и охладили. Выпавший осадок отфильтровали, промыли спиртом и высушили на воздухе. Получили 20,5 г (64 %) дигидропиридина (4), т. пл. 156–157 °С.

Аналогично опыту (б) из 26 г (0,2 моль) ацетоуксусного эфира, 25 мл 20 %-ного водного раствора аммиака и 0,1 моль соответствующего альдегида получили 1,4-дигидропиридины (3, 5–9), выходы, константы и аналитические данные которых представлены в таблице 1.

3,5-Диамидо-2,6-диметил-4-(*p*-метоксифенил)-1,4-дигидропиридин (10).

К 0,36 г (0,001 моль) дигидропиридина (5) в 10 мл этанола прибавили 1 мл 20 %-ного водного раствора аммиака и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Реакционную массу частично упарили, выпавший осадок отфильтровали и промыли эфиром. Получили 0,25 г (83 %) диамида (10), т. пл. 162–163 °С (из этанола).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3450, 3420 (NH, NH₂), 3000(CH), 1650 (CONH₂).

Найдено, %: N 3.68 C₁₆H₁₉O₃N₃. Вычислено, %: N 3.95.

Аналогично из 0,001 моль дигидропиридинов (5, 7, 9) и 0,002 моль NH₃, анилина, метиламина, пиперидина, диэтиламина, сульфаминовой кислоты и 1,2-бис(оксиметил)-*o*-карборана синтезированы азот- и карборанилсодержащие дигидропиридины (10–22), выходы, константы и аналитические данные которых представлены в таблице 2.

Список литературы

1. *Сейтембетов Т.С.* Исследования в области азометинов в ряду пиперидинов и азафлуорена: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 1976. — 134 с.
2. *Серрей А.* Справочник по органическим реакциям. — М.: ГХИ, 1962. — 122 с.

А.В.Казанцев, М.М.Аксартов, А.З.Алимбеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

О СИНТЕЗЕ, СВОЙСТВАХ И НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ КАРБОРАНИЛСОДЕРЖАЩИХ КУМАРИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Литий және мыс о- мен м-карборандардың туындыларының кумаринмен, 5,6-бензокумаринмен және олардың 3-этоксикарбонилкумариннің туындыларымен, 4-(изопропил-о-карборанил)-3-этоксикарбонилкумариннің литий, натрий, калий және магниймен тетрагидрофуранда әрекеттесуі зерттелді. Реакциялардың заңдылықтары және арнайы ерекшеліктері анықталып, о-және м-карборандардың жаңа туындылары синтезделген.

There were investigated reactions of lithium- and coppercontaining derivatives of o- and m-carboranes with coumarin, 5,6-benzocoumarin and their 3-ethoxycarbonyl derivatives as well as the reaction of 4-(isopropyl-o-carboranyl)-3-ethoxycarboranylcoumarin with lithium, sodium, potassium and magnesium in tetrahydrofurane. Regularities and specific characteristics of the reactions investigated were established. New derivatives of o- and m-carboranes were synthesized.

Одной из приоритетных задач современной органической и биоорганической химии являются поиск и создание новых биологически активных веществ, могущих служить источником при изыскании эффективных лекарственных средств широкого спектра действия.

Весьма перспективными в этом отношении представляются кумарины и их производные, обладающие широким спектром биологической активности. Они входят в состав ряда ценных лекарственных средств, проявляют антикоагулирующие, спазмолитические, коронарорасширяющие, антиоксидантные, желчегонные, противовоспалительные, противоаллергические и установленные в последнее время противоопухолевые свойства.

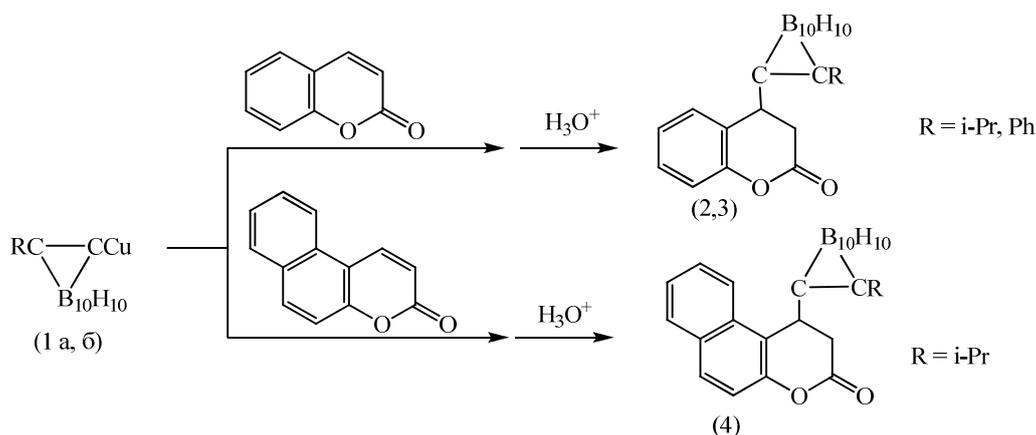
Кроме того, кумарины и их производные находят широкое применение в народном хозяйстве. Они используются в качестве флуоресцентных проб, меток и пигментов, красителей для лазеров, применяются в сенсорных системах. Особое место в ряду кумаринов занимают карборанилсодержащие производные, сочетающие в себе различные по своему характеру гетероциклические системы и функциональные группировки, придающие этим соединениям уникальные химические и фармакологические свойства.

Икосаэдрические кластеры бора, в частности, о- и м-карбораны, додекагидрододекаборат(2-) входят в состав препаратов, используемых в борнейтронзахватной терапии рака и других отраслях.

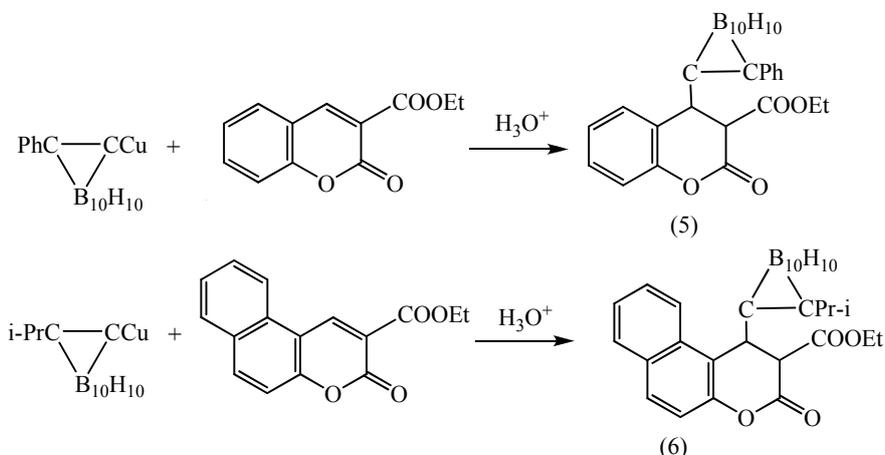
Вследствие этого синтез и исследование свойств и превращений кумаринов и их производных, содержащих в своем составе один из вышеназванных кластеров, представляются актуальными и перспективными.

В связи с изложенным выше нами продолжены исследования по синтезу карборанилсодержащих производных кумарина и изучению их свойств и превращений, ранее представленные в работах [1–4].

При этом найдено, что медные производные о-карборанов (1 а, б), легко образующиеся при действии CuCl на литиевые аналоги, реагируют с кумарином и 5,6-бензокумарином в эфирно-бензольной среде по схеме 1,4-присоединения с образованием 4-(R-о-карборанил)-3,4-дигидрокумарин (2, 3) и 5,6-бензо-4-(i-Pr-о-карборанил)-3,4-дигидрокумарина (4):

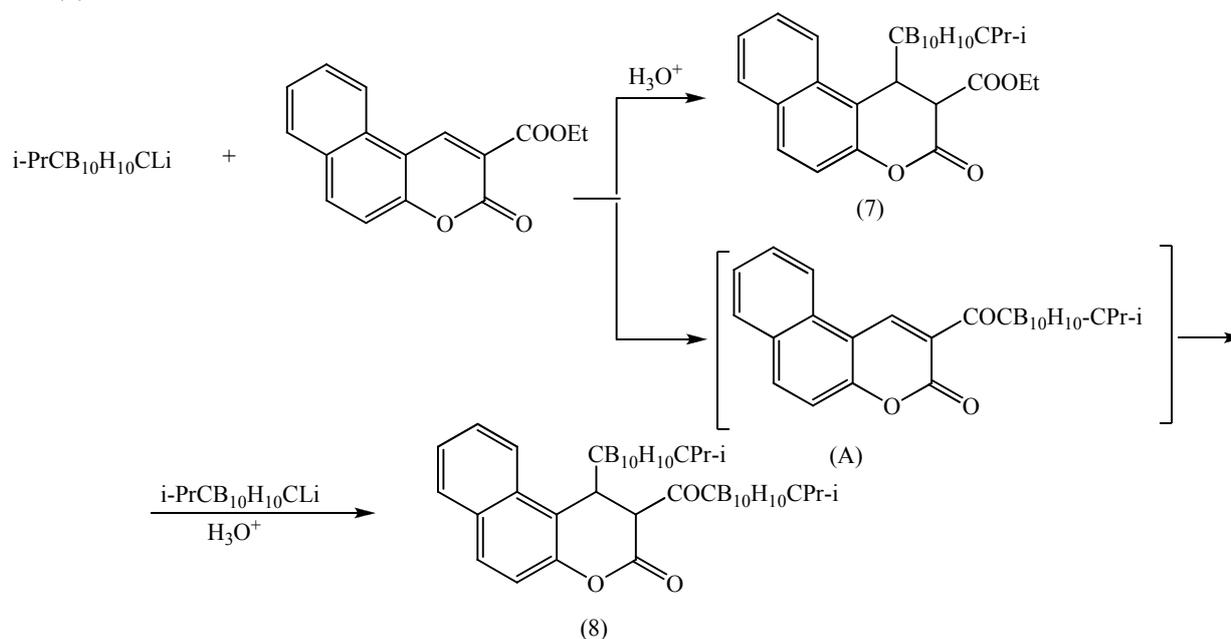


Реакции фенил-*o*-карборанилмеди с 3-этоксикарбонилкумарином и изопропил-*o*-карборанилмеди с 5,6-бензо-3-этоксикарбонилкумарином также протекают региоспецифично и соответственно приводят к 4-(фенил-*o*-карборанил)-3-этоксикарбонил-3,4-дигидрокумарину (5) и 5,6-бензо-4-(изопропил-*o*-карборанил)-3-этоксикарбонил-3,4-дигидрокумарину (6):



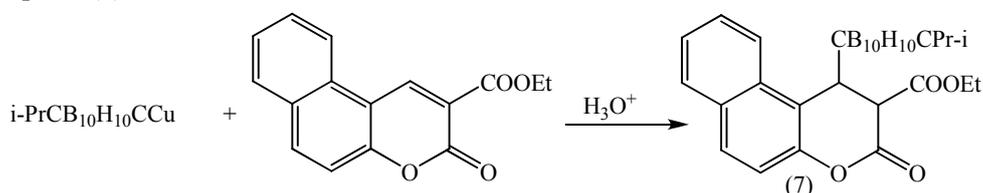
Взаимодействие литий- и медьпроизводных *m*-карборанов с 5,6-бензо-3-этоксикарбонилкумарином протекает неоднозначно.

Изопропил-*m*-карбораниллитий реагирует с 5,6-бензо-3-этоксикарбонилкумарином по двум направлениям, с образованием 5,6-бензо-4-(изопропил-*m*-карборанил)-3-этоксикарбонил-3,4-дигидрокумарина (7) и 5,6-бензо-3-(изопропил-*m*-карбораноил)-4-(изопропил-*m*-карборанил)-3,4-дигидрокумарина (8):



При соотношении реагентов 1:1 выходы соединений (7) и (8) не превышают 20 %, при соотношении 2:1 достигают соответственно 32 и 34 %. Дигидрокумарин (7) является следствием 1,4-присоединения, дигидрокумарин (8) — 1,2 и 1,4-присоединения, наблюдаемого нами ранее в реакциях литий-*m*-карборанов с 3-этоксикарбонилкумарином.

Изопропил-*m*-карборанилмедь реагирует с 5,6-бензо-3-этоксикарбонилкумарином лишь по схеме 1,4-присоединения с образованием 5,6-бензо-4-(изопропил-*m*-карборанил)-3-этоксикарбонил-3,4-дигидрокумарина (7):



Структуры соединений (6–8) представлены на рисунках 1–3.

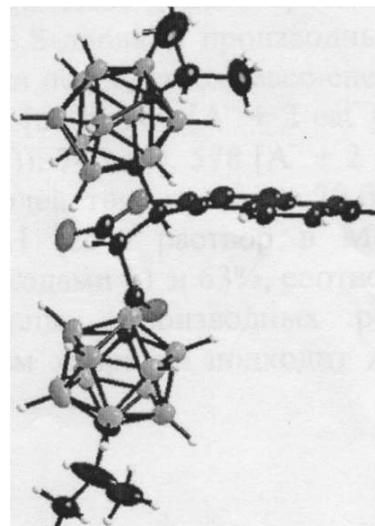
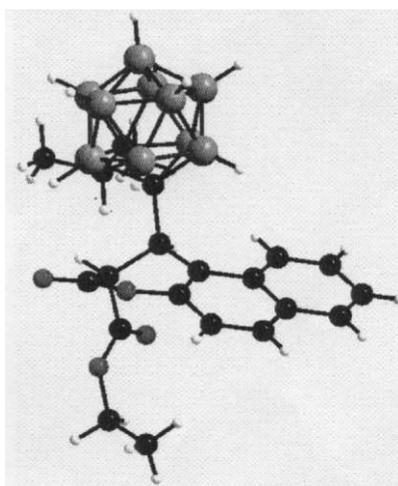
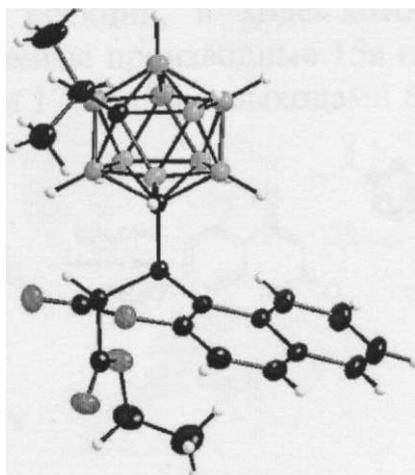


Рис. 1. Структура соединения (6)

Рис. 2. Структура соединения (7)

Рис. 3. Структура соединения (8)

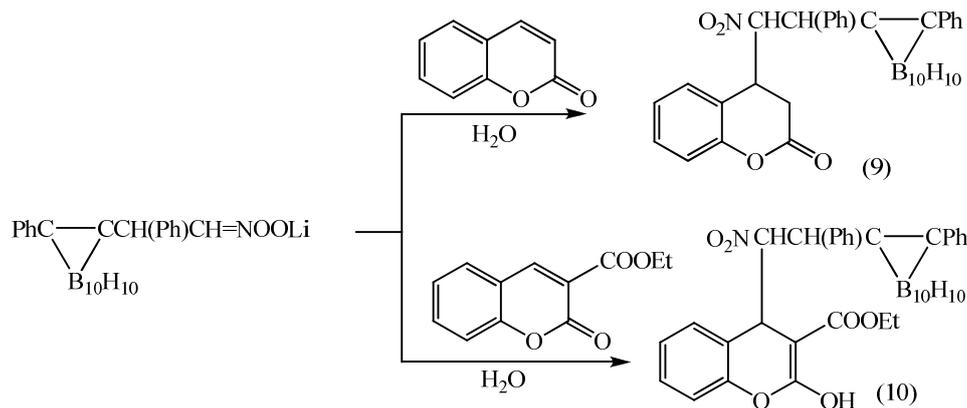
Константы и аналитические данные соединений 2,3,5–8 представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

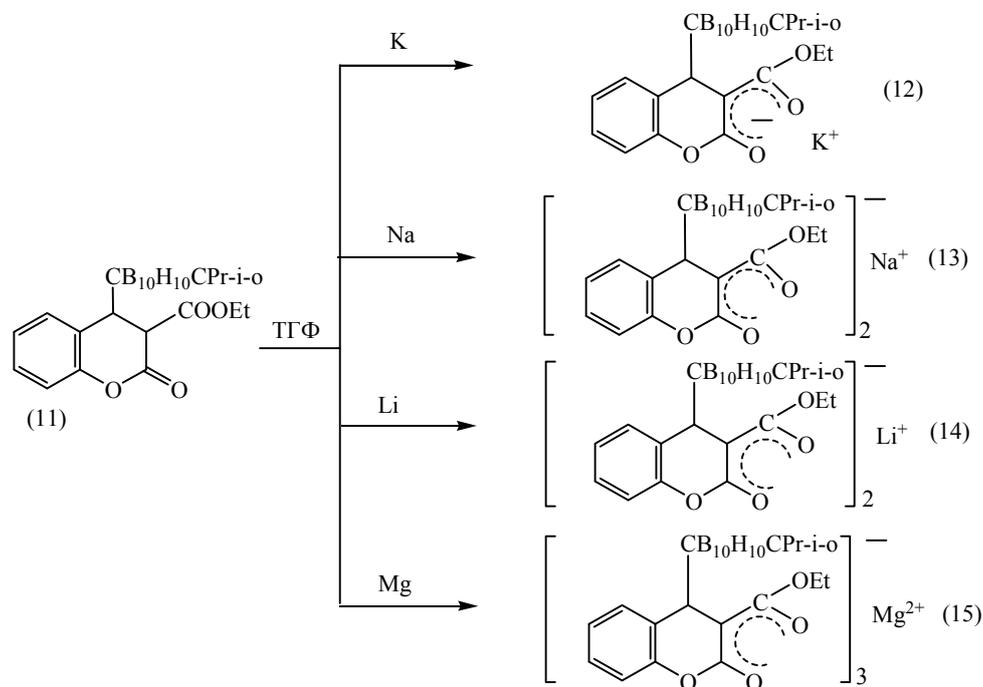
Константы и аналитические данные соединений 2, 3, 5–8

№ соед.	Выход, %	Т. пл., °С	Брутто-формула	ИК-спектр (ν, см ⁻¹) KBr	¹ H ЯМР-спектр, (δ, м.д.), CDCl ₃ ,
2	84	179–180	C ₁₄ H ₂₄ B ₁₀ O ₂	3000–2940 (C–H); 2590 (B–H); 1750 (C=O)	5,4, 7,3, (д., 6H, (CH ₃) ₂); 1,6–2,7 (д.д., 2H, CH ₂); 4,09 (д., 1H, CH); 3,25(д., 1H, CHCB)
3	92	192–193	C ₁₇ H ₂₁ B ₁₀ O ₂	3000–2930 (C–H); 2600 (B–H); 1760 (C=O)	1,51 (д.д., 1H); 2,54 (д.д., 4H); 2,59 (д.д., 1H); 6,6–7,2 (9H, Ar)
5	93	198–199	C ₂₀ H ₂₆ B ₁₀ O ₄	2980 (C–H); 2600 (B–H); 1760, 1720 (C=O)	0,30 (т., 3H, CH ₃); 3,25 (к., 2H, CH ₂); 3,59 (д., 1H, CHCB); 3,94 (д., 1H, CH); 7,1–7,5 (м., 9H, Ar)
6	87	187–188	C ₂₁ H ₃₀ B ₁₀ O ₄	2976–2938 (C–H); 2631, 2619 (B–H); 1771, 1736 (C=O)	0,51–3,7 (м., 10H, B–H); 0,88 (т., 3H, CH ₃ CH ₂); 1,48 (д.д., 6H, (CH ₃) ₂ CH); 2,70 (кв., 1H, (CH ₃) ₂ CH); 3,97 (к., 2H, CH ₂ CH ₃); 4,14 (д., 1H, CH–CH); 5,02 (д., 1H, CH–CH); 7,31 (д., 1H, Ar–H); 7,50–7,59 (м., 1H, Ar–H); 7,64–7,73 (м., 1H, Ar); 7,87–7,99 (м., 3H, Ar)
7	32 и 74	141–142	C ₂₁ H ₃₀ B ₁₀ O ₄	3072, 2972, 2953, 2912 (C–H); 2605 (B–H); 1783, 1718 (C=O)	0,70–3,7 (м., br, 10H, B–H); 0,88 (т., J = 7,58, 3H, CH ₃ CH ₂); 0,93 (д., J = 6,85, 6H, (CH ₃) ₂ CH); 2,09 (сеп., J = 6,93, 1H, CH(CH ₃) ₂); 3,95 (кв., J = 7,17, 2H, CH ₃ CH ₂); 4,13 (д., J = 1,47, 1H, CH–CH); 4,71 (д., J = 1,47, 1H, CH–CH); 7,28 (д., J = 9,29, 1H, Ar); 7,46–7,54 (м., 1H, Ar); 7,60–7,68 (м., 1H, Ar); 7,83–7,89 (м., 2H, Ar); 8,00 (д., J = 8,31, 1H, Ar)
8	34	150–152	C ₂₃ H ₄₂ B ₂₀ O ₃	3020, 2970, 2943, 2884 (C–H); 2605 (B–H); 1783, 1710 (C=O)	0,60–3,9 (м., br, 20H, BH); 0,96 (д.д., J = 19,07); 6,85 (м., 6H, (CH ₃) ₂ CH); 2,11 (сеп., J = 6,77, 1H, CH(CH ₃) ₂); 4,44 (с., 1H, CH–CH); 4,57 (с., 1H, CH–CH); 7,30 (д., J = 6,36, 1H, Ar); 7,52 (т., J = 6,85, 1H, Ar); 7,66 (т., J = 7,09, 1H, Ar); 7,78 (д., J = 8,80, 1H, Ar); 7,90 (т., J = 7,09, 2H, Ar)

Интересными в теоретическом и препаративном отношениях представляются реакции кумарина и 3-этоксикарбонилкумарина с литиевой солью карборанилзамещенной нитроновой кислоты, дающие при обработке промежуточно образующихся аддуктов дистиллированной водой карборанилзамещенные производные дигидрокумарина (9) и пирана (10):



Особый интерес в ряду проведенных исследований представляют реакции 4-(изопропил-*o*-карборанил)-3-этоксикарбонил-3,4-дигидрокумарина (11) с активными металлами (Li, Na, K и Mg), легко протекающие в среде ТГФ и приводящие к количественным выходам амбидентных резонансно стабилизированных аддуктов (12–15), отличающихся по данным масс-спектров своим составом и строением:



Образование различных по составу и строению аддуктов (12–15) коррелирует с координационной способностью взятых для исследования металлов и склонностью образуемых ими металлоорганических соединений к ассоциации.

Выходы, константы и спектральные данные аддуктов (12–15) представлены в таблице 2.

Таблица 2

Выходы, константы и ИК-спектры аддуктов (12–15)

№ соед.	Выход, %	Т. пл., °С	Масс-спектр, EI, ($\times 10^4$), m/z	ИК-спектры (ν , cm^{-1}), KBr
12	98	148–150	440 (2,4) [A] K ⁺	2980–2934 (C–H), 2615, 2572 (B–H), 1684 (C=O), 1399, 1381 [CH(CH ₃) ₂]
13	96	185–187	829 (9,0) [A ₂] Na ⁺	3419 (O–H), 2982–2942 (C–H), 2616, 2572 (B–H), 1685 (C=O), 1405 [CH(CH ₃) ₂]
14	95	220–222 (разл.)	817 (10,0) [A ₂] Li ⁺	3424 (O–H), 2979, 2880 (C–H), 2621, 2572 (B–H), 1678 (C=O), 1405 [CH(CH ₃) ₂]
15	95	310 (разл.)	1239 (4,0) [A ₃] Mg ²⁺	3047–2879 (C–H), 2619, 2572 (B–H), 1667 (C=O), 1462 [CH(CH ₃) ₂]

В результате исследования выявлены некоторые закономерности и специфические особенности исследованных реакций. Получены и идентифицированы новые производные *o*- и *m*-карборанов, представляющие научный и практический интерес.

Список литературы

1. Казанцев А.В., Бутяйкин В.В., Отраценков Е.А., Мулдахметов З.М. Сопряженное присоединение литий- и магнийпроизводных *o*-карборанов к 3-карбэтоксикумарину // Изв. РАН. Сер. хим. — 1995 — № 10. — С. 2058–2059.
2. Казанцев А.В., Отраценков Е.А. и др. Реакции литий- и магнийпроизводных *o*- и *m*-карборанов с кумарином и 3-карбэтоксикумарином // ЖОрХ. — 2002. — Т. 38. — Вып. 11. — С. 1691–1696.
3. Казанцев А.В., Изтлеуова Д.Т. и др. О синтезе и некоторых превращениях карборанилсодержащих и других производных кумарина // Химический журнал Казахстана. — 2005. — № 3(8). — С. 224–229.
4. Казанцев А.В., Изтлеуова Д.Т., Аксартов М.М., Алимбеков А.З. О синтезе и некоторых превращениях 4-(изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонил-3-гидрокумарина // Вестн. КарГУ. — Сер. Химия. — 2007. — № 1(45). — С. 21–23.

УДК 547.26'118

Л.К.Салькеева, Е.В.Минаева, М.Т.Нурмаганбетова, А.К.Шибаетова, Е.К.Тайшибекова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ ГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛИЛФОСФОНАТОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

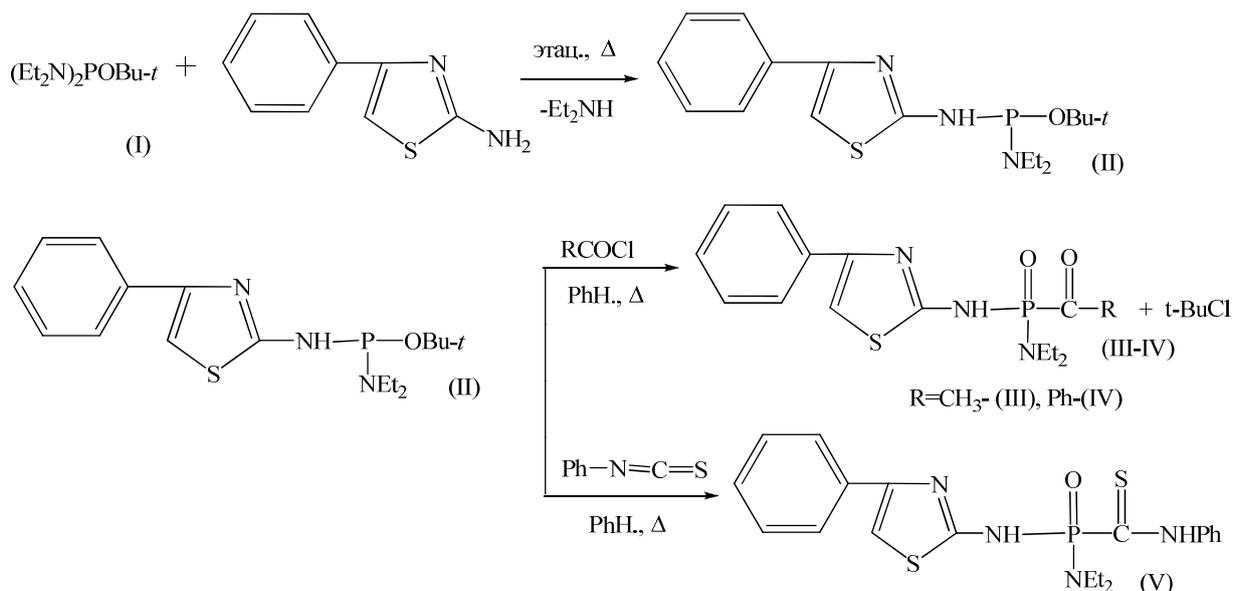
Мақалада диэтиламино-(4-фенилтиазолил-2-амидо)-трет-бутилфосфиттің бірқатар химиялық айналулары, сондай-ақ олардың нәтижесінде біршама сәйкесті глицидті эфирлері алынып, олардың аминдермен және сілтілік гидролиз өнімдерімен реакциялары зерттелді. Алынған тиазолилді глицидті эфирлер және олардың туындылары қасиеттер кешеніне, соның ішінде биологиялық белсенді қасиеттерге потенциалды ие болады.

In this work series of chemical transformations of diethylamido-4-(phenylthiazolyl-2-amido)-tert-butylphosphite have been investigated. As a result a number of corresponding glycidic esters have been obtained and their reactions with amines and products of alkali hydrolysis have been investigated. The obtained thiazolyl-containing glycidic esters and their derivatives potentially possess a complex of properties, including biological activity.

Широко известно, что тиазольное кольцо входит в состав витамина В₁, фермента карбоксилазы, антибиотика пенициллина и многих других фармакологических препаратов. Тиазол и его фосфорсодержащие производные принадлежат к гетероциклам, играющим значительную роль во многих процессах жизнедеятельности, главным образом в животном мире.

Несмотря на то, что гетероциклические системы с фосфорсодержащими заместителями представляют значительный теоретический и практический интерес [1], многие простые типы таких соединений труднодоступны или вообще не получены. Как известно, наиболее общий и простой метод синтеза фосфорилированных (тиофосфорилированных) гетероциклических аминов заключается в их реакции с хлорангидридами и изоцианатами кислот фосфора, а также по методу Годда-Аттертона. Известны также типы фосфорилированных тиазолов с остатками диалкилфосфорных кислот в положении 5 и с остатком дифенилфосфиновой кислоты в положении 4 тиазольного кольца [2–3].

Ранее реакцией переамидирования тетраэтилдамидо-трет-бутилфосфита (I) 2-амино-4-фенилтиазолом, нам удалось получить неописанный в литературе диэтиламино-(4-фенилтиазолил-2-амидо)-трет-бутилфосфит (II) [4–5]. Сложная полифункциональная структура синтезированного амидофосфита (II) предполагает возможность электрофильной атаки сразу по нескольким реакционным центрам. Однако при исследовании взаимодействия последнего с галогенангидридами карбоновых кислот, фенилтиоизоцианатом было установлено, что реакции протекают региоселективно с участием атома Р(III), с образованием соответствующих кетофосфонатов (III–IV) и фосфонзамещенного фенилтиокарбамата (V) согласно следующим схемам.

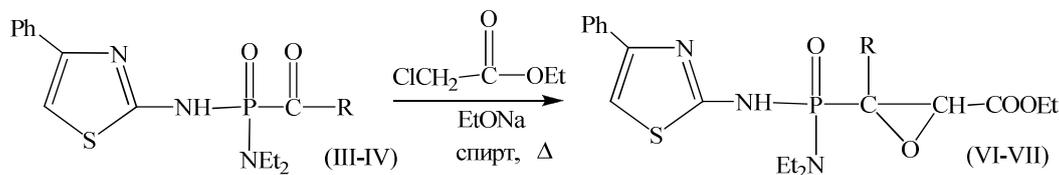


Эфиры α -кетофосфоновых (КФЭ) кислот представляют собой класс высокорекреационноспособных фосфорорганических соединений. Несмотря на лабильность связи P-C, КФЭ оказались интересными ключевыми соединениями для ряда синтезов, в основу которых положено использование повышенной активности карбонильной группы, в частности для синтеза α -аминофосфоновых кислот и фосфорилкарбенов [6].

С целью систематического исследования синтетического потенциала полученных нами кетофосфонатов (III–IV) и оценки их реакционной способности была изучена возможность использования последних в качестве базовых структур для синтеза фосфорилированных глицидных эфиров. Как известно, фосфорилированные глицидные эфиры являются удобными синтонами, позволяющими легко вводить в структуру известных и новых потенциальных лекарственных средств липофильные фосфонолипидные фрагменты, облегчающие трансмембранный транспорт биологически активных субстратов. Авторами в работе [7] некоторые фосфорилированные глицидные эфиры были получены реакцией диалкилфосфитов с этиловым эфиром α -хлорацетоуксусной кислоты в присутствии триэтиламина. Известен способ получения эпокси соединений взаимодействием ацетил- и бензоилфосфонатов с дифенилдиазометаном при 80 °С [8]. А.К.Брелем с сотрудниками [9] осуществлен синтез 3-диалкоксифосфорилпропилглицидиловых эфиров путем гомолитического фосфорилирования аллилглицидилового эфира соответствующими диалкилфосфитами в присутствии *трет*-бутилбензоилпероксида в качестве инициатора при температуре 140–170 °С и молярном соотношении реагентов диалкилфосфит : аллилглицидиловый эфир : пероксид 3,0–4,0:1,0:0,02–0,03.

Проведенная оценка современного состояния данного направления указывает на то, что такой известный метод получения глицидных эфиров, как реакция Дарзана-Кляйзена не использовался ранее для получения фосфорсодержащих эфиров этиленоксидкарбоновой кислоты.

Нами было установлено, что синтезированные кетофосфонаты (III–IV) в реакции конденсации с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в присутствии этилата натрия образуют соответствующие 2-фенил-2-[диэтил-амидо-N-(4'-фенилтиазолил-2'-амидо)фосфо]этиловый эфир эпоксипропионовой кислоты (VI) и 2-метил-2-[диэтиламидо-N-(4'-фенилтиазолил-2'-амидо)фосфо]этиловый эфир эпоксипропионовой кислоты (VII) с выходом 75 и 76 % соответственно. Очевидно, протекание реакции осложняется образованием алкоксиуксусного эфира, тем не менее описанный выше способ является весьма технологичным и удобным с препаративной точки зрения методом синтеза фосфорилированных глицидных эфиров [10].

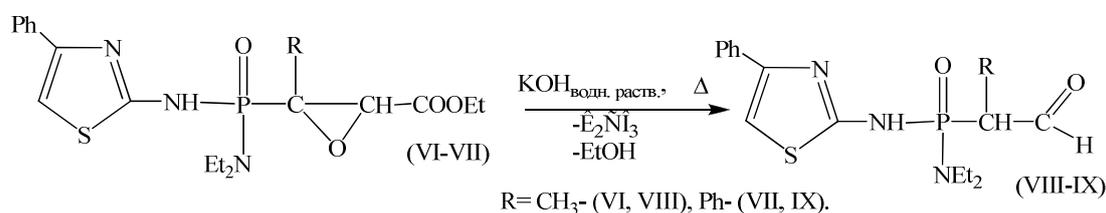


R=CH₃- (III, VI); Ph-(IV, VII).

Интерес к эпокисоединениям, несомненно, связан с возможностью превращения их в альдегиды и кетоны, содержащие на один атом углерода больше, чем исходные карбонильные соединения. Это превращение происходит в результате обычного щелочного гидролиза и последующего декарбоксилирования глицидной кислоты, причем образование альдегида сопровождается перегруппировкой.

Известна простая методика перевода глицидного эфира в соответствующую кислоту: глицидный эфир обрабатывают раствором этилата натрия в абсолютном этиловом спирте при молярном соотношении реагентов, после чего добавляют точно один эквивалент воды; наконец, разбавлением смеси сухим эфиром осаждают натриевую соль глицидной кислоты. В большинстве случаев глицидные кислоты очень просто превращаются в альдегиды и кетоны при нагревании их до температуры разложения.

Однако в результате проведения реакции щелочного гидролиза синтезированных нами эпокисоединений (VI–VII) было замечено, что образование соответствующих фосфорилированных альдегидов (VIII–IX) становится возможным уже в установленных экспериментальных условиях и не требует дополнительных и промежуточных стадий выделения и обработки, что еще значительно упрощает схему получения последних.

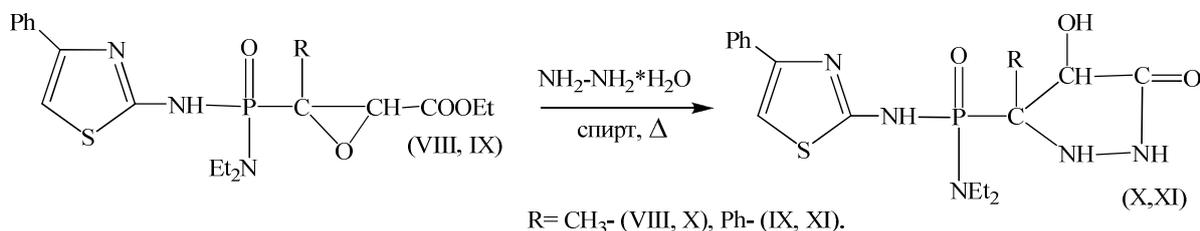


Высокая реакционная способность альдегидной группы позволяет рассматривать подобные соединения в качестве синтонов в синтезе самых разнообразных соединений, обладающих комплексов полезными свойствами.

Кроме перехода в альдегиды и кетоны, глицидные эфиры способны к целому ряду других превращений, которые также являются не менее ценными для тонкого органического синтеза.

В частности, нами была изучена реакция взаимодействия эпокисоединений (VI–VII) с аминами, а именно с гидразингидратом. Такой выбор реагента обуславливается возможностью получения на основе синтезированных фосфорилированных тиазолилсодержащих глицидных эфиров (VI–VII) интересных по своей структуре циклических соединений — пиразолидонов. Например, известно, что в результате реакции амида и этилового эфира β,β-диметилглицидной кислоты с фенилгидразином образуется 1-фенил-3,3-диметил-4-оксипиразolidон-5.

В результате многочасового нагревания (10 часов) глицидных эфиров (VI–VII) с гидразингидратом при температуре 170–180 °С были выделены и охарактеризованы физико-химическими константами соответствующие 4-R-4-[ди-этиламино-(4'-фенилтиазолил-2'-амидо)фосфоно]-5-оксипиразолидоны (X, XI), где R = CH₃-, Ph- соответственно.



Структура полученных соединений доказана спектральными характеристиками, а также выделением соответствующего фенилгидразона в реакции с 2,4-динитрофенилгидразином.

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на спектрометре Specord IR-75 в тонком слое в области 3700–400 см⁻¹ и Nicolet Avator-360. Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре «Bruker DRX500» с рабочей частотой 500 МГц, внутренний стандарт — ТМС.

2-Метил-2-[диэтиламино-N-(4'-фенилтиазолил-2'-амидо)фосфоно]этиловый эфир эпоксипропионовой кислоты (VI). В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником (закрит хлоркальциевой трубкой), капельной воронкой и мешалкой, готовили раствор алкоголята из 0,3 моль

натрия и 300 мл абсолютного спирта. После полного растворения при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляли смесь, в которую входит по 3,67 г (0,03 моль) этилового эфира монохлоруксусной кислоты и 6,74 г (0,02 моль) ацетилфосфоната (III). После окончания реакции (контроль по ТСХ) реакционную смесь оставляли на ночь при комнатной температуре, затем нейтрализовали эквимолярным количеством ледяной уксусной кислоты, выливали в 100 мл ледяной воды. Водный слой извлекали несколько раз эфиром, эфирные вытяжки промывали водой, сушили над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли, остаток очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Выход соединения (VI) с т. пл. 202–203 °С составил 6,34 г (75 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,25–7,40 (C_6H_5 , CH, м), 1,15 ($\text{CH}_3\text{—CH}_2$, 3H, т), 2,56 ($\text{CH}_3\text{—CH}_2$, 4H, м), 7,8 (NH, 1H, с). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1749 (COOEt), 1483 (C=N), 1205 (P=O), 1442, 1461, 1547, 1549 (C=C), 3345 (NH). Найдено, %: C 53,76; H 6,67; N 9,45; P 7,18; S 7,84. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_4\text{PS}$. Вычислено, %: C 53,90; H 6,14; N 9,93; P 7,33; S 7,56.

1-Метил-4-[диэтиламино-(4-фенилтиазолил-2'-амидо)фосфо]уксусный альдегид (VIII). В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, кипятили в течение 4 часов смесь 4,24 г (0,01 моль) глицидного эфира (VI), 1,96 г (0,035 моль) едкого кали, 25 мл воды и 50 мл этилового спирта. После окончания реакции основную массу спирта отгоняли, остаток растворяли в минимальном объеме воды и при охлаждении льдом подкисляли соляной кислотой до pH=1. Затем реакционную смесь 4–5 раз экстрагировали эфиром. Вытяжки сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняли, осадок перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход соединения (VIII) 2,31 г (65 %), т. пл. 182 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,45–7,55 (C_6H_5 , CH, м), 1,20 ($\text{CH}_3\text{—CH}_2$, 3H, т), 2,62 ($\text{CH}_3\text{—CH}_2$, 4H, м), 7,82 (NH, 1H, с), 7,15 (тиазол, C^5H , с), 8,57 (CH=O). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1475 (C=N), 1194 (P=O), 1476, 1502, 1564, 1576 (C=C), 1685 (CH=O), 3372 (NH). Найдено, %: C 54,56; H 6,67; N 11,45; P 8,94; S 9,42. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$. Вычислено, %: C 54,70; H 6,27; N 11,97; P 8,83; S 9,12.

4-Метил-4-[диэтиламино-(4'-фенилтиазолил-2'-амидо)фосфо]-5-оксипиразолидон (X). В круглодонную колбу в небольшом количестве спирта помещали 4,24 г (0,01 моль) глицидного эфира (VI), 0,5 г гидразингидрата и нагревали при температуре 150–180 °С в течение 10 часов. По окончании реакции образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовали из спирта. Выход соединения (X) с т. пл. 231 °С составил 2,86 (72 %). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,23–7,40 (C_6H_5 , CH, м), 1,15 (CH_3 , 3H), 7,8 (NH, 1H, с), 7,2 (тиазол, C^5H , с). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1461 (C=N), 1201 (P=O), 1463, 1571, 1582, 1596 (C=C), 1600 (C=O), 3260 (NH), 3435 (OH). Найдено, %: C 49,56; H 5,67; N 17,45; P 7,94; S 7,42. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{PS}$. Вычислено, %: C 49,88; H 5,87; N 17,11; P 7,58; S 7,82.

Список литературы

1. Разводовская Р.В., Грапов А.Ф., Орлов С.И. и др. Фосфорилированные аминотиазолы, аминотиазолины и аминоимидазолины // ЖОХ. — 1979. — Т. 50. — № 2. — С. 329–336.
2. Драч Б.С., Лобанов О.П. Новый синтез фосфорилированных тиазолов // ЖОХ. — 1978. — Т. 48. — № 9. — С. 1994–1997.
3. Прокофьева А.Ф., Алешникова Т.В., Негребецкий В.В., Грапов А.Ф. Фосфоналкилированные 2-аминотиазолы // ЖОХ. — 1984. — Т. 54. — № 3. — С. 525–530.
4. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В. Новые эфирамиды кислот Р(III) на основе 2-амино-4-фенилтиазола // ЖОХ. — 2005. — Т. 75. — № 12. — С. 2065–2066.
5. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Кокжалова Б.З. Реакции диэтиламино-(4-фенилтиазолил-2-амидо)-трет-бутилфосфита с электрофильными реагентами // ЖОХ. — 2006. — Т. 76. — № 9. — С. 1456–1459.
6. Жданов Ю.А., Узлова Л.А., Глебова З.И. Эфиры α -кетофосфоновых кислот — синтез, строение, превращения // Успехи химии. — 1980. — Т. 49. — № 9. — С. 1730–1750.
7. Авт. свид. 910646 СССР. Способ получения 3-диалкоксифосфорилпропилглицидиловых эфиров / Брель А.К., Филимонова Л.М., Рахимова А.И.; Опубл. 01.09.82., Бюл. № 9. — 2 с.
8. Погодаев К.И. Эпилептология и патохимия мозга. — М.: Мир, 1986. — 132 с.
9. Брель А.К., Петров В.И., Озеров А.А. и др. Синтез и исследование токсических и психотропных свойств 3-диалкоксифосфорилпропилглицидиловых эфиров // Хим.-фарм. журн. — 1992. — № 3. — С. 86–87.
10. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Мантель А.И. Синтез глицидных эфиров на основе тиазолиламидокетофосфонатов // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: Тезисы докл. Междунар. научн. конф. — Томск, 2006. — С. 308.

Л.М.Сугралина¹, М.С.Лещенко¹, Р.М.Меңдыбаев², А.В.Омашева¹, О.П.Охмат¹

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

²Карагандинский государственный технический университет

ПРИМЕНЕНИЕ C# ПРОГРАММЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЭТИЛСТИРИЛФОСФОНАТА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Мақала жаңа фосфорорганикалық мономердің — диэтилстирилфосфонаттың стирол және метилметакрилатпен ерітіндіде радикалды сополимерленуін зерттеуге арналған. Алғаш рет сополимер құрамының негізінде сополимер тұрақтылары C# бағдарламаны қолдана отырып, анықталды.

The article is dedicated to investigation of radical copolymerization of novel phosphorus organic monomer — diethylstyrylphosphonate with styrene and methyl methacrylate in solution. For the first time copolymerization constants on the base of copolymers compositions were calculated with C# program application. That makes time-consuming process of comonomers' relative activities much simpler.

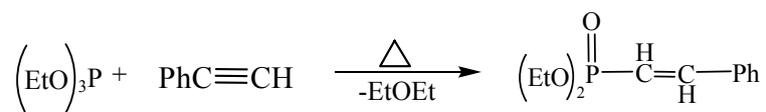
Радикальная сополимеризация, как известно, является одним из самых эффективных методов синтеза высокомолекулярных соединений с заранее заданными свойствами, а изучение закономерностей процесса позволяет довольно точно оценить реакционную способность сомономеров [1, 2]. Это особенно важно при исследовании полимеризационного поведения новых непредельных веществ. Количественные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 являются важнейшими характеристиками сополимеризации и определяют состав и структуру получающегося сополимера. Они зависят от свойств мономеров и от типа полимеризации [3].

Однако общепринятые методы расчета относительных активностей мономеров весьма трудоемки и требуют подбора значений r_1 вручную [4]. В данной работе наряду с классической схемой исследования радикальной сополимеризации нового фосфорсодержащего мономера — диэтилстирилфосфоната — с известными олефинами мы впервые попытались применить автоматизированную систему расчета констант сополимеризации.

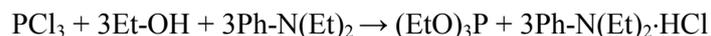
Целью настоящей работы является изучение основных закономерностей синтеза новых сополимеров на основе диэтилстирилфосфоната и виниловых мономеров и разработка компьютерной программы для расчета констант сополимеризации изученных систем.

Экспериментальная часть

Синтез диэтилстирилфосфоната (ДЭСФ) осуществляли взаимодействием триэтилфосфита с фенилацетиленом:



Триэтилфосфит получали реакцией треххлористого фосфора с этиловым спиртом в присутствии акцептора хлористого водорода:



Синтез триэтилфосфита. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевыми трубками, поместили смесь 138 г (175 мл, 3 моля) абсолютного этилового спирта, 447 г (477 мл, 3 моля) диэтиланилина в 1000 мл абсолютного петролейного эфира ($T_{\text{кип}} = 313\text{--}333\text{ K}$) и при энергичном перемешивании и охлаждении водой постепенно прибавляли 137,5 г (87,5 мл, 1 моль) свежеперегнанного треххлористого фосфора в 400 мл абсолютного петролейного эфира. После прибавления всего количества треххлористого фосфора реакционную смесь нагревали 1 час при слабом кипении эфира, отфильтровывали хлоргидрат диэтиланилина, отгоняли растворитель, остаток перегоняли. Выход триэтилфосфита 138 г (83 %), $T_{\text{кип}} = 330\text{--}331\text{ K}$ (16 мм); $n_D^{25} = 1,4104$; $d_4^{20} = 0,9630$. ЯМР ^{31}P : $\delta_{\text{р}} = -138$ м.д. [5].

Синтез диэтилстирилфосфоната. В двугорлую колбу поместили 8,6 мл триэтилфосфита, 5,5 мл фенилацетилена, 3,8 мл этанола. Содержимое нагревали в закрытой колбе (ампуле) в течение

10–12 часов при 443–453 К на песочной бане. Выход диэтилстирилфосфоната составил 53 % от теоретического.

Мономер растворяется в бензоле, ацетоне, ДМФА, не растворяется в воде, гексане.

Стирол, метилметакрилат и растворители очищали по известным методикам [6]. Физико-химические показатели исходных веществ и растворителей удовлетворяли литературным данным.

Радикальную сополимеризацию диэтилстирилфосфоната со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) проводили в dilatометрах в растворе бензола в присутствии динитрила азобисизомаляной кислоты в качестве инициатора при постоянной температуре 338 К, суммарная концентрация мономеров составляет 2 кмоль/м³. Полученные сополимеры после переосаждения из раствора бензола в гексан сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу. Состав синтезированных сополимеров определяли элементным анализом на углерод и фосфор.

Кинетику радикальной сополимеризации изучали dilatометрическим методом в растворе бензола при одинаковых температурах и при общих концентрациях инициатора и сомономеров при небольших степенях превращения. Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли методом пересекающихся прямых Майо и Льюиса и методом линеаризации Файнмана-Росса [6] и с применением компьютерной программы на языке С# [7].

Результаты и их обсуждение

Диэтилстирилфосфонат — новый мономер, успешно синтезированный на кафедре органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова.

Выбор стирола и метилметакрилата в качестве виниловых сомономеров обусловлен тем, что они являются стандартными и наиболее изученными соединениями в радикальных цепных процессах. Следовательно, рассчитав определенные параметры, можно с достаточной степенью достоверности оценить реакционную способность компонентов сополимеризующейся системы.

При изучении активности нового мономера нами были исследованы основные закономерности радикальной сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом.

Сополимеризацию диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом проводили в растворе бензола при $T = 333$ К, в присутствии инициатора — динитрила азобисизомаляной кислоты (ДАК) при различных соотношениях исходных мономеров. Данные по радикальной сополимеризации представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Сополимеризация ДЭСФ (M_1) со стиролом и ММА (M_2) в растворе бензола. (ДАК) = 8 моль/м³, $T = 338$ К

Исходное соотношение мономеров, моль %		Содержание фосфора, углерода в сополимере, %		Состав сополимера, моль %		Конверсия, %	$V \cdot 10^5$, моль/м ³ с
M_1	M_2	P	C	m_1	m_2		
ДЭСФ–Стирол							
25,0	75,0	–	63,11	11,2	88,8	7,3	2,20
50,3	49,7	–	70,10	21,3	78,7	6,5	1,22
73,8	26,2	–	76,05	35,0	65,0	5,9	0,27
ДЭСФ–ММА							
25,0	75,0	4,82	–	6,3	93,7	7,8	1,80
50,0	50,0	6,45	–	10,6	79,4	6,8	0,60
75,0	25,0	9,13	–	16,4	83,6	5,7	0,13

Согласно табличным данным состав сополимера существенно зависит от природы сомономеров и исходного соотношения мономеров. При этом можно заметить, что включение фосфорорганического мономера в состав сополимера уменьшается примерно в 5 раз для системы диэтилстирилфосфонат–стирол и примерно в 3–3,5 раза для системы диэтилстирилфосфонат–метилметакрилат.

Обнаружено, что при сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом с увеличением содержания диэтилстирилфосфоната выход сополимеров уменьшается, а степень превращения мономера в полимер для обеих изученных систем для всех исходных соотношений является примерно одинаковой величиной.

Данные по составу сополимеров мы представили графически в виде кривой состава сополимеров (рис. 1).

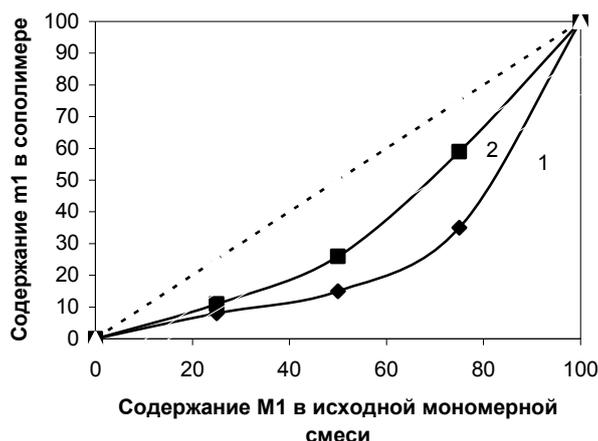


Рис. 1. Кривые состава сополимеров ДЭСФ с виниловыми мономерами: 1 — ДЭСФ:Ст; 2 — ДЭСФ:ММА

Из кривых состава сополимеров видно, что оба сополимера обогащены звеньями виниловых мономеров, что указывает на низкую реакционную способность производного фосфоновой кислоты в реакциях радикальной сополимеризации. Содержание звеньев фосфорорганического мономера диэтилстирилфосфоната не превышает 35 %.

Расчет констант сополимеризации с использованием дифференциального уравнения Майо и Льюиса произведен на основании данных составов исходных соотношений мономерной смеси и синтезированных сополимеров (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Константы и параметры сополимеризации ДЭСФ (M_1) со Ст и ММА (M_2)

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
Ст	0,42	1,08	0,43	2,38	0,93	0,97	-1,72	1,00	-0,80
ММА	0,53	0,97	0,54	1,89	1,03	0,57	-0,43	0,74	0,40

Для упрощения процедуры расчета констант сополимеризации мы разработали компьютерную программу на языке C#. Язык C# является одним из самых современных языков, с помощью которого стало возможным многоязыковое программирование. Язык C# предоставляет очень удобный и эффективный способ написания программ для современной среды вычислительной обработки данных, которая включает операционную систему Windows, Internet, компоненты и пр. Кроме того, язык C# является компонентно-ориентированным языком, он включает средства, которые напрямую поддерживают составные части компонентов: свойства, методы и события [7]. C# Программа, впервые созданная для расчета констант радикальной сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом, приведена ниже.

```
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.ComponentModel;
using System.Data;
using System.Drawing;
using System.Text;
using System.Windows.Forms;

namespace Chem_1
{
    public partial class Form1 : Form
    {
        double var_m1;
```

```
double var_m2;
double var_m1_1;
double var_m2_1;
double var_f;
byte x1;
byte x2;
//byte i;
public Form1()
{
    InitializeComponent();
    //Add_Values();
}
private void Add_Values()
{
    var_m1 = Double.Parse(t_M1.Text);
    var_m1_1 = Convert.ToDouble(t_m1_1.Text);
    var_m2 = Convert.ToDouble(t_M2.Text);
    var_m2_1 = Convert.ToDouble(t_m2_2.Text);
    x1 = Byte.Parse(t_r1_1.Text);
    x2 = Byte.Parse(t_r1_2.Text);
}
private void Clear_Values()
{
    var_m1 = 0;
    var_m1_1 = 0;
    var_m2 = 0;
    var_m2_1 = 0;
    x1 = 0;
    x2 = 0;
    t_M1.Text = "";
    t_m1_1.Text = "";
    t_M2.Text = "";
    t_m2_2.Text = "";
    t_r1_1.Text = "";
    t_r1_2.Text = "";
}
private void Calc()
{
    Add_Values();
    do
    {
        try
        {
            var_f = ((var_m1 / var_m2) * ((var_m2_1 / var_m1_1) * (1 + (var_m1 / var_m2) * x1)) - 1);
            listBox2.Items.Add(var_f.ToString());
            listBox1.Items.Add(x1.ToString());
        }
        catch (Exception ex)
        {
            MessageBox.Show(ex.ToString());
        }
        x1++;
    }
    while (x1 <= x2);
}
```

```

private void расчетToolStripMenuItem_Click(object sender, EventArgs e)
{
    Calc();
}
}
}
}

```

Константы, рассчитанные с применением C# программы, аналогичны тем, что определены по классическому методу Майо–Льюиса; затраты же времени исследователя несоизмеримо меньше. Мы считаем, что данную программу можно и нужно использовать в дальнейшем.

Анализируя данные значений констант сополимеризации из таблицы 2, можно сделать вывод, что макромолекулы, оканчивающиеся звеньями фосфорорганического мономера, способны присоединять «свой» мономер или радикал ($r_1 \neq 0$). Макрорадикал, заканчивающийся звеном стирола, охотнее присоединяет молекулу «своего» мономера, нежели «чужого». Распределение мономерных звеньев в синтезированных сополимерах является статистическим, однако вероятно наличие чередующихся фрагментов цепи ($r_1 \cdot r_2 = 0,432$ система ДЭСФ–стирол; $r_1 \cdot r_2 = 0,541$ система ДЭСФ–ММА).

Значения $1/r_1$ со Ст и ММА больше единицы, что свидетельствует о малой вероятности присоединения мономера к «чужому» радикалу, а значения $1/r_2$ меньше единицы указывают на большую вероятность подобного присоединения.

Для двух систем резонансный параметр больше 0,5 ($Q_1 > 0,5$) при сополимеризации фосфорорганического мономера со Ст он практически равен единице, а в случае процесса с ММА составляет $Q_1 0,57$, что говорит об относительной полимеризационной активности ДЭСФ. Полярный фактор реакционной способности e_1 для ДЭСФ при сополимеризации со Ст составляет $-1,72$, а с ММА равен $-0,43$. Эти данные свидетельствуют о том, что ДЭСФ является электронодонорным мономером в процессе радикальной сополимеризации и имеет в своей молекуле избыток электронов, таким образом частичное чередование присоединения «чужого» мономера будет прослеживаться в процессе сополимеризации ДЭСФ с обоими виниловыми мономерами. Данный вывод подтверждается значениями произведения констант сополимеризации (табл. 2).

Для получения более полного представления о структуре полученных сополимеров необходимо определить вероятности образования последовательностей одинаковых звеньев разной длины. Данные расчетов вероятностей различных структур представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Вероятности образования различных структур ДЭСФ (M_1) со стиролом и метилметакрилатом (M_2)

Исходное соотношение мономеров, мол %		$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}, f_{M_2-M_1}$	$f_{M_2-M_2}$	L_{M_1}	L_{M_2}
M_1	M_2					
ДЭСФ–Стирол						
25,0	75,0	0,02	0,19	0,10	8,92	2,94
50,0	50,0	0,13	0,29	0,31	3,31	1,94
75,0	25,0	0,34	0,38	0,61	2,13	1,67
ДЭСФ–Метилметакрилат						
25,0	75,0	0,18	0,12	0,13	1,92	1,94
50,0	50,0	0,29	0,26	0,32	1,83	1,81
75,0	25,0	0,41	0,34	0,54	1,67	1,63

Полученные данные указывают на то, что существует вероятность образования звеньев M_1-M_1 для обеих исследованных систем. Также существует вероятность образования звеньев M_2-M_2 . Чередование звеньев M_1-M_2 увеличивается с повышением содержания в исходной мономерной смеси винилового производного фосфоновой кислоты. Средняя длина звеньев диэтилстирилфосфоната приблизительно равна 2 (система ДЭСФ–ММА), что является следствием небольшой способности фосфорорганических мономеров присоединять собственный радикал или мономер. С увеличением содержания звеньев фосфорсодержащего мономера в исходной мономерной смеси средняя длина их однотипных звеньев уменьшается с девяти до двух. При сравнении систем ДЭСФ–Ст, ДЭСФ–ММА, согласно полученным данным, более реакционноспособными соединениями в сополимеризации являются стирол и метилметакрилат.

При продолжении исследования радикальной сополимеризации нами была изучена кинетика процесса. Кинетические кривые сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом и метилметакрилатом в растворе при различных исходных соотношениях сомономеров представлены на рисунках 2 и 3.

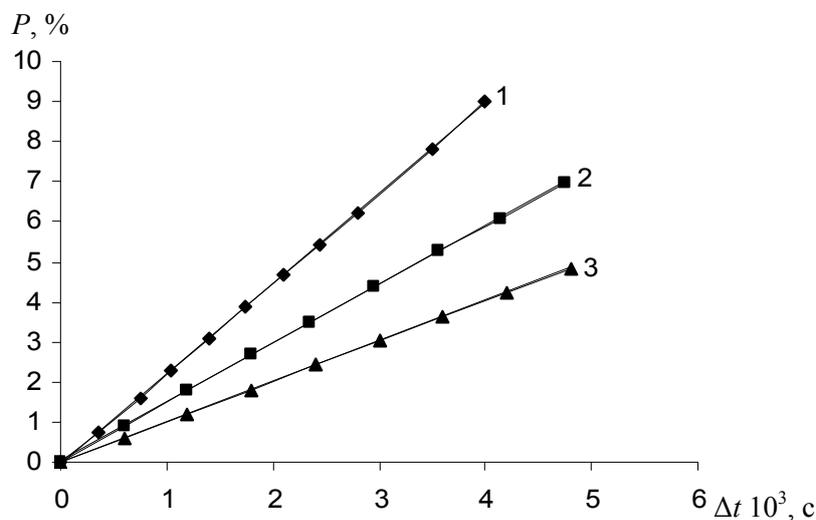


Рис. 2. Кинетика сополимеризации диэтилстирилфосфоната со стиролом в растворе бензола при различных исходных соотношениях сомономеров ДЭСФ–Ст: 1 — 25,0:75,0 мол. %; 2 — 50,0:50,0 мол. %; 3 — 75,0:25,0 мол. %

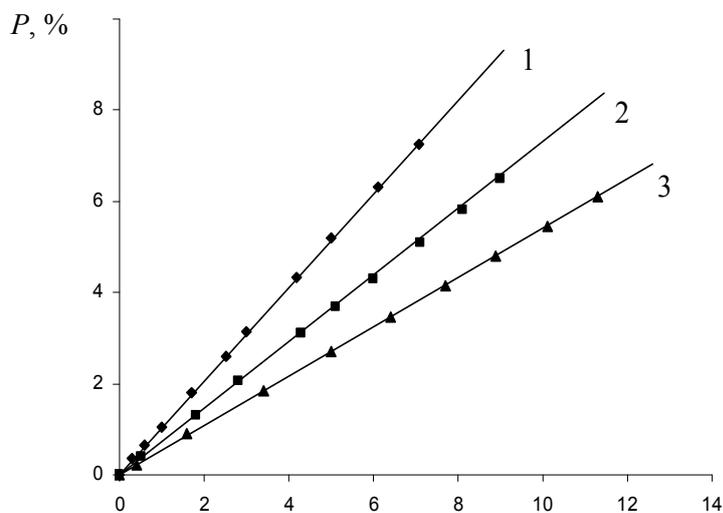


Рис. 3. Кинетика сополимеризации диэтилстирилфосфоната с метилметакрилатом в растворе бензола при различных исходных соотношениях сомономеров ДЭСФ–ММА: 1 — 25,0:75,0 мол. %; 2 — 50,0:50,0 мол. %; 3 — 75,0:25,0 мол. %

Из кинетических кривых следует, что сополимеризация фосфорорганического соединения со стиролом и метилметакрилатом протекает без индукционного периода, с постоянной скоростью. Увеличение мольной доли диэтилстирилфосфоната в исходной смеси снижает общую скорость процесса. Полученные экспериментальные данные указывают на невысокую активность диэтилстирилфосфоната в реакциях радикальной сополимеризации. Скорость сополимеризации и вхождение сомономеров в сополимер определяются стабильностью образующихся радикалов. Стабильность и активность стирола и метилметакрилата резко отличаются от стабильности и активности диэтилстирилфосфоната, что окончательно нивелирует их долю в образующихся сополимерах. Для получения более полной информации о скорости процесса сополимеризации на основании кинетических данных

сополимеризации была рассчитана абсолютная скорость процесса. Согласно этим значениям абсолютная скорость образования сополимеров фосфорсодержащего мономера со стиролом в 1,5 раза выше, чем образование сополимеров ДЭСФ с метилметакрилатом (табл. 1).

Таким образом, нами показана возможность использования в реакциях радикальной сополимеризации нового мономера диэтилстирилфосфоната с широко используемыми и хорошо изученными мономерами — стиролом и метилметакрилатом. В результате выполненных исследований изучены основные закономерности рассмотренного процесса, впервые разработана C# программа для ускорения и упрощения трудоемкого процесса расчета относительных активностей мономеров.

Список литературы

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. 2-е изд., стер. — М.: Изд. центр «Академия», 2005. — 368 с.
2. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учеб. для хим.-технол. вузов. — М.: Высш. шк., 1988. — 312 с.
3. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Пер. с англ. — М.: Мир, Химия, 1976. — 614 с.
4. Зильберман Е.Н., Заволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1984. — 224 с.
5. Салькеева Л.К. Эфирамиды кислот трехвалентного фосфора в реакции Арбузова. — Караганда, 2002. — С. 20–21.
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — 416 с.
7. Шилдт Г. Полный справочник по C# / Пер. с англ. — М.: Изд. дом «Вильямс», 2009. — 752 с.

ЭОЖ 577.127.4

А.С.Мұсабекова, А.Байбек, Т.С.Сейтеметбетов

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана

АНТИОКСИДАНТТЫҚ БЕЛСЕНДІЛІКТІ АНЫҚТАУДЫҢ САРАПТАМАСЫНА СИПАТТАМА БЕРУ

Методы определения антиоксидантной активности дают возможность судить о природе действия антиоксидантов. В статье приведены использованные для определения антиоксидантной активности модели и их особенности.

The methods of estimation antioxidant activity give broad information about the mechanism of influent of some antioxidants. Used models of antioxidant activity estimation and their features are described in this abstract.

Ғылымда қызығушылық туғызатын әр мәселе дiңгегi болып оның практикалық маңыздылығы табылады. Байлық атаулының ең қайырлысы денсаулықты қорғау төңірегіндегі зерттеу жұмыстарының қашан да маңызы зор болары анық. Осы орайда химия ғылымының да тигізер пайдасы үлкен.

«Ауруды тілеп алмайды» деген нақыл бар. Ал қазіргі таңда адам баласы ауыратын сырқат түрлерінің саны жыл сайын өсіп келе жатыр емес пе... Медицинада көп жағдайда патологияның бастауы ретінде жасуша биомембраналарының бүлінуі қарастырылады. Оны липидтердің пероксидті тотығу (ЛПТ) үрдісі деп те атайды. ЛПТ үрдісіне негізінен жасуша мембраналарының липидтік қосқабаты және қан плазмасындағы төмен тығыздықты липидтер оңай түседі. Дәлірек айтқанда, тотығу үрдісіне түсуге липид құрылысында болатын қанықпаған жоғары карбон қышқылдары бейім келеді. Тотығу үрдісі көп сатылы, тізбекті, күрделі үрдіс болып табылады; жүру механизмі негізінен екіге бөлінеді (радикалды және иондық).

Ағзадағы патологияның бастауы ЛПТ үрдісінің шамадан тыс жайылуында жатса, ал осы зиянды құбылысты тежеу мен алдын алу мәселелерін *антиоксиданттар химиясы* шешуге мүмкіндік береді. Жүру механизмінің түріне байланысты үрдіс барысын тежеу түрлері де ерекше болады. Зиянды тотығу реакцияларын тежейтін заттарды антиоксиданттар деп атайды. *Антиоксиданттар* деп жүйеде кон-

центрациясы аз бола тұрып, биомолекулаларды (протеиндер, нуклеин қышқылдары, полиқанықпаған липидтер, қанттар) радикалды тізбекті механизм бойынша жүретін зиянды тотығу реакцияларынан сақтап қалатын қосылыстарды айтамыз [1]. Адам ағзасында антиоксиданттардың эндогенді жүйесі бар, оған мысал ретінде каталаза, супероксиддисмутаза ферменттерін және құрамында –SH тобы бар ақуыздарды келтіруге болады. Бірақ ЛПТ үрдісі кең етек алғанда, яғни патология жағдайында, эндогенді антиоксиданттардың күші жеткіліксіз болады. Аурудың алдын алу үшін және ағзаның қорғаныш қасиетін қалыпта ұстап тұру үшін антиоксиданттарға бай тағамдарды пайдаланған дұрыс. Ағзаға тағаммен бірге түсетін экзогенді антиоксиданттарға С, Е дәрумендері, флавоноидтар класының қосылыстары жатады. Антиоксиданттық белсенділік көрсететін аталған қосылыстар ЛПТ үрдісінің белгілі бір сатысына әсер етіп, ағза макромолекулаларын тотығудан қорғайды. ЛПТ үрдісін туғызатын әрі демеп тұратын қосылыстарды прооксиданттар деп атайды: оларға оттектің белсенді формалары (ОН· радикалы, O_2^- , H_2O_2), ауыспалы валенттілік танытатын металл катиондары (Fe^{3+} , Cu^{2+}) жатады. Сондай-ақ температуралық және механикалық әсерлер арқасында да ферментативсіз тотығу реакциялары бастау алуы мүмкін. Осы орайда тотығу факторларына төтеп бере алатын антиоксиданттарды анықтау маңызды мәселе екендігі анық болып отыр. Әрине, осы уақытқа дейін антиоксиданттық белсенділігі (АОБ) жоғары болатын қосылыстар кластарының біршамасы анықталды. Қосылыстардың негізгі бөлігі табиғаттан тікелей алынады, бұл жол арқылы экономикалық тиімді әрі денсаулыққа кері әсері мардымсыз дәрі-дәрмекке қол жеткіземіз [2, 3]. Сонымен қатар табиғи қосылыстар негізінде АОБ жоғары қосылыстарды алу мақсатында синтез де жүргізіледі [4].

Қандай да бір қосылысты антиоксидант ретінде бекіту алдында оның белсенділігі анализ барысында анықталады. АОБ анықтаудың қазіргі таңда стандартты моделі жоқ [5], белгілі бір анализ арқасында қосылыстың тек тексеріс жағдайларымен берілген жүйедегі белсенділігін анықтауға мүмкіндік бар. Осы мақалада АОБ анықтау әдістеріне талдау жасап, жүргізген жұмыстарымызға сүйене отырып, АОБ анықтау әдістерін жүйелеуді алға мақсат етіп қойдық. ЛПТ үрдісі липидтік қосқабатта жүреді, агрессивті реагенттердің белгілі түрлері гидрофильді (иондар) және гидрофобты (радикалдар) аймақта таралады. Ағзада орын алатын тотығу үрдісін *in vitro* зерттеулерінде негізгі екі модельге сүйене отырып жүргізеді:

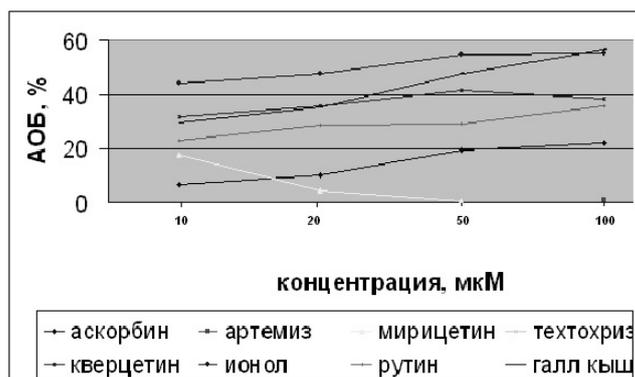
- 1) биологиялық модель (липосомалар негізінде);
- 2) химиялық модель (жоғарыдағы жіктеуді фотометриялық анализ үшін келтірдік).

Бұл модельдер өзара зерттелетін қосылыстарға қойылатын «сынақ» түрімен ерекшеленеді, яғни қосылыс көрсететін АОБ түрін ажыратуға мүмкіндік береді.

Зерттеу жұмысымызда биологиялық модель негізіне жұмыртқа сарысынан жасалған липосомаларды алдық. Биологиялық модельде липидтер көзі ретінде бұршақ тұқымдасының өкілдерін, сондай-ақ жануар майын қолдану тәсілдері де кең тараған [5]. Биологиялық модельде липидтерді тотықтыру үрдісін тудырушы ретінде келесі индукциялық жүйелер алынады:

- H_2O_2 ерітіндісі;
- H_2O_2 + ауыспалы валенттілік тән металл катиондары (Fe^{3+} , Cu^{2+});
- Фентон реакциясын өткізу арқылы;
- Fe^{3+} + аскорбин қышқылы;
- температура әсерінен.

Биологиялық модель бойынша атқарылған жұмыстарымыз үшін H_2O_2 + Cu^{2+} ерітінділерінен тұратын жүйені таңдап алдық [6]. Нәтижесінде келесі мәліметтерге қол жеткіздік:



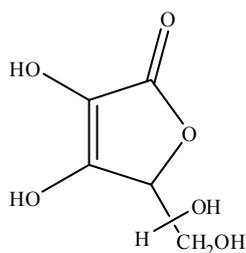
Химиялық модель негізінде жүргізілетін зерттеу жұмыстарында белгілі бір субстратты тотығу процесіне индуцирлемейді, зерттелетін қосылыс белсенділігі тотығу-тотықсыздану реакциялары барысында анықталады. Химиялық модельде тотығу-тотықсыздану потенциалдары басты рөл ойнайтындықтан, анализге алынған тотықтырғыш потенциалы, жүйенің рН ортасы және т.б. факторлар айтарлықтай әсер етеді. Бұл модель негізіндегі анализдер тез әрі жоғары қайталанымдылықпен жүзеге асады [7]. Бірақ химиялық модельдің ағзада орын алатын реалды тотығу үрдісіне жақындығының аз екендігін ескерсек, осы әдіс негізіндегі анализдерге қосымша биологиялық модель негізінде қойылытан зерттеулердің сабақтасқаны жөн болатынын түсінеміз.

Химиялық модель бойынша алынған нәтижелер*

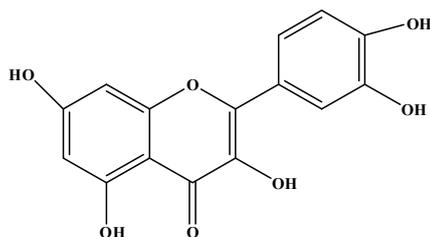
Зерттелген қосылыс атауы	АОБ нәтижесі
Кверцетин	+
Ионол	-
Галл қышқылы	+
Рутин	+
Апигенин	-
Пиностробин	-
Аскорбин қышқылы	+
Гидрохинон	+
Резорцин	-
Пирокатехин	+
<i>n</i> -Оксибензой қышқылы	-
Салицил қышқылы	-

*Ескерту. «-» — АОБ көрсетпейтін қосылыстар; «+» — АОБ көрсететін қосылыстар; концентрациялық тәуелділік қарастырылмады, АОБ-тің көрсеткіші зат концентрациясына тура пропорционал. Анализ сапалық мәлімет береді.

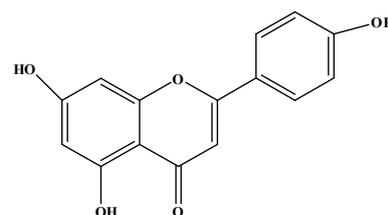
Берілген мәліметтерден көрініп тұрғанындай, зерттеу объектілері ретінде көбіне флавоноидтар және негізінде фенол құрылысы жататын қосылыстар алынды. Себебі аталған класс қосылыстары табиғатта кеңінен таралған және әсер ету механизмі жақсы түсіндіріледі.



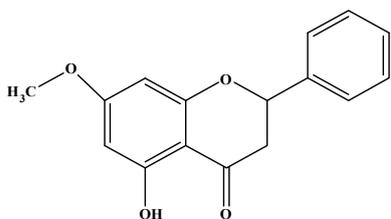
аскорбин қышқылы



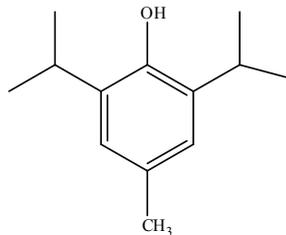
кверцетин



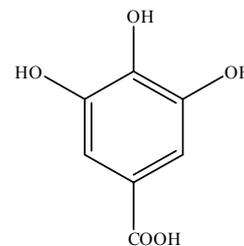
апигенин



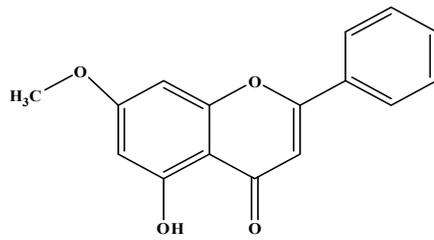
пиностробин



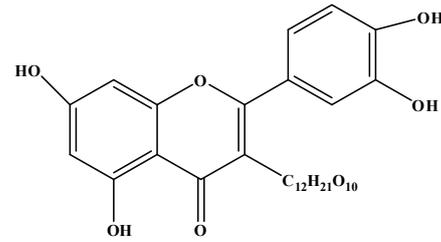
ионол



галл қышқылы

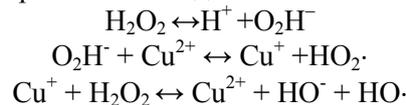


техтохризин

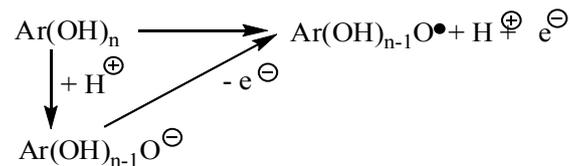


рутин

Биологиялық модельде алынған фосфолипидтер төмендегі химиялық реакциялар нәтижесінде түзілетін оттектің белсенді формаларымен тотығады:



Яғни, осы әдіс арқылы зерттелетін қосылыстардың антирадикалдық қасиеті тексеріледі. Жоғарыдағы графиктен байқайтынымыздай, радикал түзуге ең бейімдісі ионол болып табылады, бұл оның молекуласының басқа қосылыстарға қарағанда ықшам, әрі түзілген фенокси-радикалдың термодинамикалық тұрақтылығына байланысты. Аскорбин қышқылы да жоғары антиоксиданттық белсенділік көрсетті, бұл нәтиже модельді антиоксиданттық белсенділікті анықтауда қолдануға болатындығын көрсетеді. Жалпы алғанда антирадикалдық белсенділік көрсететін қосылыстардың әсер ету механизмін келесі сұлбамен беруге болады:

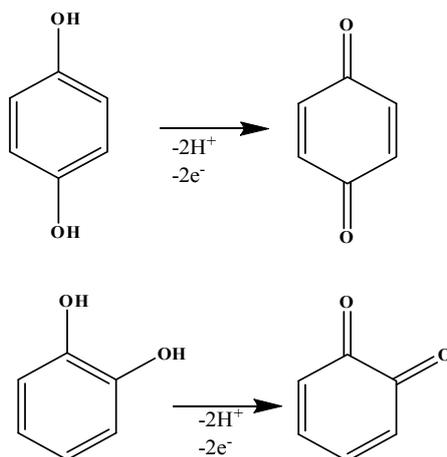


Тұрақты радикалды полифенол молекуласы немесе ерітіндіде жүретін иондық формасы береді.

Графиктен АОБ көрсететін қосылыстардың белсенділіктері концентрацияға пропорционалды түрде өзгермейтіндігін байқаймыз. Яғни, қосылыс белгілі бір шамаға дейін антиоксиданттық белсенділік көрсетіп, одан әрі прооксиданттық әсер етуі мүмкін. Зерттеу жұмыстарында қосылыстардың концентрациялары молярлық көрсеткіште алынды. Қосылыс концентрациясы артуымен бастапқыда АОБ көрсеткіші де артады, ал 50–100 мкМ концентрация аралығында антиоксиданттық белсенділіктің берілген модельде прооксиданттық қасиетке ауысқандығын байқаймыз. Яғни осы аралықта АОБ көрсеткішінің ең жоғары мәні жатады. Флавоноидтардың биологиялық модельде кез келген концентрацияда оң нәтиже бермейтіндігінің мәні үрдістің радиалдық механизммен жүретіндігінде болар. Сондай-ақ ауыспалы валенттілік көрсететін металл бар жүйеде флавоноидтардың жоғары концентрацияларын алмаған жөн, себебі зерттелетін қосылыстың шамадан көп болуы радикалдық шабуылды жеңілдетеді және металл иондарымен комплексті қосылыстар түзу реакцияларына жол ашады. Зерттелетін қосылыстың жүйедегі концентрациясы жағдайға байланысты 10^{-6} – 10^{-5} М шамасында болғаны дұрыс.

Химиялық модельде алынған нәтижелерді қарастыра келе, келесі қорытындыға келдік: тотығу потенциалы тотығу өнімінің қабысқан жүйе түзе алу мүмкіндігіне тура пропорционал екендігіне көзіміз жетті. Ал осы модель негізінде қосылыстың АОБ оның тотығу потенциалымен анықталатындықтан, анализ барысында оң нәтижені келесі құрылымдық компоненттері бар қосылыстар көрсетті:

- тотығу өнімінде қабысу орын алу керек, осы жерден құрамында бензол сақинасы бар қосылыстар үшін келесі ережелерді аламыз:
- бензол сақинасында тек 1 ОН-тобы болса, АОБ көрсетпейді;
- егер 2 ОН-топтары болса, олардың өзара орналасуы *орто*- немесе *пара*- болған кезде оң нәтиже алынады;
- бұл заңдылықтар монофенолдардан полифенолды қосылыстарға ауысқан кезде де сақталады.



Жоғарыдағы реакция сұлбаларынан да неліктен *meta*-орындағы екі ОН-топтары бар полифенолды қосылыстардың химиялық индикаторлық модельде оң нәтиже бермегенін аңғаруға болады (апигенин, пиностробин). Химиялық модель бойынша істелетін жұмыстар аз уақытты қажет еткенімен, ағзада орын алатын реалды тотығу үрдісінен алыс жатады. Сондықтан бұл әдістер негізінде АОБ туралы нақты жауап ала алмаймыз. Зерттеуге алынған қосылыстың алдымен тотығу потенциалын, сосын биологиялық модельдегі белсенділігін анықтап алғаннан кейін ғана анализдеріне ұсынуға болады.

Осы мақала арқылы АОБ анықтаумен айналысатын мамандарға өзіміздің осы мәселеге деген көзқарасымызды білдірдік. Зерттеу жұмыстарымызда қолданылған индукциялық жүйелер мен модельдер белгілі бір қосылысты зерттегенде оның әсер ету механизмі жөнінде ақпарат алуға мүмкіндік береді.

Тәжірибелік бөлім

Липосомалардың дайындалу жолы. Иницирлеу реагенттері мен белсенділігі зерттелетін заттар қосылған 5 мл-лік қоспаға шайқай отырып, 0,3 мл фосфотидилхолиннің спирттегі ерітіндісі шприцпен енгізіледі.

Биологиялық модель әдістемесі. Белгілі уақыт бөлме температурасында ұсталған липосомалардан 0,6 мл алып, үстіне 0,6 мл 2-ТБҚ-ның 10 %-ті сірке қышқылындағы 5 мМ ерітіндісі құйылды. 15 минут 100 °С термостат температурасында ұстаймыз. Ерітінділер температурасы бөлмедегіге жеткенде түзілген таңқурай түсті комплекс ерітіндісінің оптикалық тығыздығын 532 нм толқын ұзындығында дистильденген суға қарсы өлшейді.

Химиялық модель әдістемесі. 25 мл-лік өлшегіш колбаға қажетті көлемде концентрациясы белгілі қосылыс ерітіндісі құйылып, үстіне 0,25 мл комплексті реактиві (*o*-фенантролин мен темір-аммоний ашудасының ерітіндісі) қосылады. Қоспа көлемі дистильденген сумен колба белгісіне дейін жеткізіледі. 1 сағаттан соң жүйеге 0,5 мл NaF ерітіндісі құйылады. 30 минуттан кейін ерітіндінің оптикалық тығыздығы 490 нм-де дистильденген суға қарсы өлшенеді.

Әдебиеттер тізімі

1. Wright J.S., Johnson E.R., Di Labio G.A. // Journal Am. Chem. Soc. — 2001. — P. 123.
2. Сулейменов Е.М., Байбек А., Мусабекова А. и др. Исследование антиоксидантной активности экстрактов HALOXYLON ARHYLLUM (MINKW) ILJIN // Актуальные проблемы экологии и природопользования в Казахстане и сопредельных территориях: II Междунар. науч.-практ. конф. — Павлодар, 2007. — Т. 1. — С. 240.
3. Зейнүлдина А.С., Назарова А.Ж., Казбекова А.Т. и др. Изучение зависимости антиоксидантного действия экстрактов некоторых видов растений Казахстана от их химического состава // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2008. — № 2(50). — С. 65.
4. Байбек А., Сейтембетов Т.С. Кверцетиннің жаңа туындысы және оның антиоксиданттық белсенділігі // Жас ғалым—2009. — Астана, 2009.
5. Уткина Е.А. Зависимость антиоксидантной активности флавоноидов от их физико-химических характеристик в различных системах: Дис. ... канд. хим. наук. — М., 2005.
6. Зайцев В.Г. Модельные системы перекисного окисления липидов и их применение для оценки антиоксидантного действия лекарственных препаратов: Дис. ... наук. — Волгоград, 2001. — 139 с.
7. Храпко Н.В. Определение интегральной антиоксидантной способности растительного сырья и пищевых продуктов: Автореф. дис. ... канд. наук. — Краснодар, 2006. — 22 с.

М.Л.Ли, С.О.Кенжетаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ ДИВИНИЛКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ 1,2,5-ТРИОЛОВ

Лабораториялық жағдайларда жеңіл алынатын ацетиленді 1,2,5-триолдардан бірдей орынбасылған дивинилкетондардың препаративті қолайлы алыну әдісі өңделген. Түзілген көмірсутектердің дивинилкетондарға гидратациялану сатылары бір сатыға біріктірілген.

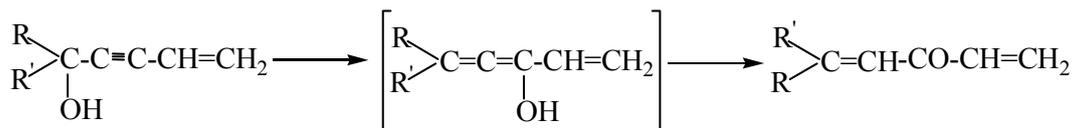
There was elaborated the convenient method of obtaining equally substituted divinylketones from acetylene 1,2,5-triols which are available to synthesize in laboratory conditions. The method is a combination of reactions of forming of alkenylacetylene.

Дивинилкетоны представляют собой интересный класс соединений, которые находят применение в тонком органическом синтезе, в химии полимеров и биологически активных веществ [1]. На их основе создаются широкие возможности синтеза простым и коротким путем разнообразных предельных и непредельных соединений алифатического, карбоциклического и гетероциклического рядов.

В литературе описаны три способа получения дивинилкетонов.

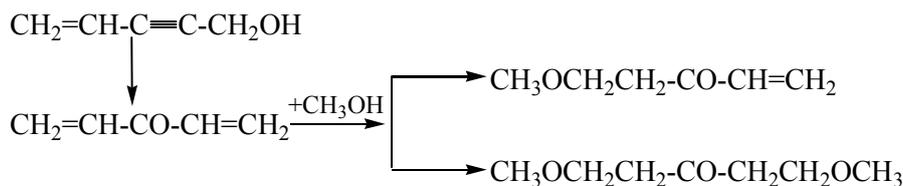
1. Изомеризация винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны

В 1940 г. И.Н.Назаровым с сотрудниками впервые было показано, что винилэтинилкарбинолы в присутствии серноокислой ртути в ацетоне изомеризуются в дивинилкетоны по следующей схеме [2]:

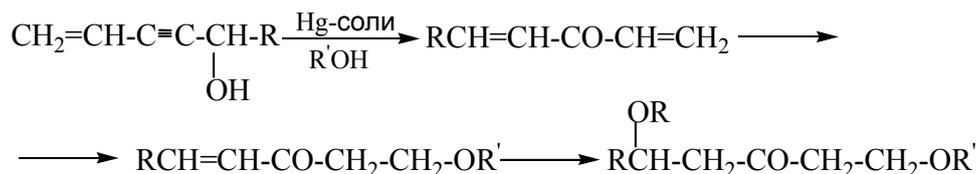


Однако эта изомеризация может осуществляться с выходом ожидаемого кетона до 40 % лишь в случае диметилвинилэтинилкарбинола (R=CH). В случае других винилацетиленовых спиртов (R=CH) реакция протекает с трудом, и выходы дивинилкетонов не превышают 5–10 %. Причина этого, по мнению авторов, заключается в том, что накопление значительных концентраций свободных дивинилкетонов в реакционной смеси приводит к быстрому восстановлению ртутного катализатора и приостановлению процесса изомеризации, вследствие чего винилэтинилкарбинолы подвергаются побочным превращениям, в частности, дегидратации и полимеризации. Кроме того, значительная часть образовавшихся дивинилкетонов также теряется в результате полимеризации. Поэтому, чтобы сохранить активность катализатора, провести реакцию изомеризации до конца и предотвратить полимеризацию дивинилкетонов, необходимо образующиеся дивинилкетоны быстро удалять из реакционной среды. Это лучше всего достигается, если изомеризацию винилэтинилкарбинолов проводить в спиртах, особенно метаноле, способных быстро присоединяться под влиянием солей ртути к дивинилкетонам и превращать их в инертные алкоксихетоны.

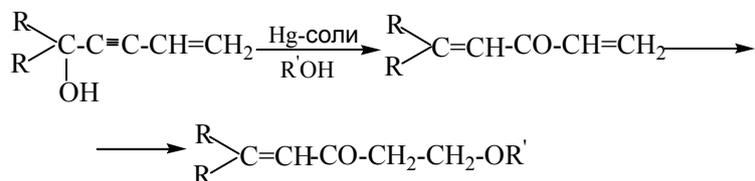
В результате детального исследования реакции присоединения спиртов к дивинилкетонам было показано, что спирты способны присоединяться к незамещенной винильной группе и в отсутствие катализатора. Так, изомеризация первичного винилэтинилкарбинола в указанных выше условиях приводит к образованию 1-метоксипентен-4-она-3 и 1,5-диметоксипентанона-3 [1]:



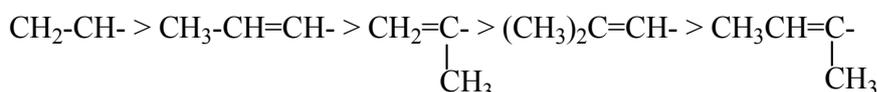
Вторичные винилэтинилкарбинолы в присутствии солей ртути также изомеризуются в дивинилкетоны, которые легко присоединяют одну молекулу спирта по незамещенной винильной группе с образованием непредельных алкоксихетонов [3]. Под влиянием солей ртути к β-алкилвинильной группе может присоединяться вторая молекула спирта с образованием насыщенных β,β-диалкоксихетонов:



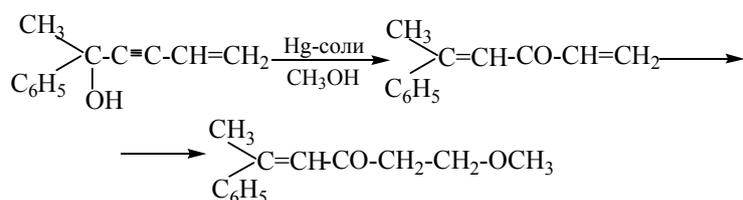
При изомеризации же третичных винилэтинилкарбинолов получают преимущественно непредельные моноалкоксикетоны, так как присоединение спиртов к дизамещенной винильной группе происходит с большим трудом [3].



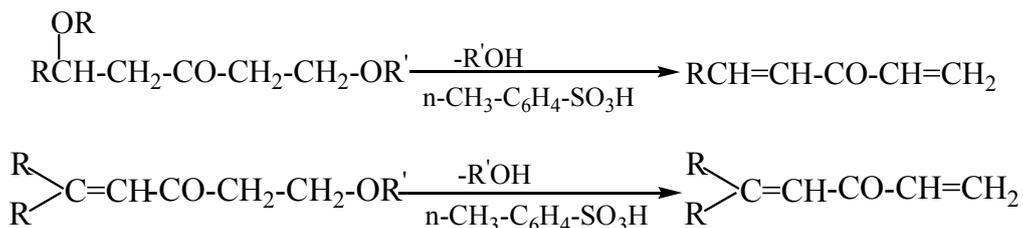
Скорость присоединения спиртов к дивинилкетонам падает с увеличением молекулярного веса и разветвлением спиртового радикала, а также вместе с увеличением степени замещения в винильных радикалах кетона, особенно при концевых атомах углерода, к которым присоединяются алкокси-группы. По скорости присоединения спиртов к α,β -непредельным кетонам винильные радикалы располагаются в следующий ряд:



Винилацетиленовые спирты, содержащие ароматические радикалы, ведут себя подобно алифатическим и алициклическим аналогам. Так, метилфенилвинилэтинилкарбинол превращается в 1-метокси-5-фенилгексен-4-он-3 [3]:



Свободные дивинилкетоны легко получают при отщеплении спиртов от алкоксикетонов, что осуществляется перегонкой их в вакууме, в присутствии небольших количеств ароматических сульфокислот, например, *n*-толуолсульфокислоты.

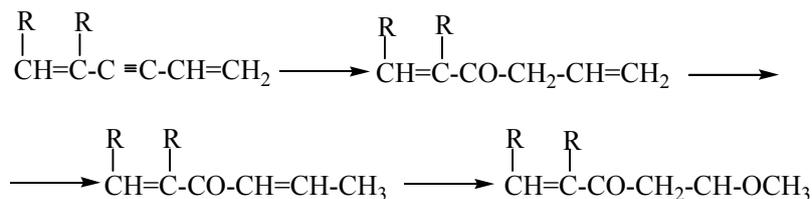


Таким образом, изомеризация винилэтинилкарбинолов в спиртовых растворах в присутствии солей ртути является весьма простым и удобным способом получения дивинилкетонов.

2. Гидратация дивинилацетиленовых углеводородов в дивинилкетоны

В отличие от производных ацетилена гидратация дивинилацетиленовых углеводородов оставалась до недавнего времени совершенно неизученной. Исключение составляет работа И.Н.Назарова с сотрудниками, которые разработали в 1940 г. весьма простой и эффективный способ гидратации дивинилацетиленовых углеводородов [2]. Последние при нагревании в водных растворах метанола в присутствии небольших количеств серной кислоты и сернокислой ртути гладко гидратируются в соответствующие диеноны в большинстве случаев с высокими выходами. Причем, как это убедительно доказали авторы, присоединение воды во всех случаях идет таким образом, что кислород направляет-

ся к тому атому углерода ацетилена, который связан с замещенным винильным радикалом, и что в конечном итоге получаются не винилаллилкетоны, а изомерные им дивинилкетоны:



Другие органические растворители (ацетон, бензол, высшие спирты) мало пригодны для этой цели. Особая роль метанола при гидратации диенинов так же, как и в случае изомеризации винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны, объясняется тем, что он очень легко в условиях реакции присоединяется к образующимся диенонам и превращает их в устойчивые метоксикетоны, предотвращая тем самым полимеризацию и осмоление целевого продукта и быстрое восстановление ртутного катализатора. При перегонке же в вакууме в присутствии п-толуолсульфокислоты образовавшийся метоксикетон отщепляет метанол и дает целевой диенон.

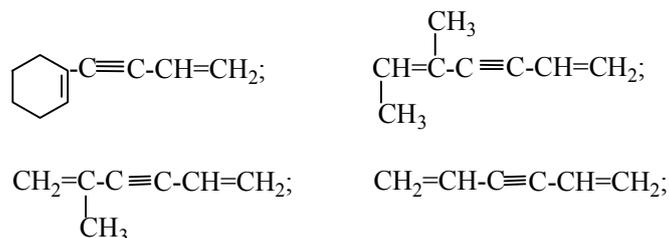
По легкости гидратации И.Н.Назаров делит диенины на три группы:

- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$; $\text{CH}=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$;
 $\quad \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{R}$
- 2) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{CH}=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$;
 $\quad \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad | \quad \quad \quad | \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{R}$
- 3) $\text{CH}=\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$;
 $\quad \quad \quad | \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R} \quad \quad \text{R}$

Первая группа — симметрично построенные диенины, в особенности сам дивинилацетилен, — гидратируются наиболее трудно, реакция гидратации в этих случаях проводится наиболее длительное время (12–20 часов), а выход диенонов достигает 70 %. Наоборот, третья группа — несимметричные дизамещенные диенины — гидратируются чрезвычайно легко, обычно в течение 1–2 часов, с образованием диенонов с количественным выходом.

Вторая группа — несимметричные моно- и тризамещенные диенины — по легкости гидратации занимают промежуточное место. Таким образом, скорость гидратации диенинов в сильной степени зависит от расположения в них заместителей, причем несимметричное расположение заместителей облегчает гидратацию, что, несомненно, связано с нарастанием полярности молекулы. Установлено, что в несимметричных диенинах дипольные моменты выше.

Расположенные в соответствии с уменьшением скорости гидратации диенины составляют следующий ряд, в котором значения дипольных моментов диенинов также понижаются:



Именно этим и объясняется тот факт, что при гидратации несимметричных диенинов реакция протекает только в одном направлении и элементы воды присоединяются по тройной связи таким образом, что кислород всегда становится к углероду, связанному с замещенной винильной группой. Большое влияние на скорость гидратации диенинов оказывает не только расположение, но и характер заместителей. Введение в молекулу диенина ароматических и больших алифатических радикалов замедляет реакцию, что, по-видимому, связано с пространственными затруднениями. Так, например, несмотря на несимметричность строения, трудно гидратируются следующие диенины:



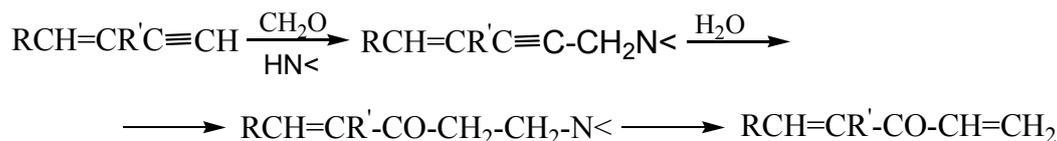


Легкость и длительность гидратации диенинов зависит также от характера применяемого спирта, при разветвлении и увеличении молекулярного веса которого уменьшается скорость гидратации.

Таким образом, гидратация дивинилацетиленовых углеводородов в водных растворах низших спиртов в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути — общий, весьма простой метод синтеза диен-1,4-онон-3 (дивинилкетон).

3. Синтез дивинилкетон на основе алкенилацетиленов в условиях реакции Манниха

В последнее время был разработан третий способ получения дивинилкетон, основанный на способности вирилацетилен и его гомологов вступать в реакцию Манниха [4]:

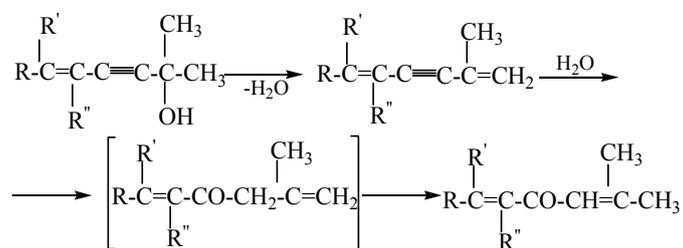


Образующиеся при этом вирилацетиленовые амины способны гидратироваться в неопределенные аминокетоны, которые легко отщепляют вторичный амин и дают дивинилкетон с одной свободной винильной группой, в то время как другая винильная группа может иметь различные заместители.

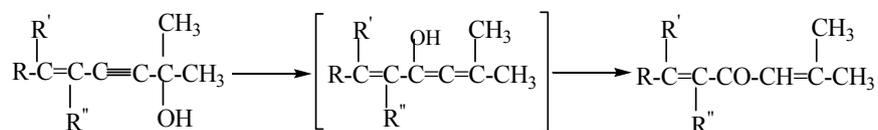
При разработке метода получения вирилацетиленовых спиртов на основе соответствующих ацетиленовых 1,2,5-триолов нами было найдено, что в условиях реакции наряду с целевыми спиртами в виде побочных продуктов образуются дивинилкетон, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах полученных (алкенилэтинил)карбинолов полосы поглощения в области 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). По-видимому, в нашем случае имеют место следующие последовательные превращения образующихся вирилацетиленовых спиртов:

1) высокотемпературная дегидратация (алкенилэтинил)карбинола с образованием соответствующего дивинилацетилен;

2) последующая гидратация дивинилацетилен в кислой среде до дивинилкетона:

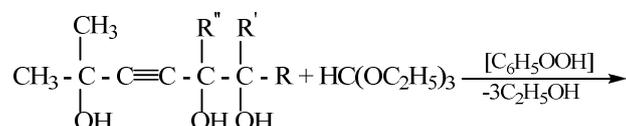


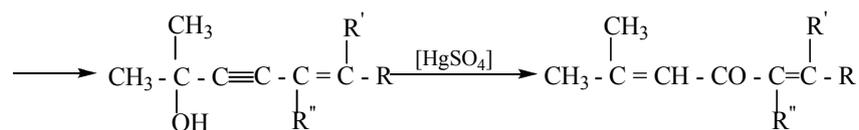
Можно было бы предположить, что в кислых условиях идет изомеризация вирилацетиленового спирта в соответствующий дивинилкетон:



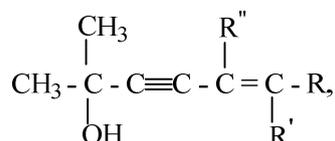
На наш взгляд, более реальным является первый путь — через образование дивинилацетилен, так как, судя по литературным данным [4], для успешного проведения изомеризации вирилацетиленовых спиртов необходимо наличие незамещенной винильной группы.

Целью проведенного нами исследования было изучение возможности синтеза дивинилкетон из ацетиленовых 1,2,5-триолов, минуя стадию выделения соответствующих алкенилацетиленовых спиртов:

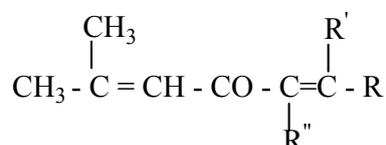




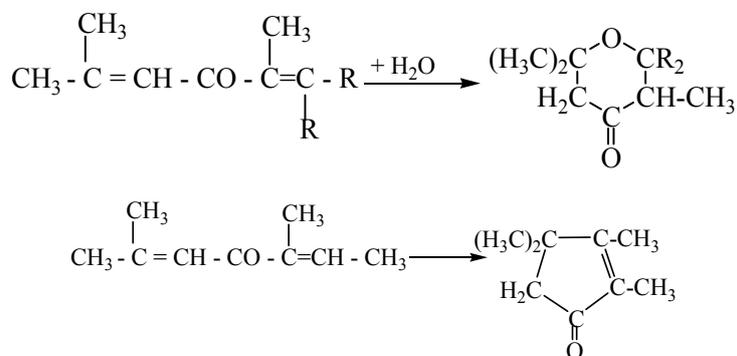
Как удалось нам выяснить, действительно, можно подобрать такие условия проведения изучаемой реакции, что доминирующим направлением оказывается образование дивинилкетонов. Так, при взаимодействии ацетиленовых 1,2,5-триолов с ортомуравьиным эфиром в присутствии каталитических количеств бензойной кислоты были получены алкенилацетиленовые спирты



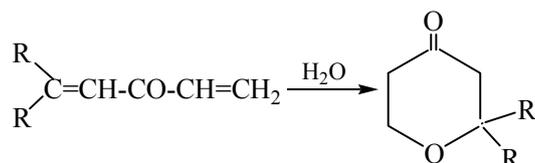
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'' = \text{CH}_3$, которые далее без выделения нагреванием до 60°C в присутствии каталитических количеств сульфата ртути (II) были превращены в соответствующие дивинилкетоны с суммарным выходом по обеим стадиям в пределах 40–50 %:



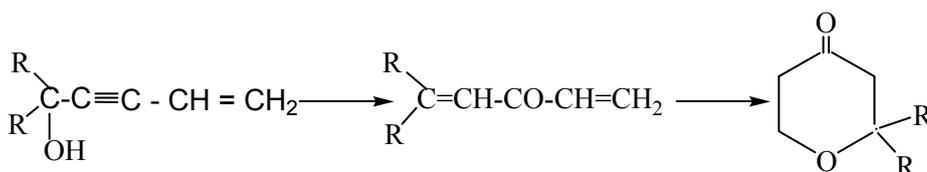
При проведении экспериментов было найдено, что наиболее высокие выходы целевых продуктов достигаются при нагревании реакционной смеси до 60°C и продолжительности реакции около 3 часов. При более длительном нагревании (6 и 22 часа), а также при более высокой температуре (90°C) выход ожидаемых дивинилкетонов падает почти вдвое. Такое снижение выходов целевых соединений объясняется дальнейшим превращением их в циклические кетоны (тетрагидропираноны или циклопентеноны). При этом структура дивинилкетонов, образующихся из алкенилацетиленовых спиртов, заметно определяет и направление циклизации:



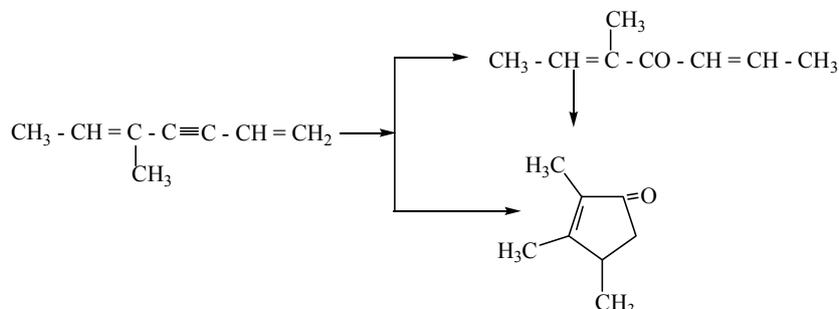
Еще И.Н.Назаровым с сотрудниками [2] показано, что при нагревании дивинилкетонов с разбавленными кислотами в присутствии сернокислой ртути наблюдается циклизация их с образованием тетрагидропиран-4-онов:



В дальнейшем было установлено, что в тех же условиях происходит изомеризация винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны. Поэтому тетрагидропиран-4-оны можно получать в одну стадию, совмещая изомеризацию винилэтинилкарбинолов в дивинилкетоны с последующей гидратацией последних:



Кроме того, известно, что при гидратации 3-метилгептадиен-2,6-ина-4 в этиловом спирте в течение 20–26 часов получается смесь 3-метилгептадиен-2,5-она-4 и 2,3,4-триметилциклопентенона-1:



Строение полученных нами дивинилкетонов доказывалось встречающимися синтезами этих же кетон из соответствующих алкенилацетиленовых спиртов по методу Назарова, а в случае дивинилкетона строения $\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CO-CH=C(CH}_3\text{)}_2$ константы полученного разработанным методом совпали с константами описанного в литературе [5].

Таким образом, в процессе исследования нами был разработан удобный в препаративном отношении способ получения разномещенных дивинилкетонов из легкодоступных в лабораторных условиях ацетиленовых 1,2,5-триолов, суть которого состоит в совмещении стадий образования алкенилацетиленовых спиртов, дегидратации последних до дивинилацетиленов и гидратации образовавшихся углеводородов в дивинилкетоны в одну стадию.

Экспериментальная часть

Синтез 2,3,6-триметил-2,5-гептадиен-4-она

а) В колбу Кляйзена, снабженную термометром и нисходящим холодильником, помещают реакционную смесь, состоящую из 35 г (0,19 г-мол.) 2,3,6-триметил-4-гептин-2,3,6-триола, 29,6 г (0,2 г-мол.) ортомуравьиного эфира и 1,8 г (6 % от веса ортомуравьиного эфира) бензойной кислоты, и нагревают до 180–200 °С, одновременно удаляя из зоны реакции этиловый спирт и двуокись углерода (последняя фиксировалась насыщенным раствором гидроксида бария).

После прекращения выделения двуокиси углерода реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 30 мл этилового спирта и 0,79 г (2,35 от веса взятого триола) сернокислой ртути. Далее реакционную смесь нагревают при температуре 60 °С в течение 3 часов, после чего смесь охлаждают, разбавляют водой (10 мл), насыщают поташом, многократно экстрагируют эфиром и, объединив эфирный экстракт, ставят сушить над сернокислым магнием. Высушенный экстракт ректифицируют. В результате разгонки над п-толуолсульфокислотой получают 13 г (52 %) дивинилкетона, т. кип. 84 °С/10 мм, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 0,8627, чистотой (ГЖХ) 85 %, и 5 г исходного триола.

Найдено: % С 79,33; Н 10,12; MR_D 48,98.

Вычислено: % С 78,94; Н 10,52; MR_D 47,45.

б) Реакционную смесь, состоящую из 8,2 г (0,044 г-мол.) триола, 6,5 г (0,044 г-мол.) ортомуравьиного эфира и 0,39 г бензойной кислоты, нагревают до 180–200 °С, одновременно удаляя из сферы реакции образующиеся этиловый спирт и двуокись углерода. После прекращения выделения двуокиси углерода реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 мл этилового спирта и 0,19 г сернокислой ртути и греют при 90 °С в течение 22 часов. Далее следует описанная выше обработка. В результате получают 4 г продукта с температурой кипения 82–88 °С/6 мм, n_D^{20} 1,4840, содержание дивинилкетона в котором составляет 34 % (ГЖХ), т.е. выход целевого кетона достигает 20 %.

в) Реакционную смесь, состоящую из 9,3 г (0,05 г-мол.) триола, 7,4 г (0,05 г-мол.) ортомуравьиного эфира и 0,444 г бензойной кислоты, нагревают до 180–200 °С, одновременно удаляя из сферы реакции образующиеся этиловый спирт и двуокись углерода. После прекращения выделения двуокиси углерода реакционную смесь охлаждают, добавляют 0,215 г сернокислой ртути и в среде этилово-

го спирта (20 мл) греют при температуре бани 60 °С в течение 6 часов. После обычной обработки и перегонки над *n*-толуолсульфокислотой получают 4,6 г продукта с температурой кипения 72–79 °С / 6 мм, n_D^{20} 1,4680 и содержанием дивинилкетона, равным 45 % (ГЖХ), что соответствует 38 %-ному его выходу. Помимо этого, вернулось 2,4 г триола.

Синтез 2,3,6-триметил-2,5-гептадиен-4-она по методу Назарова

Реакционную смесь, состоящую из 13 г (0,085 г-мол.) 2,3,6-триметил-2-гептен-4-ина, 0,429 г сернистой ртути (3,35 от веса взятого винилацетиленового спирта) и 20 мл этилового спирта, нагревают при 60 °С в течение 3 часов. После обычной обработки получают 9,4 г продукта с т. кип. 80 °С/10 мм, n_D^{20} 1,4689 и содержанием дивинилкетона, равным 61 % (ГЖХ), что соответствует 44,5 %-ному выходу последнего.

Список литературы

1. Назаров И.Н. Избранные труды. — М.: АН СССР, 1961. — С. 144–147.
2. Там же. — С. 222–228.
3. Бумагин Н.А., Пономарев А.Б., Белецкая И.Т. Новый метод синтеза арил-, гетерилвинилацетиленовых кетонов // Докл. АН СССР. — 1985. — Т. 283. — С. 630–633.
4. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтез и взаимные превращения монозамещенных ацетиленов. — Алма-Ата: Наука, 1976. — 234 с.
5. Реакции и методы исследования органических соединений / Под ред. акад. И.Л.Кнонянца, чл.-кор. АН СССР Н.И.Мельникова, проф. В.Д.Симонова. — М.: Химия, 1983. — С. 14–16.
6. Ли М.Л., Щелкунов С.А. Учебно-метод. пособие по спецкурсу «Органический синтез» для студ. хим. фак-тов. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1997. — 101 с.

УДК 535.35

А.К.Аймуханов, Н.Х.Ибраев, Ж.К.Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК ГЕПТАДЕЦИЛОВОГО ЭФИРА БЕНГАЛЬСКОЙ РОЗЫ И ПОЛИАМФОЛИТНОГО ПОЛИМЕРА

Амфифилді бенгал роза мен полимердің қатты денелі подложкасында спектралды және кинетикалық қасиеттері қарастырылды. Мономерлер мен димерлер белсенді жұтылуы және сәулелену орталары болып табылады. Бояғыштың баяу флуоресценциясы мен фосфоресценциясы зерттелді. Баяу флуоресценция триплет-триплеттік аннигиляция мен $T_1 \rightarrow S_1$ өтіуі процестерімен анықталды.

The spectral and kinetics properties of photoluminescence of mixed Langmuir-Blodgett films of Bengal rose heptodesyl ether and amphiphilic polyampholit on a solid substrate are studied. Monomers and dimers is optical active centers is formed absorption and fluorescence spectra. Were investigated the properties of delay fluorescence and phosphorescence of dye. It is shown that the decay curve of delayed fluorescence is determined by triplet-triplet annihilation and $T_1 \rightarrow S_1$ intersystem crossing.

Знание фотофизических свойств пленок люминофоров представляет актуальный научный и практический интерес при создании оптических средств записи и отображения информации [1, 2], в микро- и нанооптоэлектронике [3–5], для решения проблем преобразователей солнечной энергии [6], при конструировании сенсоров [7] и т.д.

В твердых тонких пленках молекулы органических красителей плотно упакованы, в результате чего их оптические свойства осложняются межмолекулярными взаимодействиями. Все фотопроцессы в этом случае протекают в супрамолекулярных системах: молекулярных и агрегированных формах красителей. Ограниченная ориентация молекул люминофоров в тонких пленках позволяет, выби-

рая молекулы с определенной химической структурой, формировать молекулярные комплексы с известной геометрией и, следовательно, прогнозировать физические и химические свойства данных систем.

Молекулы родаминовых красителей в концентрированных растворах [8] и в твердых слоях [9] легко образуют молекулярные агрегаты. В работах [10–13] было показано, что спектрально-люминесцентные свойства смешанных ленгмюровских пленок сополимера *N,N*-диаллил-*N*-октадециламина и малеиновой кислоты и амфифильных молекул родаминовых красителей обусловлены присутствием в пленках двух типов димеров различной структуры.

В настоящей работе приведены результаты исследований фотофизических процессов в смешанных пленках Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе гидрофобно-модифицированного полиамфолитного полимера и амфифильных аналогов бенгальской розы. Структурные формулы красителя и полимера представлены на рисунке 1.

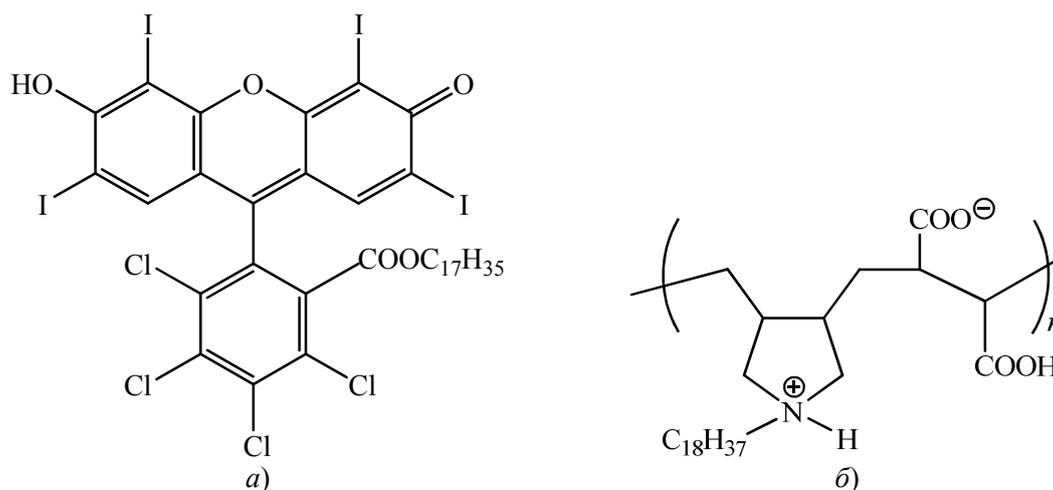


Рис. 1. Структурные формулы гептадецилового эфира бенгальской розы (а) и полиамфолитного полимера (б)

На рисунке 2 представлены изотермы сжатия смешанных монослоев гептадецилового эфира бенгальской розы и полиамфолитного полимера на границе раздела воздух–вода, описывающих зависимость поверхностного давления (π) от удельной площади (A), приходящейся на одну молекулу смешанного монослоя.

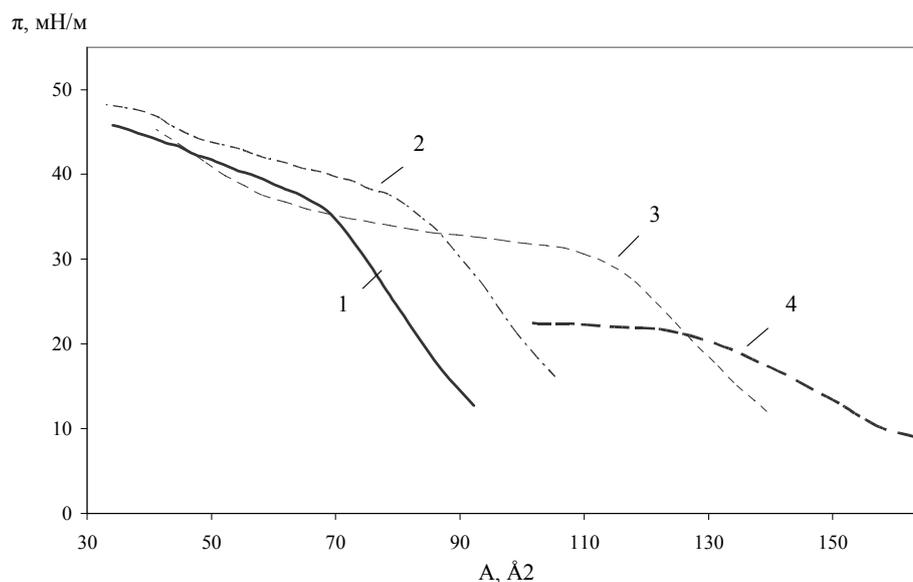


Рис. 2. Изотермы сжатия смешанных монослоев красителя с полимером: 1 — 10 моль %; 2 — 25 моль %; 3 — 50 моль %; 4 — 75 моль %

Для концентраций красителя от 10 до 75 моль % была проведена проверка стабильности смешанных монослоев на границе воздух–вода. При фиксированной постоянной площади монослоя, содержащего 10 моль % и 25 моль % красителя поверхностное давление изменялось незначительно в течение часа в среднем на 1 мН/м. Для монослоя, содержащего 50 и 75 моль % красителя, поверхностное давление практически не изменялось. Измерения изменения площади монослоя при постоянном поверхностном давлении показали, что для всех концентраций красителя — полимера величина площади остаётся практически неизменной.

Полученные данные указывают на относительно высокую стабильность исследуемых смешанных монослоев полимера и красителя и на возможность их переноса на поверхность подложки.

Как видно из изотерм, наиболее плотная упаковка молекул в монослое наблюдается при большем содержании молекул полимера, нежели красителя. Более крутую форму, характеризующуюся меньшим уменьшением площади монослоя при увеличении давления, имеет изотерма сжатия монослоя с молярным соотношением молекул красителя и полимера 1:10 и 1:3 (рис. 2, кривая 1 и 2). Давление коллапса монослоя при 10 моль % красителя составляет 36 мН/м при удельной площади 10^5 \AA^2 на молекулу, определенной из изотермы при ее экстраполяции на нулевое значение. Для монослоя с содержанием молекул красителя в количестве 25 моль % (рис. 2, кривая 2) коллапс монослоя наблюдается при 38 мН/м, а предельная площадь равна 128 \AA^2 на молекулу. При дальнейшем увеличении числа молекул люминофора на поверхности субфазы коллапсирование монослоя происходит при меньших давлениях: $\pi = 30 \text{ мН/м}$ с $A = 125 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ и $\pi = 20 \text{ мН/м}$ с $A = 167 \text{ \AA}^2$ при соотношениях краситель:полимер 50:50 (рис. 2, кривая 3) и 75:25 (рис. 2, кривая 4) соответственно. Ход изотермы для соотношения 50:50 имеет более пологий ход по сравнению с изотермами соотношений 10:90 и 25:75. Наиболее пологой является изотерма соотношения 75:25.

Уменьшение давления коллапса, наличие отличных от других фазовых состояний монослоя при изменении соотношения компонентов смеси говорит о более эффективном размещении молекул красителя между пустотами, образованными неэффективно упакованными цепями полимера при увеличении молекул полимера. То есть увеличение плотности упаковки молекул красителей и полимера в смешанных монослоях можно объяснить размещением молекул красителя между неэффективно упакованными октадециловыми радикалами полимера или перегруппировкой гидрофильных частей полимера в результате сильного электростатического взаимодействия между анионными группами полимера и катионами красителя.

Измерения спектров и кинетики затухания длительной люминесценции ЛБ-пленок проводились на установке с регистрацией в режиме счета фотонов. Фотовозбуждение пленок осуществлялось в длинноволновой полосе поглощения излучением лазера АТС-350 с длиной волны генерации 532 нм. Измерения интенсивности свечения проводились через 1 мкс после окончания лазерного импульса.

Спектры поглощения и флуоресценции приведены на рисунке 3, а характеристики спектров приведены в таблице. Из рисунка видно, что спектр поглощения пленки с концентрацией красителя 10 моль % состоит из двух полос с максимумами на 526 нм и 489 нм. Увеличение концентрации приводит к росту оптической плотности в обеих полосах. Длины волн максимумов спектров практически не изменяются. Вместе с тем происходит изменение величины оптической плотности. С ростом концентрации поглощение пленки на длине волны 486 нм существенно возрастает по сравнению с поглощением на длине волны 526 нм. Полуширина спектров поглощения пленок почти в два раза больше, чем полуширина спектра этанольного раствора (табл.).

Наблюдаемое поведение спектров поглощения и флуоресценции свидетельствует о том, что в ЛБ-пленках красителя и полиамфолита наблюдается молекулярная агрегация. При этом полученные агрегаты обладают люминесцентной способностью, что хорошо видно из спектров пленок с концентрацией 50 и 75 моль %.

Спектры флуоресценции также красно сдвинуты и уширены по сравнению со спиртовыми растворами красителя. Наибольшую интенсивность свечения имеет пленка с концентрацией 10 моль %. Увеличение концентрации люминофора приводит к тушению свечения. Следует отметить, что спектры свечения пленок с концентрациями 50 и 75 моль % состоят из двух полос.

В процессах поглощения и испускания света органическими молекулами существенная роль принадлежит триплетным состояниям. Активное участие этих состояний в процессах внутри- и межмолекулярной деградации электронного возбуждения, их доминирующая роль во многих фотореакциях вызывают постоянный научный интерес к исследованию свойств триплетных состояний.

Спектр долгоживущего свечения пленок состоит из полосы замедленной флуоресценции (ЗФ) с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ нм}$ и полосы фосфоресценции (ФОС) с $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ нм}$. Спектральное рас-

пределение интенсивности полосы ЗФ полностью совпадало со спектром быстрой флуоресценции пленок. Понижение температуры от комнатной до $T = 90$ К приводило к росту интегральной интенсивности обеих полос.

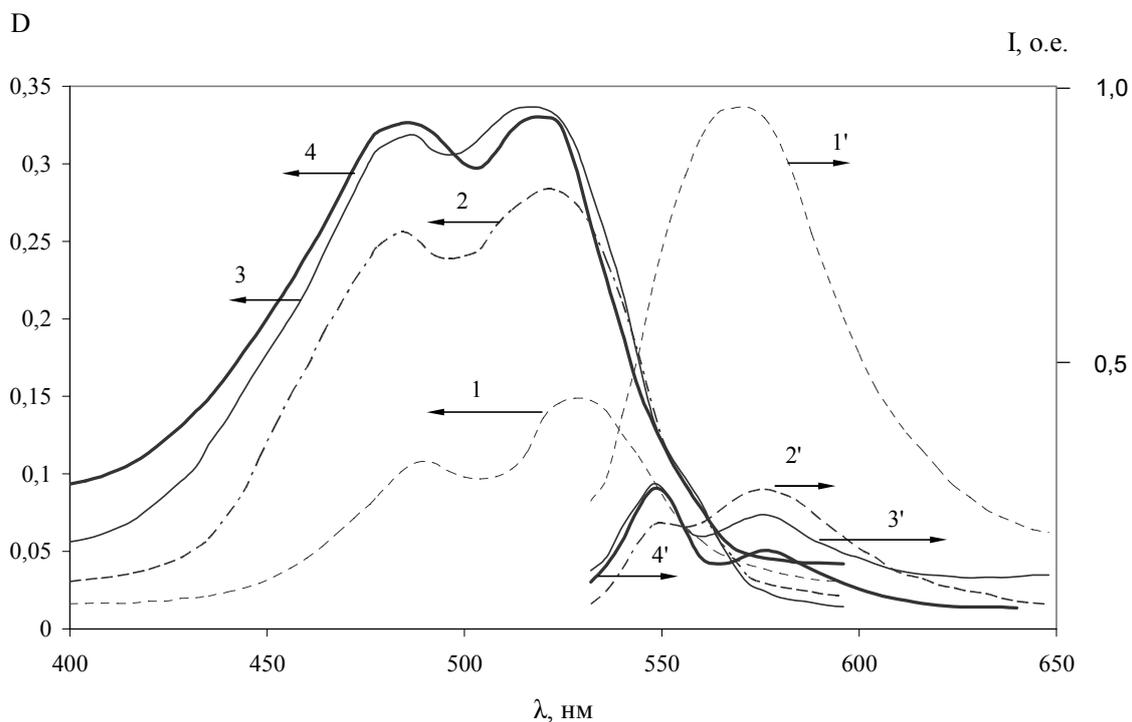


Рис. 3. Спектры поглощения (1–3) и флуоресценции (1'–4') смешанных ЛБ-пленок гептадецилового эфира бенгальской розы и полиамфолита при изменении концентрации красителя: 1 — 10 %; 2 — 25 %; 3 — 50 %; 4 — 75 %

Т а б л и ц а

Характеристики спектров поглощения и флуоресценции смешанных ЛБ-пленок гептадецилового эфира бенгальской розы и полиамфолита

Концентрация моль, %	$\lambda_{\max}^{\text{погл.}}$, нм.	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{\text{погл.}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{фл}}$, нм	$\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}^{\text{погл.}}$, нм	$\frac{I_{\max}^{\text{мон}}}{I_{\max}^{\text{димер}}}$
10	526 нм	74 нм	568 нм	59 нм	1,29
25	520 нм	90 нм	575 нм	65 нм	1,11
50	519 нм	96 нм	575 нм	55 нм	1,06
75	517 нм	104 нм	576 нм	45 нм	1,01

Измерения кинетики затухания длительной люминесценции показало, что время жизни ЗФ ($\tau = 1,2$ мс) в 2 раза меньше, чем время жизни ФОС ($\tau = 2,4$ мс) $T = 90$ К (рис. 4). Полная кинетика затухания ЗФ и ФОС ЛБ-пленок является неэкспоненциальной. Анализ кинетики затухания показал, что в начальные моменты времени после возбуждения ($t < 0,5$ мс) кривые затухания хорошо описываются степенной зависимостью вида $I_{\text{PH}} \sim t^{-n}$, а на дальних временах ($t > 0,5$ мс) наблюдается экспоненциальный распад. Увеличение числа молекул красителя в монослое приводит к уменьшению времени жизни триплетного состояния. В то же время показатель степенной функции, описывающей начальную стадию кинетики затухания, возрастает с увеличением концентрации красителя. Это свидетельствует о том, что в ЛБ-пленках бенгальской розы при низких температурах развивается процесс триплет-триплетной аннигиляции (ТТА).

Для изучения вопроса о влиянии температуры на аннигиляцию триплетных возбуждений сложных молекул красителей были приготовлены смешанные ЛБ-пленки люминофора и амфифильного полимера, концентрация красителя в ЛБ-пленке составляла 25 моль %. Выбор люминофора связан с тем, что его молекулы содержат тяжелые атомы, усиливающие интеркомбинационные переходы. По-

этому можно ожидать генерации большого числа триплетных экситонов в ЛБ-пленках бенгальской розы. Это может сказаться на усилении парной аннигиляции триплетов.

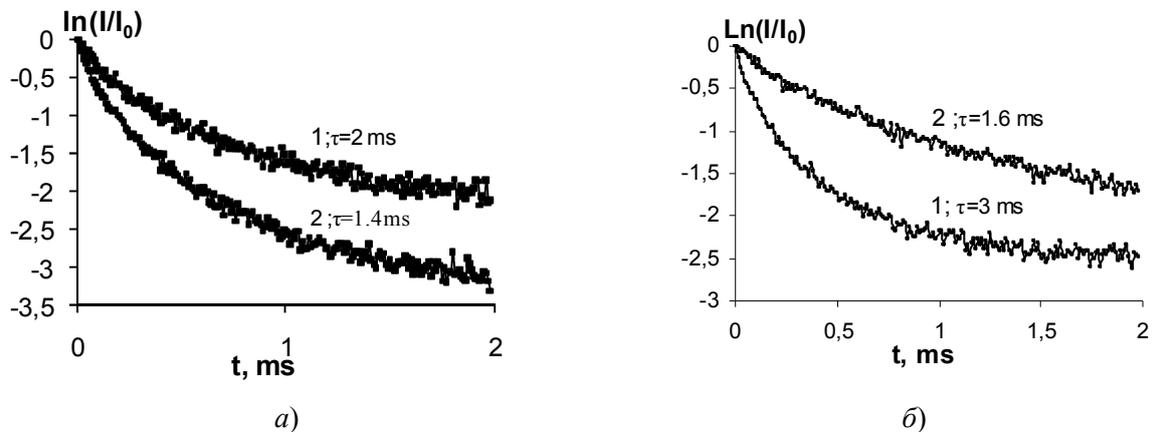


Рис. 4. Кинетики затухания фосфоресценции (1) и замедленной флуоресценции (2) ЛБ-пленок бенгальской розы при концентрациях красителя 25 моль % (а) и 50 моль % (б)

Температурная зависимость ЗФ свидетельствует о мономолекулярной и бимолекулярной природе наблюдаемого свечения. Причем вклад термоактивационной ЗФ является доминирующим.

Зависимость времени жизни ФОС от температуры (рис. 5, кривая 1) является экспоненциальной, тогда как у ЗФ «экспоненциальность» наблюдается в интервале температур от 90 до 150 К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому сокращению длительности ЗФ, что, видимо, связано с усилением миграции триплетных экситонов.

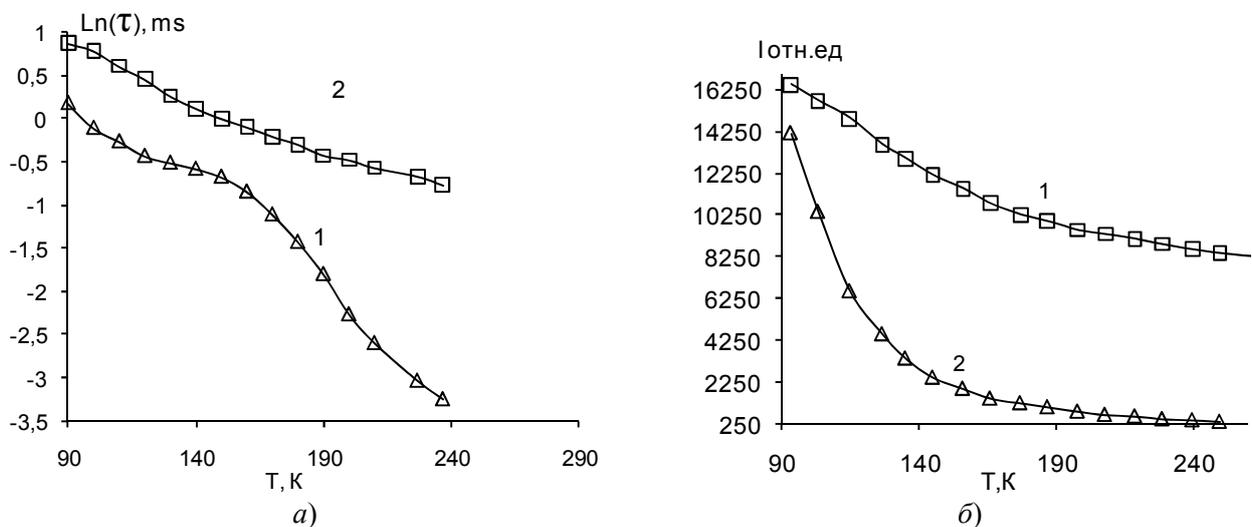


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности (а) и времени жизни (б) бенгальской розы в ЛБ-пленке: 1 — ЗФ; 2 — ФОС

В соответствии с этим наблюдаемое при низких температурах экспоненциальное затухание ЗФ на больших временах ($t > 0,5$ мс) с константой, равной константе скорости затухания фосфоресценции, свидетельствует о существовании процесса триплет-синглетной ИКК $T_1 \rightarrow S_1$. Начальная часть кинетики затухания ЗФ, описываемая степенной зависимостью, отражает наличие процесса ТТА в ЛБ-пленках. Аналогичный вид начальной части кинетики фосфоресценции свидетельствует о преимущественном вкладе ТТА в дезактивацию триплетных молекул эозина в начальные моменты времени после возбуждения. Возрастание показателя степени с увеличением концентрации красителя свидетельствует об усилении роли парной аннигиляции триплетов в гибели T_1 -состояний. Протеканию процесса $T_1 \rightarrow S_1$ при $T = 90$ К, видимо, способствует уменьшение энергии синглет-триплетного расщепления из-за неоднородного уширения S_1 и T_1 -уровней бенгальской розы в ЛБ-пленке. Изме-

ние температуры приводит к перераспределению вероятностей внутри- и межмолекулярных каналов дезактивации триплетных состояний.

Авторы выражают благодарность Е.В.Селиверстовой за помощь в получении ЛБ-пленок.

Список литературы

1. Герасимова Т.Н., Шелковников В.В. Органические красители для оптических дисков постоянной памяти // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — № 1. — С. 102–122.
2. Dhanabalan A., Dos Santos D.S., Mendonca C.R. et al. Optical Storage in Mixed Langmuir-Blodgett Films of Disperse Red-19 Isophorone Polyurethane and Cadmium Stearate // Langmuir. — 1999. — Vol. 15. — P. 4560–4564.
3. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S.E. Two-dimensional ferroelectric films // Nature. — 1998. — Vol. 391. — № 4. — P. 321–326.
4. Troitsky V.I., Berzina T.S., Dalcano L.E., Fontana M.P. An approach for fabrication of junctions with Langmuir-Blodgett films incorporated between molecular electrodes // Thin Solid Films. — 2002. — № 1–2. — P. 276–289.
5. Hirotaka S., Masaake I. Fabrication of field-effect transistor using charge-transfer-complex Langmuir-Blodgett films // J. Appl. Phys. B: Lasers and optics. — 2002. — № 4B. — P. 2727–2729.
6. Hirotaka S., Masaake I. Fabrication and characterization of ultra-thin film transistor using TMPD-Cn TCNQ Langmuir-Blodgett films // Thin solid films. — 2003. — Vol. 438. — № 439. — P. 326–329.
7. Ng S. C., Zhou X. C., Chen Z. K. et al. Quartz Crystal Microbalance Sensor Deposited with Langmuir-Blodgett Films of Functionalized Polythiophenes and Application to Heavy Metal Ions Analysis // Langmuir. — 1998. — Vol. 14. — № 7. — P. 1748–1752.
8. Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов // Успехи химии. — 1992. — Т. 61. — № 6. — С. 1114–1141.
9. Ishibashi K., Sato O., Baba R. et al. Characterization of the Chromophore Orientation of Rhodamine B Amphiphiles in Langmuir-Blodgett Monolayers // Journal of Colloid and Interface Science. — 2001. — Vol. 233. — P. 361–363.
10. Ибраев Н.Х., Сатыбалдина Д.Ж. и др. Спектрально-люминесцентные свойства и структура ленгмюровских пленок родаминовых красителей // Оптика и спектроскопия. — 1999. — Т. 86. — № 3. — С. 438–442.
11. Ibrayev N.Kh., Sатыбалдина Д.Ж., Zhunusbekov A.M. Migration of the Electronic Excitation Energy in Langmuir-Blodgett Films of Xanthene Dyes // International Journal of Modern Physics B. — 2001. — Vol. 15. — № 28–30. — P. 3948–3951.
12. Yeroshina S.A., Ibrayev N.Kh. et al. Spectroscopic properties of mixed Langmuir-Blodgett films of rhodamine dyes and poly(N,N-diallyl-N-octadecylamine-alt-maleic acid) // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — № 8. — P. 2109–2114.
13. Ерошина С.А., Ибраев Н.Х., Кудайбергенов С.Е., Чернова К.В. Получение и спектроскопические свойства нанокompозитных пленок Ленгмюра-Блоджетт родаминовых красителей // Докл. НАН РК. — 2006. — № 1. — С. 17–25.

УДК 535.37

Ж.К.Смагулов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК ОКСАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ленгмюр-Блоджетт әдісімен оксазин бояғыштарының жұқа қатты қабықшалары алынған. Қабыршақтардың спектралды және люминесцентті қасиеттері зерттелді. Жұтылу және флуоресценция жолақтары әр түрлі орталыққа сәйкес келетіні қабылданды.

Thin solid films of oxazine dyes were obtained by Langmuir-Blodgett method. Spectral and luminescence properties of films were studied. It is ascertained, that bands of absorption and fluorescence is belongs to different centers.

Оксазиновые красители являются производными гетероциклического соединения оксазина (дибензпроизводного — феноксазина). Атом кислорода гетероцикла повышает цвет оксазиновых красителей по сравнению с соответствующими хинониновыми. Структура оксазинового ядра отличается от ксантенового ядра атомом азота, расположенным в центральном паразположении относительно атома кислорода [1].

Спектры поглощения оксазинов находятся в зелено-желтой области спектра [2]. Спектры поглощения и флуоресценции близки к зеркально-симметричным, стоксов сдвиг составляет ~30 нм. Вторые полосы поглощения сдвинуты на 13000–15000 см⁻¹. Интеркомбинационная конверсия имеет малый выход. Выходы внутренней конверсии больше, а выходы флуоресценции меньше, чем у родоминов. Интерес к исследованию спектрально-люминесцентных свойств оксазиновых красителей прежде всего связан с их использованием в качестве активных сред в перестраиваемых лазерах на красителях. Спектры генерации оксазинов перекрывают диапазон 645–900 нм [3].

В молекулах оксазиновых красителей электронно-донорная диэтиламиногруппа присоединена посредством простой связи к жесткому ароматическому фрагменту. Это дает ей возможность вращаться относительно плоскости ароматической части молекулы. Деформация геометрии молекулы может привести к изменению дипольного момента, что отразится на спектральных и люминесцентных свойствах красителя. На эффективность изменения спектрально-люминесцентных свойств значительное влияние будет оказывать полярность среды.

В работах [4, 5] изучались спектральные и люминесцентные свойства амфифильного аналога нильского красного (оксазин 17). Было показано, что спектры поглощения твердых пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) можно рассматривать как суперпозицию спектров двух типов мономерных молекул с плоской и перпендикулярной ориентацией диэтиламиногруппы относительно плоскости хромофорной части. Положение полосы флуоресценции пленок характерно для случая полярной среды вокруг центра свечения. Аналогичные данные были получены в работе [6] от смешанных ЛБ-пленок молекул неамфифильного нильского красного и стеариновой кислоты. Наблюдаемую двойную полосу флуоресценции авторы связывают с существованием в монослое мономеров плоской и перпендикулярной конформаций. В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств тонких твердых пленок некоторых неамфифильных аналогов оксазина 17: 9-морфолино-6-хлорбензо[а]феноксазинон-5 (краситель I) и 9-диэтиламинобензо[а]тиазиноксазинон-5 (краситель II).

Красители были получены из Научного Центра «НИОПиК» Российской АН. Структурные формулы красителей приведены на рисунке 1.

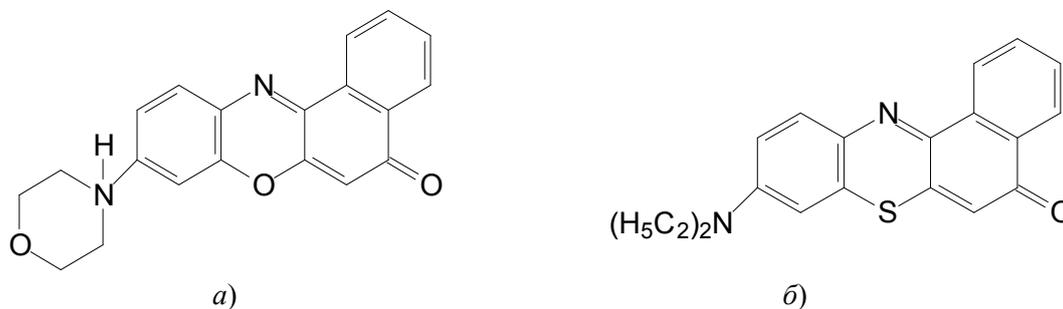


Рис. 1. Структурные формулы красителей 9-морфолино-6-хлорбензо[а]феноксазинон-5 (а) и 9-диэтиламинобензо[а]тиазиноксазинон-5 (б)

Мономолекулярные пленки красителей были сформированы на поверхности раздела воздух/вода на установке «Ванна Ленгмюра-Блоджетт». Были получены пленки чистого люминофора и двухкомпонентные монослои молекул красителя и стеариновой кислоты с концентрацией люминофора от 2 до 100 моль %. Перенос монослоев на кварцевые подложки осуществлялся вертикальным методом по Y-типу при скорости движения пластинки 0,02 мм/с и давлении переноса $\pi_{\text{пер}} = 25\text{--}27$ дин/см. Толщина пленок составляла 1 и 20 монослоев.

В работе в качестве субфазы использовалась бидистиллированная деионизованная вода с удельным сопротивлением $\rho = 15$ МОм·см. Чистота воды контролировалась с помощью величины поверхностного натяжения воды, которое при температуре 20 °С составляло 72,8 мН/м [7].

Монослои формировались на поверхности субфазы путем нанесения исследуемых веществ из раствора в хлороформе. Для испарения растворителя монослои выдерживались в течение 20 минут. Фазовые состояния монослоев исследовались с помощью измерения π -A изотерм. При этом поверхностное давление π определялось как разность между поверхностным натяжением чистой субфазы $\sigma_{\text{сф}}$ и поверхностным натяжением субфазы, покрытой монослоем σ :

$$\pi = (\sigma_{\text{сф}} - \sigma) \text{ [мН/м]}. \quad (1)$$

Площадь A , занимаемая отдельной молекулой, определялась как отношение площади зоны формирования монослоя (S_M) к числу молекул (n) в монослое:

$$A = S_M/n. \quad (2)$$

Коэффициент переноса (K_n) монослоя на подложку K_n определяется как отношение площади смещения барьера (S_{cm}) при переносе монослоя на подложку к площади части подложки (S_n), погружаемой в воду:

$$K_n = S_{cm}/S_n. \quad (3)$$

Скорость движения барьера при измерении изотермы сжатия и переносе монослоя на подложку составляла 1 мм/с. Скорость движения пластинки через монослой составляла 0,02 мм/с.

На рисунке 2 представлена π - A -изотерма для монослоя красителя I. В случае монослоя чистого красителя раствор люминофора в хлороформе (10^{-4} М) по каплям наносился на поверхность субфазы и медленно сжимался со скоростью 2×10^{-3} нм²/(моль \times с). Как видно из рисунка 2 (кривая 2), для красителя I на изотерме нет крутого участка, соответствующего твердоконденсированной фазе, а представлена растянутая жидкоконденсированная фаза. Такое поведение неожиданно, так как неамфильные молекулы обычно характеризуются низким давлением коллапса и формируют нестабильные пленки на поверхности вода/воздух [7]. Смеси красителя I и стеариновой кислоты образуют более конденсированные слои и характеризуются высоким значением давления коллапса (кривые 3, 4). Они хорошо переносятся на твердый субстрат с коэффициентом переноса $0,82 \pm 0,03$.

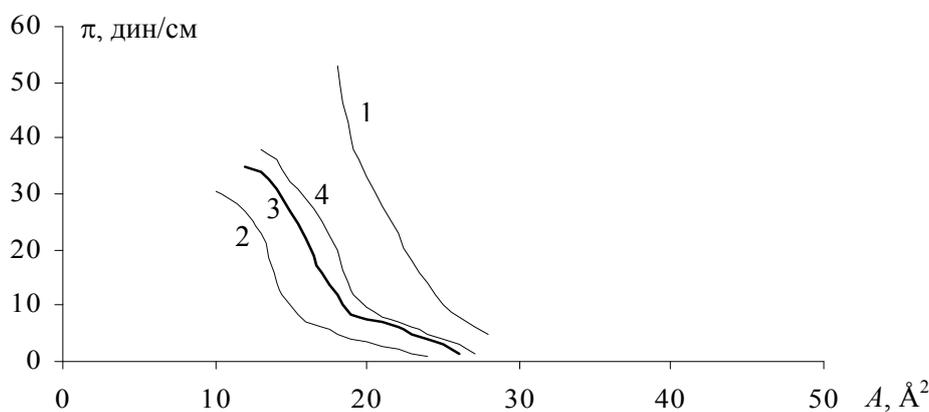


Рис. 2. π - A -изотермы монослоев стеариновой кислоты (1), красителя I (2) и смешанного монослоя красителя и стеариновой кислоты (3, 4); 3 — $C_{кр} = 75$ моль %; 4 — 50 моль %

Изотерма красителя II (рис. 3) показывает, что молекулы образуют более упорядоченные монослои и коллапс происходит при $\pi = 43$ дин/см. Структура монослоев красителя II схожа со структурой монослоев красителя I.

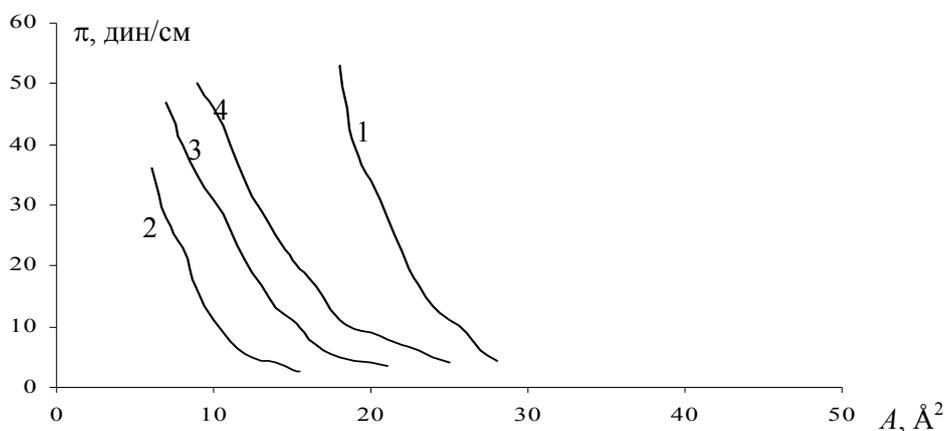


Рис. 3. π - A -изотермы монослоев стеариновой кислоты (1), красителя II (2) и смешанного монослоя красителя и стеариновой кислоты (3, 4); 3 — $C_{кр} = 75$ моль %; 4 — 50 моль %

Из вычислений приращения свободной энергии Гиббса (ΔG_E) может быть получена информация о смешиваемости компонентов смеси и их агрегации. Приращение свободной энергии Гиббса оценивается из π - A -изотерм согласно уравнению [7]:

$$\Delta G_E = N_a \int_0^\pi (A_{12} - N_1 A_1 - N_2 A_2) d\pi, \quad (4)$$

где N_a — число Авогадро; A_1 , A_2 и A_{12} — средние площади на одну молекулу в монослоях чистого красителя, чистой предельной кислоты и смешанной пленки, соответственно, при данном значении π ; N_1 и N_2 — мольные фракции красителя и стеариновой кислот, соответственно. Как для идеальной смеси, так и для абсолютно несмешивающихся компонентов член внутри скобок в интеграле равен нулю. Отклонение от нулевого значения означает несмешиваемость компонентов в смеси.

Т а б л и ц а

Приращение свободной энергии Гиббса в зависимости от мольной фракции красителя в смешанных монослоях красителя I и стеариновой кислоты на границе раздела вода–воздух при $\pi = 24$ дин/см

Стеариновая кислота _р , моль %	N_1	N_2	$A, \text{Å}^2$	$\Delta G_E, \text{Дж/моль}$
Краситель I				
100	1,00	0,00	15	0,00
50	0,50	0,50	22	0,045
25	0,25	0,75	28	0,1
0	0,00	1,00	23	0,00
Краситель II				
100	1,00	0,00	11	0,00
75	0,75	0,25	21	0,1
50	0,50	0,50	22	0,075
0	0,00	1,00	23	0,00

Как следует из таблицы, $\Delta G_E \neq 0$ для всех соотношений смеси молекул красителей I, II и стеариновой кислоты. Это указывает на несмешиваемость и фазовое разделение компонентов в смеси на кластеры или агрегаты.

Таким образом, проведенные измерения и анализ изотерм поверхностное давление–средняя площадь на молекулу (π - A -изотерм) позволили оценить состояние молекул в монослоях оксазинов и в смеси люминофора и стеариновой кислоты. Определены условия получения стабильных монослоев, вычислены приращения свободной энергии Гиббса. Наблюдение однородной, стабильной пленки и небольшая величина средней площади на одну молекулу свидетельствуют о возможной метастабильной структуре монослоя чистого оксазинового красителя. Подобные монослои вследствие своей большой жесткости плохо переносятся на подложку.

На рисунке 4 показаны спектры поглощения и флуоресценции ЛБ-пленок красителя I в смеси со стеариновой кислотой при концентрации 50 моль %. Спектр поглощения имеет интенсивный максимум на длине волны $\lambda = 490$ нм и небольшое плечо при $\lambda = 520$ нм.

При возбуждении в максимуме полосы поглощения ($\lambda_b = 490$ нм) наблюдалась двухполосная флуоресценция с максимумами на $\lambda_{\max} = 600$ нм и $\lambda_{\max} = 690$ нм. Интенсивность коротковолновой полосы значительно выше, чем длинноволновой. При возбуждении на длинноволновом крыле спектра поглощения ($\lambda_b = 520$ нм) коротковолновая полоса свечения исчезала, а интенсивность длинноволновой возрастала в несколько раз.

Полученные спектральные данные свидетельствуют о том, что в структуре смешанного монослоя красителя I и жирной кислоты находятся молекулы люминофора с различной пространственной геометрией. Вследствие этого наблюдаются две близко расположенные перекрывающиеся полосы поглощения. Спектр флуоресценции с $\lambda_{\max} = 600$ нм следует отнести к излучательному распаду возбужденных молекул, поглощающих свет в коротковолновой полосе. Длинноволновая малоинтенсивная возникает из-за того, что часть возбуждающего света на длине волны 490 нм поглощается молекулами с длинноволновой полосой абсорбции из-за перекрытия спектров. В случае прямого возбуждения данных центров ($\lambda_b = 570$ нм) наблюдается их интенсивное свечение. Качественное сравнение

полос флуоресценции показывает, что квантовый выход длинноволновой полосы значительно выше, чем коротковолновой.

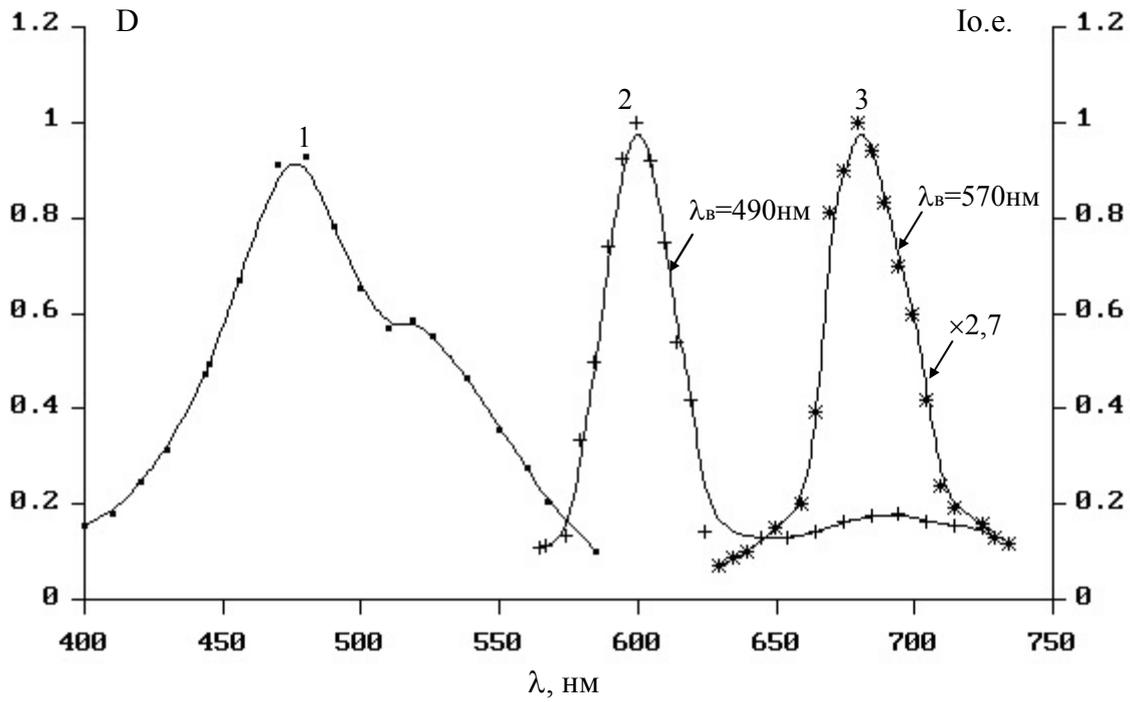


Рис. 4. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, 3) ЛБ-пленок красителя I. Для спектров флуоресценции длина волны возбуждения указана на рисунке

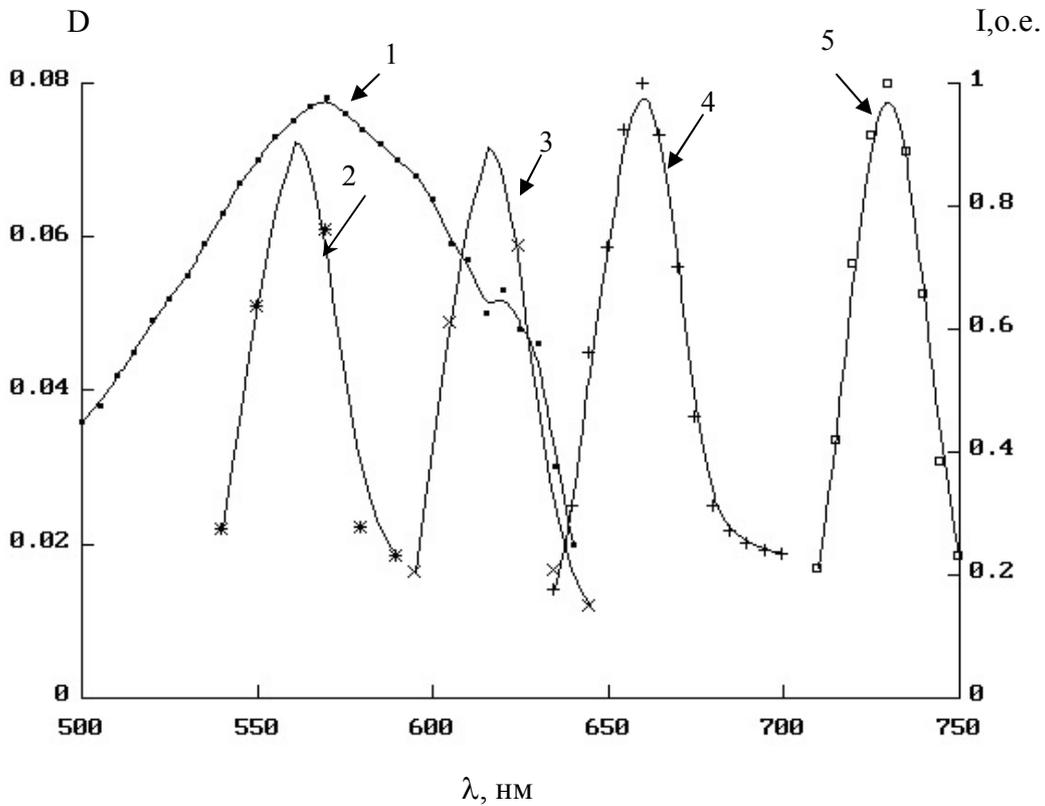


Рис. 5. Спектры поглощения (1), флуоресценции (4, 5) и возбуждения флуоресценции (2, 3) ЛБ-пленок красителя II: 4 — $\lambda_{\text{возб}}=560\text{ nm}$; 5 — $\lambda_{\text{возб}}=620\text{ nm}$; 2 — $\lambda_{\text{рег}}=660\text{ nm}$; 3 — $\lambda_{\text{рег}}=735\text{ nm}$

Аналогичная ситуация имеет место и для красителя II. На рисунке 5 приведены спектральные характеристики ЛБ-пленок красителя II. Спектр поглощения представляет собой широкую бесструктурную полосу с основным максимумом на длине волны $\lambda = 560$ нм и слабо выраженным максимумом на $\lambda = 620$ нм. При возбуждении в полосу поглощения на длине волны $\lambda = 560$ нм наблюдается полоса флуоресценции с максимумом на $\lambda = 660$ нм, а при возбуждении на $\lambda = 620$ нм — полоса свечения с $\lambda_{\text{max}} = 735$ нм. Спектры возбуждения (рис. 5, кривые 2, 3), зарегистрированные в максимумах полос излучения, показали две полосы с максимумами на 560 и 630 нм.

Таким образом, полученные данные показывают, что флуоресценция в ЛБ-пленках неамфифильных оксазинов наблюдается от двух различных центров. Для объяснения полученных результатов необходимо принять во внимание то, что в молекулярной структуре оксазинов небольшая диэтиламидная группа способна вращаться вокруг одинарной связи, соединяющей ее с жестким ароматическим хромофором. Те молекулы красителей, которые контактируют с водой, изменяют свою пространственную конфигурацию. Так как монослой стеариновой кислоты представляет собой жесткую компактную структуру, то молекулы красителя, встроенные в монослой стеариновой кислоты, переносятся на подложку с измененной конфигурацией и дают «красную» флуоресценцию. Часть молекул, которые находятся только в окружении молекул стеариновой кислоты и мало взаимодействуют с водой, сохраняют плоскую геометрию и ответственны за появление «синей» флуоресценции.

Можно также предположить, что появление «красной» флуоресценции связано с образованием агрегатов красителя. Однако, как было показано в [8], физические агрегаты оксазиновых красителей не обладают заметной флуоресцентной способностью.

Автор выражает благодарность Е.В.Селиверстовой за помощь в получении ЛБ-пленок.

Список литературы

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. — М.: Химия, 1971. — 447 с.
2. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
3. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. — СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. — 176 с.
4. Алексеева В.И., Ибраев Н.Х., Маринина Л.Е. и др. Строение и свойства ленгмюровских пленок амфифильного нильского красного // Журнал физической химии. — 2005. — Т. 79. — № 3 — С. 497–500.
5. Alekseeva V.I., Ibrayev N.Kh., Marinina L.E. et al. Spectral and Luminescent Properties of Nile Red Dye in Langmuir-Blodgett films // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2005. — Vol. 427. — P. 159[471]–166[478].
6. Dutta A.K., Kamada K., Ohta K. Langmuir-Blodgett films of nile red: a steady-state and time-resolved fluorescence study // Chem. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 258. — P. 369–375.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 161 с.
8. Ибраев Н.Х., Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Саввина Л.П. Влияние взаимодействия хромофоров на спектрально-люминесцентные свойства димеров оксазинового красителя // Журнал физической химии. — 2008. — Т. 82. — № 5. — С. 1–4.

К.Н.Болатбаев, К.А.Островной, Д.Ш.Абдрашитова
Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПЕНТАФТАЛЕВОЙ СМОЛЫ

Мақалада азотқұрамды беттік активті заттардың (БАЗ) бірнеше түрлерінің пентафтал шайыры мен титан диоксиді пигменті негізіндегі лакбояу композицияларындағы беттік белсенділігінің зерттеу нәтижелері ұсынылған.

The results of surface active substances (SAS) of several kinds of nitrogen contained sum in lacquer — paint compositions on the base of pentaphtale resin and pigment — titanium dioxide research are presented. Some laws of wetting and kinetic characteristic of adsorption of SAS on pigment surface are revealed.

Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) является перспективным направлением для интенсификации процессов дезагрегации и стабилизации тонкодисперсного состояния порошковых пигментов в лакокрасочных материалах [1].

Пигментированные лакокрасочные композиции, как любые наполненные полимерные материалы, являются типичными микрогетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз, что обуславливает их термодинамическую неустойчивость. В свежеприготовленных суспензиях ЛКМ развитие процессов агрегации и дезагрегации зависит от поверхностных свойств самих твердофазных компонентов, а также характера смачивающего действия и механизмов адсорбционного закрепления на их поверхности поверхностно-активных веществ. В ряду последних широкое применение нашли азотсодержащие поверхностно-активные вещества, различающиеся по молекулярно-массовому и функциональному составам.

В настоящей работе представлены результаты исследования поверхностной активности четырех разновидностей азотсодержащих ПАВ (АС-1, Телаз, ПЭПА и МКА) в лакокрасочной композиции на основе пентафталевого пленкообразующего и пигментов — диоксида титана и оксида цинка. К основным особенностям исследуемых ПАВ следует отнести различия в молекулярно-массовом составе. Две разновидности, соответственно АС и МКА (ТУ 655-РК 05606434–001–2000), представлены низкомолекулярными фракциями со средневзвешенными молекулярными массами (μ) 283–294 г/моль. Высокомолекулярные образцы Телаз (ТУ 2461–060–27991970–2000) и полиэтиленполиамин — ПЭПА (ТУ 2413–357–40203447–99) характеризуются значениями μ соответственно 2121 г/моль и 4950 г/моль. Комплекс физико-химических исследований базировался на определении поверхностных натяжений растворов ПАВ ($\sigma_{\text{жт}}$, кДж/м²), а также их смачивающего эффекта (по значениям $\cos\theta$) и адсорбции ($\Gamma_{\text{жт}}$, моль/м²) на поверхности компактных и порошковых образцов пигментов.

Смачивание поверхности компактных образцов природного минерала рутила и пленок оксида цинка, нанесенных предварительно на поверхность цинковой пластины методом химического оксидирования, устанавливали на основе измерения краевых углов смачивания (θ , град) по методике, изложенной в работе [2].

При исследовании адсорбции ПАВ использовали порошкообразные образцы диоксида титана рутильной формы (РО-2, ГОСТ 9808–84) и оксида цинка марки БЦО-М (ГОСТ 202–84) с удельными поверхностями 6100 см²/г и 5900 см²/г. В суспензиях объемом 10 мл с фиксированными содержаниями ПАВ 0,001 моль/дм³ варьировали массовые содержание пигмента (γ : 0÷2), температуру (T , К: 273÷313) и продолжительность агитации (τ , мин: 10÷60). Все опыты проводили в термостатируемой ячейке, снабженной перемешивающим устройством (импеллерная мешалка, гидродинамический режим в числах Рейнольдса $\sim 10^4$). По завершении опытов составляющие разделяли центрифугированием, и продукты подвергали химическому анализу. Количество проадсорбированного ПАВ ($\Gamma_{\text{уд}}$, моль/г пигмента) рассчитывали по данным спектрофотометрического анализа растворов (Specord UV VIS) по формуле:

$$\Gamma_{\text{уд}} = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m},$$

где C_0 — концентрация ПАВ в исходном растворе, г/дм³; C — концентрация ПАВ в растворе по завершении процесса адсорбции, г/дм³; V — объем раствора, дм³; m — масса пигмента, г.

Оценку совместного влияния концентрации ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}$, $0 \div 32$ г/дм³) и относительного содержания в растворах уайт-спирита (C_p , $0-100$ %), использовавшегося в качестве растворителя ПФ, осуществляли на основе многофакторных моделей, которые были получены после реализации план-матрицы шестифакторного эксперимента на пяти уровнях [3]. Вывод обобщенных зависимостей осуществляли на основе уравнения Протодьяконова–Тедера путем обобщения однопараметрических зависимостей. Для оценки адекватности моделей (для 95 %-ного уровня значимости) использовали коэффициенты корреляции и значимости, которые рассчитывали в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [3].

Основные результаты исследований по системно заключают следующие положения:

1. Система «ПАВ – пентафталевая смола – уайт-спирит»

По мере увеличения температуры растворов и содержания в них всех разновидностей исследуемых ПАВ наблюдается уменьшение поверхностного натяжения растворов. При этом на концентрационных зависимостях наблюдаются два участка: первый — прямолинейный, характеризующий отсутствие пространственных осложнений при адсорбционном закреплении ПАВ, а второй — стабилизированный, обусловленный насыщением поверхностного слоя молекулами адсорбата. Концентрационные пределы по содержанию АС, МКА, ПЭПА и Телаз, отвечающие области стабилизации значений $\sigma_{\text{жг}}$, составили соответственно 8, 8, 6 и 4 г/дм³; наибольшую депрессию поверхностного натяжения (на 24–30 % относительно базового варианта) отмечали в растворах высокомолекулярных ПАВ — ПЭПА и Телаз.

Многофакторные уравнения нелинейной множественной корреляции, отражающие вклад перечисленных факторов на показатели поверхностного натяжения растворов, имеют вид:

$$\sigma = \frac{(0,028 \cdot e^{-0,006 \cdot C_p}) \cdot (-0,0014 \cdot C_{\text{АС}}^{0,3} + 0,023) \cdot (0,28 \cdot e^{-0,009 \cdot T})}{0,022^2};$$

$$\sigma = \frac{(0,023 \cdot e^{-0,004 \cdot C_p}) \cdot (-0,0026 \cdot C_{\text{Телаз}}^{0,33} + 0,023) \cdot (0,22 \cdot e^{-0,008 \cdot T})}{0,019^2};$$

$$\sigma = \frac{(0,024 \cdot e^{-0,004 \cdot C_p}) \cdot (-0,004 \cdot C_{\text{ПЭПА}}^{0,15} + 0,023) \cdot (0,23 \cdot e^{-0,008 \cdot T})}{0,02^2};$$

$$\sigma = \frac{(0,023 \cdot e^{-0,003 \cdot C_p}) \cdot (-0,0016 \cdot C_{\text{МКА}}^{0,36} + 0,023) \cdot (0,20 \cdot e^{-0,008 \cdot T})}{0,02^2}.$$

Показатели адсорбции ПАВ на границе раздела «раствор-воздух» рассчитывали на основе уравнения Гиббса ($\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_{\text{ПАВ}}}$), используя продифференцированные по концентрации ПАВ зависимости.

При сопоставимых концентрациях поверхностно-активных веществ наибольшие значения в показателях адсорбции ($\Gamma_{\text{жг}} = 9,26 \cdot 10^{-7}$ моль/м²) были достигнуты в присутствии высокомолекулярного образца Телаз, что в 2,5–3,0 раза больше чем в системах с низкомолекулярными разновидностями. Наименьшими показателями адсорбции характеризуется ПАВ МКА; при содержании этой разновидности в растворах на уровне 0,01 моль/дм³ значения $\Gamma_{\text{жг}}$ составили $4 \cdot 10^{-7}$ моль/м².

Рассчитанные значения площадей, приходящихся на адсорбционно-активную функциональную группу ПАВ, свидетельствуют о том, что закрепление молекул в адсорбционном слое осуществляется аминогруппами. При увеличении температуры и относительного содержания растворителя отмечали увеличение площади поперечного сечения, приходящейся на одну молекулу ПАВ в поверхностном слое, что вызывалось интенсификацией их колебательной составляющей (эффект «разрыхления»). Последнее отмечали ранее и при исследовании адсорбции ряда других органических аминопроводных на твердофазных объектах [4].

В целом установленные закономерности адсорбции исследуемых ПАВ указывают на мономолекулярный механизм их закрепления, в ряду которых наибольшей поверхностной активностью характеризовались высокомолекулярные образцы Телаз и ПЭПА.

2. Система «раствор ПАВ – диоксид титана»

Для рассматриваемой номенклатуры азотсодержащих ПАВ установлена обратная взаимосвязь между показателями их депрессирующего (в отношении поверхностного натяжения растворов) и смачивающего (в отношении пигмента) действий.

Так, смачивание поверхности TiO_2 , судя по изменению краевых углов ($\cos\theta$), улучшалось по мере увеличения в растворах концентрации всех исследуемых ПАВ, однако при сопоставимых их содержаниях большим смачивающим действием характеризовались две низкомолекулярные разновидности — АС и МКА. Смачивающий эффект ПАВ усиливался при уменьшении в растворах содержания пентафталевой смолы; при увеличении концентрации растворителя от 10 до 50 % значения $\cos\theta$ увеличились не менее чем в 2 раза.

Результирующий вклад концентрации ПАВ и растворителя в изменение краевых углов смачивания поверхности диоксида титана обобщают следующие зависимости:

$$\cos\theta = \frac{(0,006Cp + 0,04) \cdot (0,01C_{AC}^{0,77} + 0,27)}{0,33};$$

$$\cos\theta = \frac{(-1,99 / Cp^{0,5} + 0,41) \cdot (0,31 \cdot e^{0,006 \cdot C_{\text{Телаз}}})}{0,35};$$

$$\cos\theta = \frac{(-8 \cdot 10^{-5} Cp^2 + 0,008Cp + 0,17) \cdot (0,28 \cdot e^{0,004 \cdot C_{\text{ПЭПА}}})}{0,29};$$

$$\cos\theta = \frac{(-5 \cdot 10^{-5} Cp^2 + 0,007Cp + 0,23) \cdot (0,31 \cdot e^{0,01 \cdot C_{\text{МКА}}})}{0,36}.$$

Показатели работ адгезии (Wa) и коэффициентов растекания (f), рассчитанные при различных концентрациях поверхностно-активных веществ, показали, что по улучшению растекающей способности на поверхности TiO_2 их растворы образуют ряд: МКА > АС > Телаз \approx ПЭПА. В сопоставлении с растворами, не содержащими ПАВ, значения f увеличились в присутствии МКА в 1,8 раза, АС — в 1,5 раза, Телаз и ПЭПА — в 1,3 раза. Увеличение коэффициентов растекания растворов ПАВ коррелирует с уменьшением адгезионной прочности между частицами пигмента.

Кинетические закономерности адсорбции исследуемой номенклатуры ПАВ из растворов на порошковом диоксиде титана (рутильной формы) отражают зависимости, представленные на рисунке 1а.

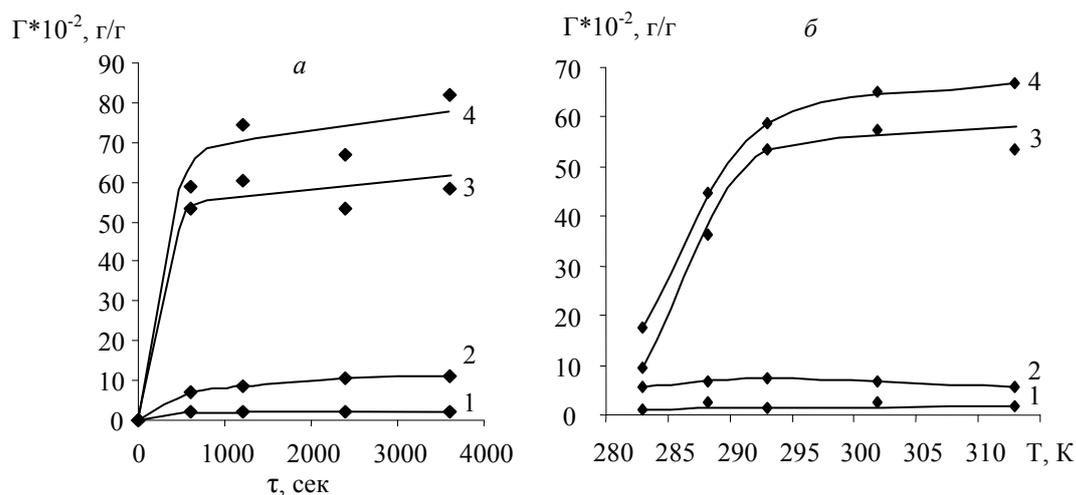


Рис. 1. Влияние продолжительности агитации суспензий (а) и температуры (б) на показатели адсорбции поверхностно-активных веществ: 1 — АС; 2 — МКА; 3 — Телаз; 4 — ПЭПА; а — $T = 293 \text{ K}$; б — $\tau = 600 \text{ c}$

Время, необходимое для стабилизации показателей адсорбции ПАВ, практически не зависит от температуры и составляет ориентировочно 10 минут.

Исследуемые образцы ПАВ в порядке уменьшения степени адсорбции, судя по значениям предельной адсорбции (на графике стабилизированный участок по Γ), образуют ряд: ПЭПА > Телаз > МКА > АС. Показатели адсорбции низкомолекулярных разновидностей ПАВ (АС и МКА) оставались практически неизменными в исследуемом интервале температур 283–313 К, что согласуется с незначительными величинами энергии активации процесса (19,3 кДж/моль). Степень адсорбции высокомолекулярных образцов (ПЭПА и Телаз) при увеличении температуры от 283 до 293 К возросла не менее чем в 3 раза (рис. 1б) и в дальнейшем стабилизировалась на уровне 50–60 г/г. При низких температурах (меньше 293 К), судя по значениям энергии активации (72–73 кДж/моль), закрепление этих ПАВ на пигментах лимитируется процессами хемадсорбции. Свыше 293 К значения энергии активации при адсорбции высокомолекулярных образцов оказались существенно меньше (6,1 и 26,9 кДж/моль соответственно для ПЭПА и Телаз) и сопоставимы с характеристиками низкомолекулярных ПАВ.

3. Система «раствор ПАВ – оксид цинка»

Существенным фактором, определяющим смачивающую способность растворов, в том числе и в отсутствие ПАВ, является степень их разведения уайт-спиритом (рис. 2).

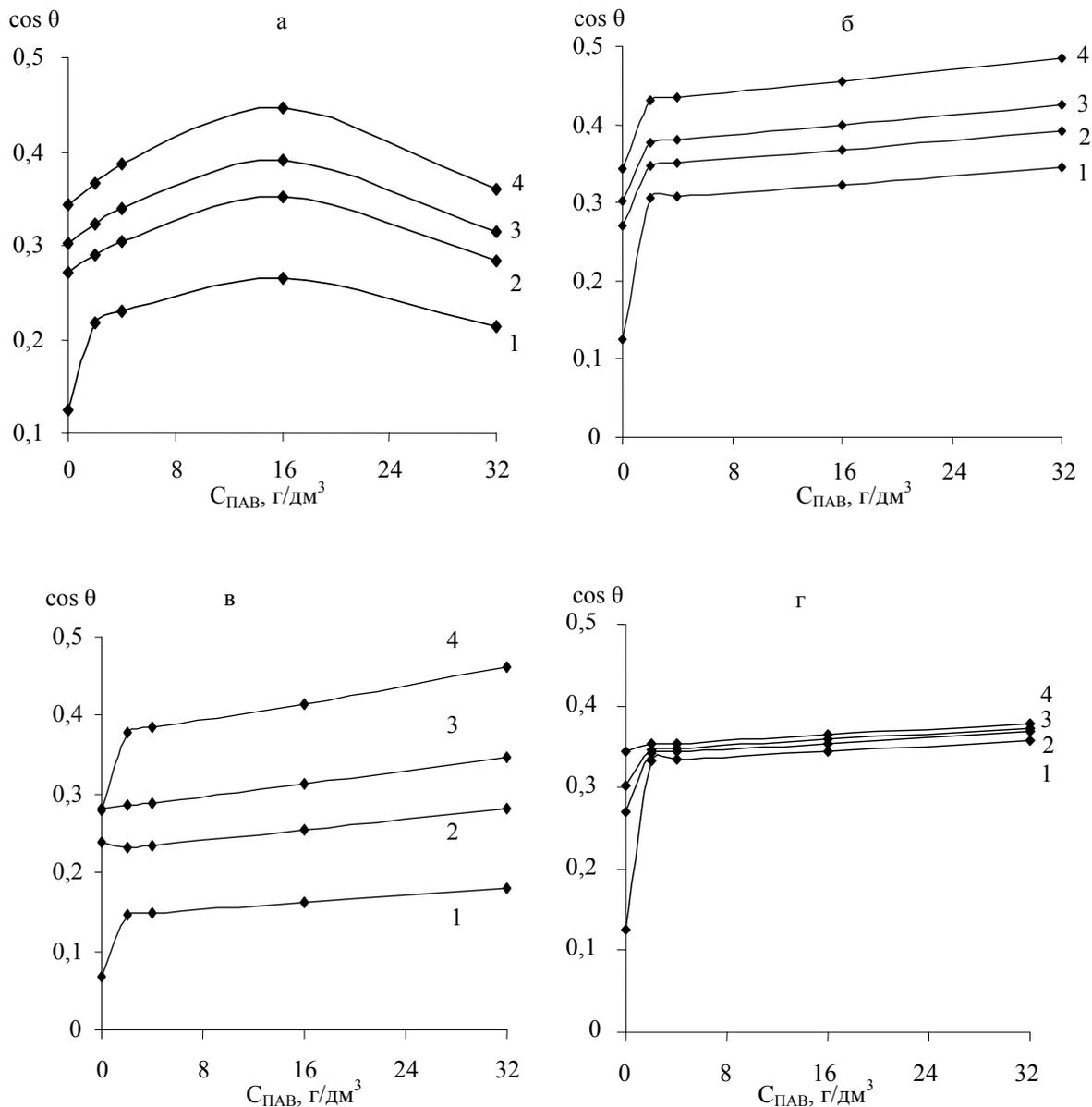


Рис. 2. Влияние природы и концентрации ПАВ на показатели смачивания поверхности оксида цинка: ПАВ: а — АС; б — ТЕЛАЗ; в — ПЭПА; г — МКА; Ср, %: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 100

Так, увеличение в растворах содержания пентафталевой смолы до 90 %, в сравнении с индивидуальным растворителем, ухудшило показатели смачивания в отсутствие ПАВ не менее чем на 30 % (значения $\cos\theta$ уменьшились от 0,30–0,32 до 0,11). В присутствии всех исследуемых разновидностей ПАВ, исключая ПЭПА, смачивающий эффект растворов ПФ равностепенно усиливается. Минимальные концентрации АС, МКА и ТЕЛАЗ в растворах, соответствующие стабилизации (после увеличения) значений краевых углов, составляют 2 г/дм³. При этом по мере увеличения в растворах смолы эффективность этих трех разновидностей ПАВ заметно возрастает. Для растворов ПФ с $C_p = 10\text{--}80\%$ и $C_{\text{ПАВ}} \geq 2$ г/дм³, в сравнении с базовой системой (не содержащей ПАВ), значения $\cos\theta$ увеличились в присутствии АС в 1,8–2,0 раза, а МКА и Телаз — в 3,0–3,2 раза. Что же касается ПЭПА, то увеличение его содержания в растворах пентафталевой смолы практически не влияет на показатели смачивания. Однако в сравнении с индивидуальным растворителем для растворов этого ПАВ с концентрациями свыше 2 г/дм³, в составе которого отсутствует смола, значения $\cos\theta$ увеличились не менее чем в 1,5 раза.

Результирующий вклад концентраций растворителя (C_p) и исследуемых ПАВ в изменение краевых углов смачивания поверхности оксида цинка обобщают следующие зависимости:

$$\cos\theta = \frac{(0,059 \cdot \ln C_p + 0,06) \cdot (-0,0003C_{AC}^2 + 0,01C_{AC} + 0,28)}{0,271};$$

$$\cos\theta = \frac{(0,02 \cdot C_p^{0,5} + 0,27) \cdot (0,3 \cdot e^{0,004 \cdot C_{\text{Телаз}}})}{0,33};$$

$$\cos\theta = \frac{(0,15 \cdot \ln C_p - 0,21) \cdot (0,3 \cdot e^{0,006 \cdot C_{\text{ПЭПА}}})}{0,32};$$

$$\cos\theta = \frac{(0,009 \cdot \ln C_p + 0,32) \cdot (0,34 \cdot e^{0,002 \cdot C_{\text{МКА}}})}{0,35}.$$

Из анализа рассчитанных коэффициентов растекания пленок на поверхности оксида цинка следует, что исследуемые ПАВ по убыванию f образуют ряд: МКА > Телаз > ПЭПА \approx АС. Значения коэффициентов растекания для растворов МКА и Телаз в 1,3–1,5 раза больше, чем это отмечали для растворов с двумя последними разновидностями ПАВ, представленных в ряду изменения f . Для растворов исследуемых ПАВ установлена обратно-пропорциональная взаимосвязь между коэффициентами растекания и прочностью адгезионного закрепления их пленок на подложке оксида цинка.

Адсорбция ПАВ на порошковом оксиде цинка. Закономерности адсорбции ПАВ на оксиде цинка отражают зависимости, представленные на рисунке 3. Исследуемые образцы ПАВ в порядке уменьшения степени адсорбции, судя по значениям предельной адсорбции (стабилизированный участок по Γ на рисунке 3а), образуют ряд. Время, необходимое для стабилизации показателей адсорбции ПАВ, практически не зависит от температуры и составляет ориентировочно 10 минут. Исследуемые образцы ПАВ в порядке уменьшения степени адсорбции, судя по значениям предельной адсорбции (на графике стабилизированный участок по Γ), образуют ряд: ПЭПА > Телаз > МКА > АС.

Анализ кинетических зависимостей адсорбции исследуемой номенклатуры ПАВ (рис. 3б) показал, что период, требуемый для выхода кинетических зависимостей на участки стабилизации Γ , не превышает 12–15 минут. При низких температурах (285 К) наибольшей скоростью адсорбции характеризуются образцы МКА и ТЕЛАЗ. При дальнейшем увеличении температуры интенсифицируются адсорбционные процессы с участием всех ПАВ, и в большей степени с ПЭПА и ТЕЛАЗ. Судя по значениям энергии активации, которые при адсорбции всех образцов ПАВ составили свыше 20 кДж/моль, закрепление их молекул на поверхности оксида цинка лимитируется химическими процессами. При этом с увеличением температуры в наибольшей степени активизируются процессы с участием ПЭПА (56,7 кДж/моль) и ТЕЛАЗ (88 кДж/моль). Для двух последних ПАВ при температурах свыше 295 К наблюдается переход скоростьконтролирующей стадии от кинетической к диффузионной.

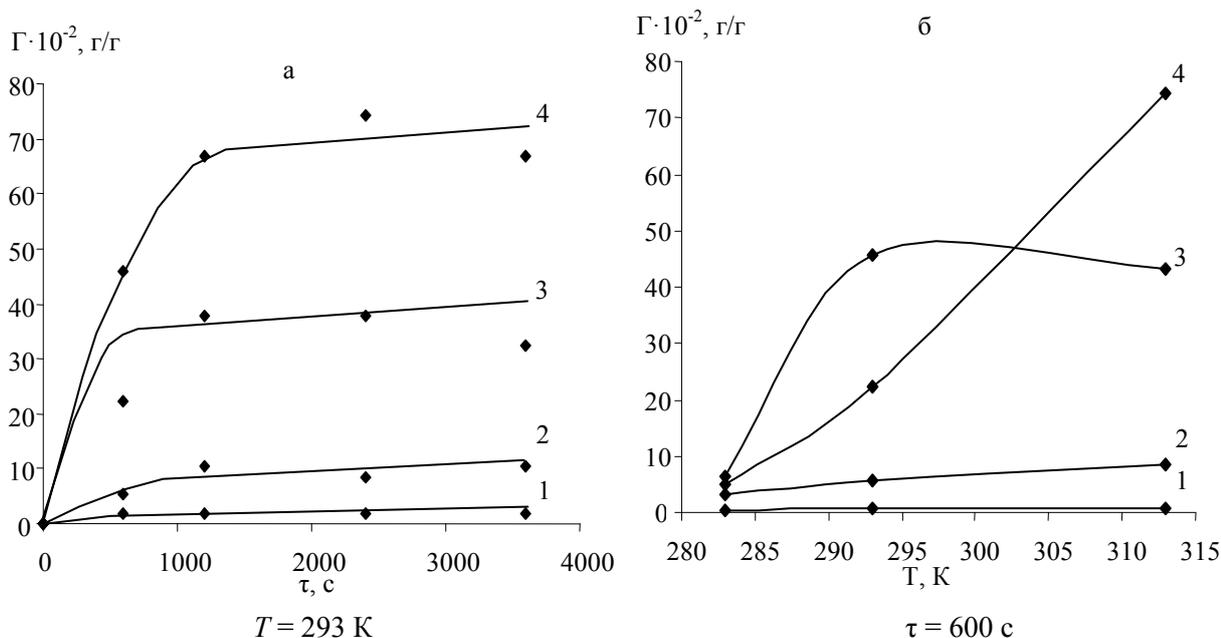


Рис. 3. Влияние продолжительности агитации суспензий (а) и температуры (б) на показатели адсорбции поверхностно-активных веществ (обозначения те же, что и на рис. 1)

По результатам исследования поверхностно-активных свойств четырех разновидностей азотсодержащих ПАВ в лакокрасочных композициях на основе пентафталевой смолы и пигментов — диоксида титана и оксида цинка можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением молекулярных масс ПАВ усиливаются их депрессирующее влияние на показатели поверхностного натяжения растворов и способность к адсорбционному закреплению на границах раздела «раствор–воздух».

2. Показатели смачивания поверхности пигментов растворами ПАВ зависят от молекулярных масс исследуемых образцов. По мере увеличения молекулярных масс ПАВ их смачивающая активность в отношении оксида цинка и диоксида титана уменьшается.

3. Установлено существенное влияние на показатели смачивания растворами ПАВ степени разведения растворов пентафталевой смолы растворителем (уайт-спиритом). В присутствии ПФ высокомолекулярный образец ПЭПА, в отличие от других ПАВ, не проявляет смачивающей активности в отношении оксида цинка.

4. Между показателями адсорбции ПАВ на поверхности оксида цинка и смачивающей активностью их растворов существует прямо пропорциональная связь. При пониженных температурах (меньше 300 К) адсорбция всех исследуемых образцов ПАВ на поверхности обоих пигментов контролируется процессами химического взаимодействия. Дальнейшее увеличение температуры приводит к изменению скоростьконтролирующей стадии (от кинетической к диффузионной) адсорбционного закрепления высокомолекулярных аминов.

Список литературы

1. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. — Петропавловск, 2005. — 184 с.
2. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. — Алма-Ата, 1981. — 161 с.
3. Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. — М.: ООО «Новое знание», 2005. — 799 с.
4. Дюрягина А.Н., Тюканько В.Ю., Островной К.А. Применение аминов для дезагрегации алюминиевой пудры в кремний-органических лакокрасочных материалах // Современные проблемы науки о полимерах: Материалы четвертой междунар. конф. — СПб., 2008. — С. 63–65.

А.Х.Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ

Алғаш рет желатин қатысындағы гумин және нитрогумин қышқылдарының полимерлі комплекстері алынды. Бастапқы қоспа құрамынан алынған комплекстердің қышқыл-негіздік және сорбциялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Гуматты комплекстермен салыстырмалы түрде суды металл иондарынан тазартудың сорбциялық процестерінде нитрогуматты комплекстердің әсерінің жоғары екендігі анықталды.

For the first time polymeric complexes of gumic and nitrogumic acids with jelatine were obtained. Influence of structure of an initial mix on the acid-alkaline and sorptional properties of the obtained complexes was investigated and increase of these properties under the influence of gelatinous gel was noted. The big efficiency nitrogumic complexes in sorptional processes of water treating from ions of metals in comparison with gumic was shown.

В последнее время широкое развитие получили исследования по применению гуминовых соединений — природных катионнообменников для очистки питьевой и производственных вод и стоков, для детоксикации и рекультивации загрязненных тяжелыми металлами и органическими соединениями почв. Важное значение при этом приобрели вопросы повышения их сорбционных, технологических и ряда эксплуатационных характеристик.

Предложено много эффективных способов повышения сорбционных характеристик гуминовых соединений. Среди них наиболее изученной является химическая модификация, при которой состав гуминовых соединений обогащается функциональными группами, неорганическими соединениями, синтетическими полимерами.

Широкие перспективы для направленной модификации гуминовых кислот представляют интерполимерные комплексы их с природными и синтетическими полимерами, стабилизированные системой межмолекулярных сил. Метод их получения относится к наиболее экономичным и технологичным способам модификации гуминовых соединений. Полимер-полимерные комплексы представляют собой новый класс композиционных материалов, которые могут проявлять более высокие сорбционную способность, гидролитическую устойчивость, прочность в сравнении с исходными составляющими компонентами.

В литературе имеются немногочисленные сведения по созданию таких комплексов и композиций на основе гуминовых кислот [1–11]. Так, известны работы по использованию гуминокрахмальных комплексов для шлихтования хлопчатобумажной пряжи [3–5]. Практический интерес представляют полимерные комплексы модифицированного желатина с кислородсодержащим полимером для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических веществ [6–7].

В настоящей работе получены и исследованы кислотные и сорбционные свойства полимерных комплексов гуминовых кислот с желатином, взятых в различных соотношениях. Сорбция поликомплексов изучена по отношению к ионам никеля, меди и свинца.

Эффективность использования гуминовых кислот в качестве химических и структурных модификаторов природных и синтетических полимеров обусловлена особенностями их молекулярного строения, способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям.

Для работы использованы гуминовые и нитрогуминовые кислоты. Гумат натрия получен из окисленных углей Шубаркольского месторождения (Казахстан) извлечением водным раствором гидроксида натрия. Нитрогуминовая кислота (НГК) получена путем нитрования окисленных углей азотной кислотой и содержит в ароматическом ядре нитрогруппу. Содержание суммы фенольных и карбоксильных групп в гумате и нитрогуминовой кислоте составляло 5,0 и 5,5 мг-экв/г, карбоксильных групп — 3,7 и 3,5 мг-экв/г, зольность — 12 и 13 %, влажность препарата — 10 и 12 % соответственно; содержание нитрогрупп в НГК — 2,2 мг-экв/г.

Желатиновый гель является подходящей средой для комплексообразования. Кроме того, он дешев, доступен, водорастворим, имеет высокую гелеобразующую способность, достаточно высокую молекулярную массу. Наличие пептидных связей, кислотных и основных групп обуславливает способность желатина к образованию донорно-акцепторных комплексов с гуминовыми кислотами.

В работе использован пищевой желатин с влажностью препарата 15 %, зольностью 12 %, молекулярной массой 70000 и рН 7,0. Содержание карбоксильных групп составляло 0,6–0,7 мг-экв/г, аминных групп — 0,4–0,5 мг-экв/г, температура плавления 32,5 °С, предельное напряжение сдвига 236 кПа [10].

Желатин представляет собой полидисперсную смесь полипептидов и является типичным полиамфолитом. Изоэлектрическая точка щелочного желатина находится в интервале рН от 4,8 до 5,1. Желатин при любых значениях рН представляет собой смесь структур, различающихся зарядом [8, 9]. Полипептидные цепи желатина соединены между собой ограниченным числом поперечных связей и содержат множество ячеек, в которые могут проникать молекулы самых разных соединений. На основе желатина можно получить матричные системы с практически однородным распределением иммобилизованного вещества, причем его молекулы остаются стерически доступными. Этим создаются благоприятные условия для протекания различных химических процессов с участием иммобилизованного реагента [8, 9]. Желатиновый гель играет роль среды и индифферентен ко всем участникам реакций комплексообразования.

Проведенными нами исследованиями показано, что при смешении водных растворов гумата и желатина различного состава образуются гомогенные, не расслаивающиеся со временем смеси. Устойчивость их к расслаиванию обусловлена действием межмолекулярных сил и образованием водородных связей между исходными макромолекулами. Расслаивание наблюдается только при содержании гумата натрия в исходной смеси свыше 50 % (объем.). Из водных смесей гумата с желатином различного состава отлиты прозрачные пленки. Прочность пленок возрастает с повышением в смеси содержания желатина.

Введение гумата или нитрогумата в желатин приводит к изменению реологических характеристик желатина. Гумат с желатином образует менее прочные структуры, чем желатин [10–11]. С повышением в смеси концентрации гумата увеличивается время структурирования, снижаются температура плавления и предельное напряжение сдвига. Все эти показатели зависят также от рН смесей. Наибольшие изменения гидродинамических и реологических характеристик происходят в изоэлектрической точке (рН ~ 5).

Влияние содержания гумата натрия в смеси, концентрации смеси и рН на время структурирования определяли для трех объемных соотношений желатина и гумата натрия. Результаты исследований реологических характеристик приведены в таблицах 1–2.

Таблица 1

Зависимость времени структурирования 7–10 %-ных смешанных систем желатина и гумата натрия от состава и рН, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Соотношение желатина и гумата натрия, %	Время структурирования, τ , мин при рН:		
	3	5	9
5 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	25	15	18
85:15	28	18	21
75:25	30	20	22
50:50	35	25	28
7 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	37	24	29
85:15	40	27	32
75:25	43	29	34
50:50	47	33	38
10 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	38	25	30
85:15	41	28	33
75:25	43	30	35
50:50	48	35	40

Зависимость температуры плавления смешанных студней желатина и гумата натрия от состава при различных рН

Соотношение желатина и гумата натрия, %	Температура плавления, t , °С при рН:		
	3	5	9
5 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	30,0	34,5	32,5
85:15	28,2	32,7	31,1
75:25	27,0	31,6	30,0
50:50	24,1	28,8	27,5
7 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	31,5	35,6	33,6
85:15	29,5	33,8	32,0
75:25	28,3	32,7	31,2
50:50	25,2	29,5	28,7
10 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	34,3	37,3	35,3
85:15	32,1	35,6	33,7
75:25	30,7	34,4	32,9
50:50	26,7	31,6	30,4

Как видно из таблиц 1, 2, введение гумата натрия в раствор желатина приводит к увеличению времени структурирования смеси. Это объясняется тем, что гумат натрия изменяет свойства водных растворов желатина путем модифицирования свойств растворителя, а также необходимостью дополнительного времени на разрыв связи желатин – растворитель и возникновения новых связей желатин – гумат натрия – растворитель. Безусловное значение имеет рН среды: наименьшее время структурирования системы наблюдалось в изоэлектрическом состоянии желатина.

Процесс структурообразования идёт тем быстрее, чем выше концентрация смеси (для 5, 7 и 10 %). Наименьшее время структурирования наблюдалось при содержании гумата натрия в смеси, равном 50 % (увеличение содержания гумата натрия в смеси приводит к росту времени структурирования).

Результаты исследования показывают, что увеличение содержания гумата натрия в смеси от 5 до 50 % приводит к понижению температуры плавления в среднем на 12–20 %. Прочность систем за счет увеличения содержания гумата натрия уменьшается.

Наибольшую температуру плавления имеют студни при рН среды, соответствующей изоэлектрическому состоянию желатина. При смещении рН в кислую или щелочную области прочность структуры уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение температуры плавления.

Полученные данные не противоречат результатам по температурам плавления и подтверждают ранее сделанные выводы по влиянию рН системы, состава компонентов на прочность образованной трехмерной сетки.

Определение гидродинамических параметров смешанных растворов желатина с гуматом проводили вискозиметрическим методом с помощью вискозиметра ВПЖ-4 с капилляром 0,37 мм, с помещением в термостатируемую ячейку при $T = 20$ °С для рН растворов 3, 5 и 9.

Изучена кинетика вязкости 0,5 %-ных растворов и изменение формы макромолекул в системе желатин – гумат натрия – вода в зависимости от состава и рН (табл. 3). Точность определения вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Изучение изменения относительной вязкости во времени позволяет выявить наличие явлений ассоциаций и структурирования в разбавленных смешанных системах. При изменении рН раствора происходит конформационный переход молекул желатина, сопровождающийся изменением формы и гидродинамических свойств макромолекул. Полученные результаты по кинетике изменения относительной вязкости 0,5 %-ных разбавленных растворов желатина и гумата натрия в зависимости от рН и состава представлены в таблице 3.

Отмечено, что вязкость разбавленных смешанных водных растворов систем желатина с гуматом натрия со временем увеличивается, что объясняется высокомолекулярной природой компонентов. Наименьшую вязкость имеют растворы при рН среды, соответствующей изоэлектрическому состоянию желатина. При смещении рН в кислую или щелочную области вязкость увеличивается.

Отмечено также, что добавление в систему гумата натрия приводит к уменьшению вязкости растворов на (7–12)%, что обусловлено взаимодействием карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп гумата натрия с функциональными группами желатина, препятствует образованию им свернутых конформаций.

Показано, что между этими величинами наблюдается линейная зависимость, означающая, что желатин и гумат натрия образуют однородные структурирующиеся системы в любых объемных соотношениях. На основании предварительных опытов были найдены начальная концентрация смешиваемых растворов, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 5 %, и временной интервал нарастания прочности, равный 4 суткам.

Таблица 3

Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ных смешанных водных растворов желатина и гумата натрия в зависимости от состава при различных рН

Желатин : гумат натрия,			$\eta_{\text{отн}}$, в течение времени, τ , час:				
Вес. %	мол. %	мол. части	0	24	48	72	96
рН — 5,1, 20 °С							
100:0	1:0		1,24	1,34	1,40	1,46	1,54
85:15	94: 6	1: 0,07	1,20	1,30	1,36	1,42	1,49
75:25	89:11	1: 0,12	1,18	1,29	1,34	1,40	1,48
50:50	73:27	1: 0,37	1,16	1,25	1,30	1,35	1,41
рН — 3,0, 20 °С							
100:0	1:0		1,50	1,56	1,60	1,62	1,66
85:15	94: 6	1: 0,07	1,42	1,48	1,52	1,54	1,58
75:25	89:11	1: 0,12	1,41	1,47	1,50	1,52	1,56
50:50	73:27	1: 0,37	1,33	1,38	1,42	1,44	1,48
рН — 9,0, 20 °С							
100:0	1:0		1,30	1,37	1,42	1,46	1,53
85:15	94: 6	1: 0,07	1,26	1,33	1,38	1,43	1,49
75:25	89:11	1: 0,12	1,24	1,31	1,36	1,40	1,47
50:50	73:27	1: 0,37	1,19	1,26	1,31	1,35	1,42

Методом кондуктометрии и потенциометрии оценено содержание кислотных и основных групп в исходных гумате, желатине и их смесях. Результаты определения содержания суммы кислотных и основных групп полученных комплексов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование комплексов гуминовых кислот с желатином в водных растворах (титрант — 0,1 н. HCl)

Гумат : желатин, объем. части	Гумат Na, мол. %	$\Sigma \text{COOH} + \text{OH} + \text{NH}$, мг-экв/г		
		Кондуктометрия		Потенциометрия
1:1	16,7	1,89	2,83*	1,72
1:2	9,1	1,32	1,68*	1,66
1:3	6,3	1,30	2,67*	1,14
1:10	1,9	1,21	2,83*	0,91

* Титрование гуминовых комплексов в щелочном растворе.

Снижение содержания функциональных групп в сравнении с исходными подтверждают образование поликомплексов за счет водородных связей между макромолекулами желатина и гумата. При значительном снижении содержания гумата натрия в исходной смеси (от 16,7 до 1,9 мол. %) сумма кислотных и основных групп изменяется незначительно (от 1,89 до 1,21 мг-экв/г). Это свидетельствует о некотором повышении кислотности среды под влиянием желатина. При титровании щелочных растворов полимерных комплексов сумма кислотных и основных групп повышается, что обусловлено протеканием щелочного гидролиза пептидных связей желатина и накоплением в системе карбоксильных и аминных групп.

Для определения сорбционной способности полимерных желатин-гуматных пленок разного состава изучено поглощение ими ионов Cu(II) , Ni(II) и Pb(II) из водных растворов их солей концентрации 0,025 моль/л через сутки. По достижении сорбционного равновесия в растворе определена равновесная концентрация ионов металла (C_p) методом комплексонометрического титрования раствором трилона Б. Сорбционную способность комплекса оценивали по величине статической обменной емкости СОЕ. Результаты исследования сорбции ионов металлов полученными комплексами отражены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5

Сорбция ионов металлов на желатино-гуматных (нитрогуматных) комплексах разного состава

Желатин : гумат, объем. %	Cu^{2+}		Ni^{2+}		Pb^{2+}	
	СОЕ, мг-экв/г					
	ГК	НГК	ГК	НГК	ГК	НГК
100:0	0,13	0,25	0,38	0,38	1,00	0,50
90:10	0,38	0,75	0,75	0,88	1,25	1,50
60:40	1,00	1,75	1,00	1,38	1,50	1,88
50:50	1,25	2,00	1,13	1,63	1,63	2,13
40:60	1,75	2,63	1,38	2,25	1,88	2,53
10:90	2,25	2,83	1,75	2,63	2,13	2,60
0:100	2,38	3,13	2,00	2,75	2,37	3,03

* Концентрация соли 0,025 моль/л.

Данные таблицы 5 позволяют в условиях равновесия оценить влияние на сорбцию состава комплекса с различным соотношением желатина и гумата, природы иона металла, а также сравнить сорбционные способности гумата и нитрогумата.

С возрастанием в смеси гумата (нитрогумата) сорбционная активность гуминовых комплексов возрастает. Введение нитрогруппы увеличивает сорбционную активность гумата для всех соотношений в 1,2–2,0 раза.

Обнаружено повышение комплексообразующей способности никеля в желатиновой среде. СОЕ гуминовых сорбентов по никелю в отсутствие желатина не превышают значения 1,0 мг-экв/г. Ионы же свинца в желатиновом геле несколько снижают свою сорбционную активность и, в среднем, показывают меньшие значения СОЕ. Наблюдается возрастание сорбирующей способности ионов металлов полученными комплексами по сравнению с расчетными данными для исходных смесей.

Таким образом, в работе впервые получены полимерные комплексы гуминовых и нитрогуминовых кислот с желатином. Исследовано влияние состава исходной смеси на кислотно-основные и сорбционные свойства полученных комплексов и отмечено возрастание этих свойств под влиянием желатинового геля. Показана большая эффективность нитрогуматных комплексов в сорбционных процессах очистки воды от ионов металлов в сравнении с гуматным комплексом. Отмечено нивелирование комплексообразующей способности ионов металлов в желатиновой среде. Полученные сорбенты представляют интерес как сорбенты в процессах водоочистки и водоподготовки, их целесообразно применять также для концентрирования ионов металлов.

Список литературы

1. Аккулова З.Г. Химические реакции гуминовых кислот и углей // Вестн. КазНУ. Сер. хим. — 2008. — № 2. — С. 77–86.
2. Аккулова З.Г., Утегенова А.С., Жубанов Б.А. и др. Прививка акриламида на гуминовые кислоты // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2004. — № 5. — С. 116–120.
3. Ваширина И.Ю., Кочкина Н.Е., Калинин Ю.А. Влияние микродобавок гуминовых кислот на свойства крахмальных гидрогелей и формируемых из них пленок // Химические волокна. — 2004. — № 5. — С. 26–29.
4. Калинин Ю.А., Ваширина И.Ю. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях — реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов // Рос. хим. журн. — 2002. — Т. XLVI. — № 1. — Ч. 1. — С. 77–87.
5. Ваширина И.Ю., Шарова Н.Е., Калинин Ю.А. Оценка возможностей применения природных гуминовых кислот для повышения эффективности шлихтования хлопчатобумажной пряжи // Текстильная химия. — 2000. — № 1(17). — С. 30–34.
6. Патент 2026827 РФ. 20,01.1995 Способ биохимической очистки сточных вод от органических веществ // Победимский Д.Г., Ахмадуллина Ф.Ю., Габутдинов М.С., Асадуллин А.З., Гибаява Л.Г., Кавиева Р.Р., Волкова Л.А.

7. Патент 2189949 РФ. 2002. Катализатор очистки сточных вод от органических веществ и солей тяжелых металлов // Елин А.Я., Елин Г.Я., Елина В.А., Попович П.Р., Шерстнев М.П.
8. Решетняк Е.А., Никитина Н.А. и др. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля // Вісник Харківського національного університету. — Хімія. — 2005. — Вип. 13 (36 № 669). — С. 48–52.
9. Харлов А.Е., Магдасси Ш., Камышин А. и др. Роль химической модификации в управлении поверхностно-активными свойствами желатина // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. — 2002. — Т. 43. — № 1. — С. 38–43.
10. Бектемисова А.У., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г. О реологических свойствах смешанных систем желатина и гумата натрия // Вестн. НАН РК. — 2009. — № 1. — С. 50–53.
11. Бектемисова А.У., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г. О гидродинамических свойствах макромолекул в смешанных системах желатина и гумата натрия // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 2009. — № 1. — С. 25–28.

УДК 661.183 (088.8)

А.Х.Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Мақалада жанган көмір қалдықтарын натрий фосфаты және гумин қышқылдарының аминтуындыларымен белсендіру процесінің заңдылықтары мен қалдық беттерін түрлендіргенде ауыр металл иондарын сорбциялау нәтижелері берілді.

This article has results of studding on dependence of process to activation вмещающей породы fos-fat natrium and aminogumin acid. Also, it has results of studded of process of sorption ionic of heave metals on modified surfaces breeds. It has been given comporative estimation of sorbition properties of natural and modified kind surfacis containing breeds.

Центрально-Казахстанский регион относится к промышленному центру, в котором концентрация крупных предприятий отраслей энергетики, угольной, металлургической и химической промышленности создает высокий уровень загрязнения воздушного и водного бассейнов и почв различными органическими и неорганическими экотоксикантами. Проблема их очистки приобретает для региона актуальное значение.

В связи с этим в Институте ведутся работы по созданию доступных и эффективных сорбирующих реагентов на основе угольного сырья. Проведенными исследованиями доказана возможность синтеза целого ряда функциональных производных гуминовых кислот, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к различным ионам тяжелых металлов.

Перспективным направлением улучшения качества гуминовых сорбентов является введение в их состав неорганических соединений. Это позволит повысить их сорбционные свойства, одновременно придавая им механическую прочность, стойкость к кислотному и щелочному гидролизу.

Литературные исследования отмечают перспективность модификации органических сорбентов неорганическими соединениями [1–4].

В технологии очистки природных и сточных вод находят все большее распространение минеральные алюмосиликатные сорбенты. К числу таких перспективных нетрадиционных доступных и дешевых алюмосиликатных материалов для извлечения тяжелых металлов и фильтрования шахтных вод и в качестве доступной матрицы для создания нового поколения гуминоминеральных сорбентов можно отнести отходы угольного производства (вскрышные, вмещающие и горелые породы) [3–4]. Как доступная основа для создания эффективных гуминоминеральных сорбентов в работе использованы отходы угольного производства региона — вмещающие породы. Их утилизация представляет актуальную проблему для региона. Большие запасы техногенных отходов в регионе, их дешевизна, доступность, довольно высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства, способность к химической модификации делают экономически целесообразным использование их в качестве фильтрующих сорбентов.

Вмещающие породы образуются при сгорании угольных отходов, складированных на открытых площадках в виде терриконов, которые самовозгораются при контакте с кислородом воздуха. Высо-

кая температура в них способствует полному выгоранию горючих угольных слоев, спеканию минеральной части породы и формированию ее пористой структуры в результате неуправляемого природного процесса. После выгорания органической части породы, содержание минеральных веществ (в основном SiO_2 и Al_2O_3) в образце увеличивается до 90–98 %. Содержание органической массы составляет 2–10 %.

Вмещающие породы отобраны с терриконов шахты им. Костенко. Породы представляют собой камни сероватого цвета. После высушивания и измельчения вмещающие породы были промыты водой для избавления от солей и высушены до воздушно-сухого состояния. Для работы использованы фракции размером 0–1,5 мм. Удельная поверхность пород определена на приборе «Сорбтометр-М» по адсорбции паров азота при температуре 77 К и составляет 17–20 м²/г. Породы химически устойчивы в диапазоне рН от 2,0 до 8,0. В щелочной среде они частично растворяются (до 1 % при рН выше 9). Удельная электропроводность — 0,8 мксм/см, рН водных растворов 4–5.

Данные ИК-спектроскопии образцов породы подтверждают их алюмосиликатную природу. Для образцов характерны пики колебаний SiO_2 и Al_2O_3 в областях 1350–750 см⁻¹, 600–400 см⁻¹, а также в области 1250–1000 см⁻¹. О наличии воды, силанольных и алюмоиольных групп на поверхности пород свидетельствуют характеристические полосы поглощения: 3800–3200 см⁻¹ и 1650 см⁻¹. По данным ЭПР-спектров породы содержат парамагнитные центры.

Ранее нами были изучены физико-химические характеристики и сорбционные свойства немодифицированной формы вмещающих пород (отход угледобычи Карагандинского угольного бассейна) [5]. Методом кондуктометрического титрования изучены кислотные свойства. Изучаемые сорбенты по данным кондуктометрического титрования относятся к слабокислотным катионитам. Полученные зависимости изменения величины рН от количества щелочи свидетельствуют о наличии в их составе ионообменных групп. Содержание кислотных групп составило 0,4–1,0 мг-экв/г.

В таблице 1 приведены физико-химические показатели вмещающей породы региона в сравнении с известными сорбентами.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические показатели исходных пород

Сорбент	Плотность, кг/м ³	Насыпная масса, кг/м ³	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{микропор}$, см ³ /г	P , %
Вмещающая порода	2200	1350	17	0,13	38
Силикагель С-4	2200	1320–1410	387	0,28–0,45	80
Активированный уголь ЛГ-5	454		843–1075	0,34	16
Карбоксильный катионит	1243		15–26	2,41–2,50	19

Как следует из таблицы 1, в отличие от силикагеля и активированного угля, изучаемая порода имеет достаточно развитую микропористую структуру и невысокую удельную поверхность и может быть использована в качестве сорбента.

Фазовый и химический состав вмещающей породы определен рентгенофазовым анализом, который показал, что фазовый состав породы представлен силикатом (кварцем) и алюмосиликатами — каолинитом, альбитом натрия, мусковитом; в небольшом количестве содержится кальцит.

Каолинит относится к слоистым алюмосиликатам, альбит — к каркасным, мусковит — к слюдам. Алюмосиликаты содержат в составе комплексные анионы Al и Si: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. Строительным кирпичиком алюмосиликатов является атом кремния или алюминия, окруженный четырьмя атомами кислорода — кремне(алюмо)кислородный тетраэдр $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$. Эти тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ соединяются в различные каркасы вершинами с образованием связей Si–O–Si и Si–O–Al. Так как в целом соединение должно быть электронейтральным, то полости и каналы между полиэдрами дополнительно заполняются катионами и молекулами воды, которые нейтрализуют отрицательный заряд каркаса, возникающий при замене кремния на алюминий. В составе вмещающей породы также, помимо кремния и алюминия, имеются обменные катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Li^+ , Fe^{3+} (в небольшом количестве). В породу также входит медь, цинк, титан, сера, фосфор и ряд легирующих микроэлементов. Наличие обменных катионов позволяет отнести породу к ионообменникам. При промывке растворами кислот катионы обмениваются на катионы водорода, с образованием кислот Бренстеда.

По данным рентгенофазового и комплексонометрического анализа установлено, что они являются алюмосиликатными породами и имеют невысокие показатели сорбции по некоторым ионам ме-

таллов. С целью повышения сорбционных свойств породы нами осуществлена активация ее поверхности рядом органических и неорганических соединений.

В настоящей статье представлены результаты изучения закономерностей процесса активации вмещающей породы (ВП) фосфатом натрия (ФН) и аминокислотами (АГК) и процесса сорбции ионов тяжелых металлов на модифицированных поверхностях породы, а также дана сравнительная оценка сорбционных свойств природной и модифицированных форм поверхности вмещающей породы.

Реакция активации поверхности вмещающей породы проведена в 0,1 н. водном растворе фосфата натрия при жидкостном модуле 1:100. Температура активации варьировалась в пределах 26–60 °С, временной фактор — в пределах 5–120 мин.

Реакция активации поверхности протекает в гетерогенных условиях на границе раздела фаз и включает процессы диффузии, адсорбционно-химические и ионообменные акты. Лимитирующей стадией для подобных процессов обычно являются адсорбционно-химическое и ионообменное взаимодействие.

Кинетика процесса активации породы водным раствором фосфата натрия изучена методом измерения удельной электропроводности при различных температурах во времени (рис. 1а). По мере протекания реакции удельная электропроводность реакционной смеси снижается пропорционально концентрации раствора фосфата натрия. По изменению электропроводности определен первый порядок реакции, что подтверждает линейная зависимость логарифма значения электропроводности от времени (рис. 1б). Оценены константы скорости и энергия активации реакции (рис. 1в, табл. 1).

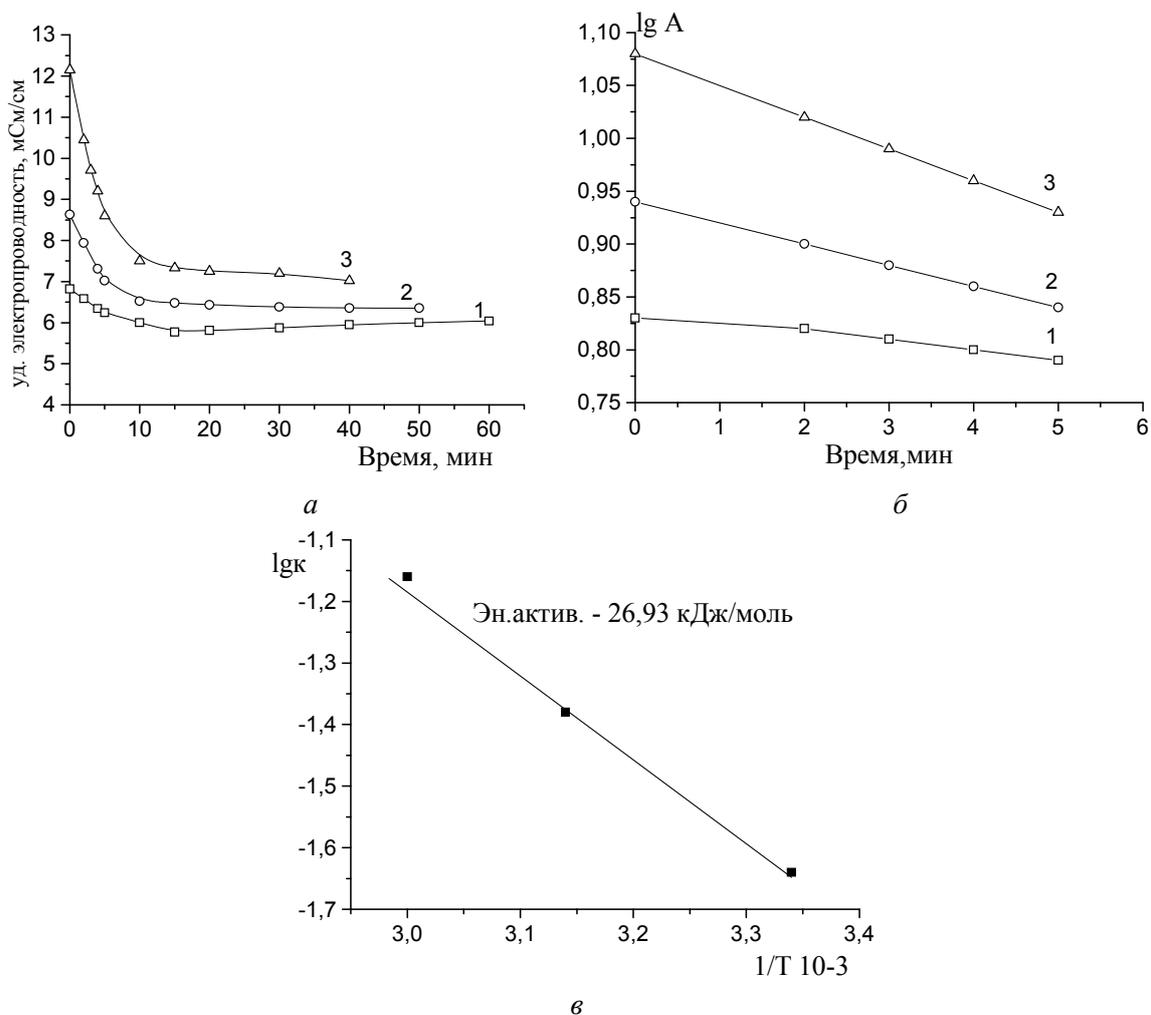


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции фосфата натрия на вмещающей породе при различных температурах (а), их анаморфозы в логарифмических координатах (б) и координатах уравнения Аррениуса (в): T , °С: 1 — 26,0; 2 — 45,0; 3 — 60,0

На рисунке 2 представлены зависимости степени поглощения фосфата натрия вмещающей породой от времени для различных температур. Предельные значения сорбции достигаются в течение 10–15 минут. Повышение температуры активации вмещающей породы раствором фосфата натрия способствует возрастанию сорбции.

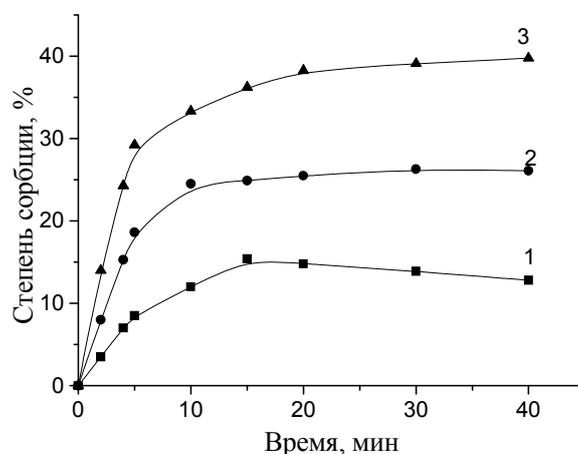


Рис. 2. Зависимость степени сорбции фосфата натрия на вмещающей породе от времени при различных температурах: T , °C: 1 — 26,0; 2 — 45,0; 3 — 60,0

По данным изменения электропроводности от температуры во времени рассчитаны предельные степени поглощения фосфата натрия и содержание введенных ионов натрия в поверхностный слой вмещающей породы при различных температурах (рис. 2, табл. 2). Повышение температуры активации от 26 до 60 °C способствует возрастанию степени поглощения фосфата натрия в 2,2 раза, содержания обменных ионов натрия в поверхностном слое породы — в 13,8 раза, константы скорости поглощения — в 3,0 раза.

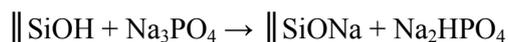
Т а б л и ц а 2

Показатели процесса активации поверхности вмещающей породы фосфатом натрия

T , °C	Степень поглощения фосфата натрия, %	Степень привеса фосфата натрия, мг/г породы	Содержание введенных ионов натрия на породе, мг/г	Константа скорости, $k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	Энергия активации, кДж/моль
26	15,4	80	0,53	3,83	26,93
45	24,5	133	3,40	6,83	
60	33,3	173	7,32	11,50	

Величина энергии активации свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса активации в исследованном интервале температур является адсорбционно-химическое или ионообменное взаимодействие.

Предположено, что при поглощении фосфата натрия поверхностью породы происходит ионообменное взаимодействие его с поверхностными силанольными и алюмоильными гидроксидными группами, что приводит к обогащению поверхности породы ионами натрия:



О повышении в составе породы обменного натрия свидетельствуют данные химического анализа [5], а также результаты кинетического исследования (табл. 1). Анионы фосфата натрия также внедряются в поверхностный слой породы [4].

На рисунке 3 приведены кинетические кривые процесса сорбции ионов меди и никеля модифицированными формами породы, в таблице 3 — расчетные данные кинетики. В таблице 2 представлены также значения статической сорбционной емкости СОЕ и степени сорбции α исходной вмещающей породы и ее модифицированных форм по ионам меди и никеля. Композиция ВП — фосфат натрия — АГК была получена прививкой аминокислоты на активизированную фосфатом натрия поверхность породы.

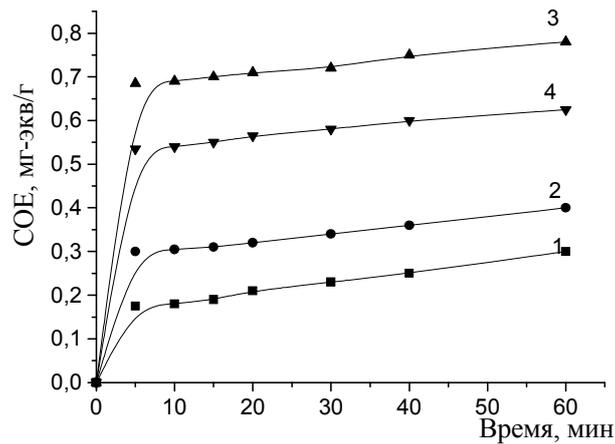
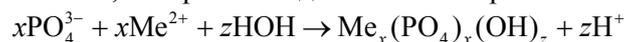


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов меди и никеля модифицированными формами вмещающей породы для ионов меди: 1 — ВП; 2 — ВП – фосфат натрия; 3 — ВП – фосфат натрия – АГК; для ионов никеля: 4 — ВП – фосфат натрия – АГК

Из рисунка 3 и таблицы 3 следует, что сорбция катионов на модифицированной поверхности протекает довольно быстро. Сорбция меди резко нарастает в первые 5 минут, обеспечивая 80–90 % извлечения меди или никеля, затем медленно повышается, достигая предельного значения через 20–30 минут. Были рассчитаны константы скорости сорбции ионов меди и никеля двух стадий (табл. 3). Как видно, сорбционная емкость и скорость сорбции повышаются в ряду модифицированных форм в следующем порядке: ВП < ВП – фосфат < ВП – фосфат – АГК. Наиболее высокими СОЕ и скоростью сорбции обладает гуминоминеральный сорбент. Это обусловлено наличием в составе сорбента комплексообразующих атомов азота аминокислотной группы и фосфора фосфата натрия.

Предположено, что резкое возрастание сорбции на первой стадии обусловлено ионным обменом по образовавшимся в результате активации фосфатом натрия более активным алюмоиольным и силаноиольным центрам в натриевой форме $\parallel \text{SiONa}$ или $\parallel \text{AlONa}$. На второй стадии ионному обмену подвергаются менее активные алюмоиольные и силаноиольные группы в кислотной форме (кислоты Бренстеда).

Возрастание сорбционной активности модифицированной фосфатом породы, возможно, связано также образованием на поверхности поверхностно-активной высокодисперсной фазы гидрофосфатов металлов или дисперсной фазы гидроксидов металлов $\text{Me}(\text{OH})_2$ [4]. Внедренные на поверхность породы фосфат-анионы взаимодействуют с ионами металлов в растворе, образуя малорастворимые гидрофосфаты металлов, которые осаждаются на поверхности алюмосиликата:



Т а б л и ц а 3

Кинетические и сорбционные показатели сорбентов на основе вмещающей породы

Форма вмещающей породы	Cu(II)				Ni(II)			
	СОЕ, мг-экв/г	α , %	$k \cdot 10^{-4}, \text{c}^{-1}$		СОЕ, мг-экв/г	α , %	$k \cdot 10^{-4}, \text{c}^{-1}$	
			I стадия	II стадия			I стадия	II стадия
ВП	0,30	12,4	2,49	0,65	0,23	10,0		
ВП-ФН	0,40	16,5	4,40	0,94	0,34	13,7		
ВП-ФН-АГК	0,78	33,3	10,86	2,25	0,63	25,8	8,30	1,72

Таким образом, показано, что химическая модификация вмещающих пород — отходов угледобычи региона фосфатом натрия и аминокислотными производными гуминовых кислот, позволяет значительно повысить сорбционные свойства их поверхности. Сорбционная емкость вмещающих пород после активации и модификации возрастает в 2,6–2,7 раза, скорость сорбции — в 3,5–4,5 раза. Дешевизна, доступность и приемлемые кинетические и сорбционные характеристики новых сорбентов на основе отходов угледобычи определяют перспективу применения их в регионе в процессах водоподготовки и водоочистки.

Список литературы

1. *Тертых В.А., Белякова Л.А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. — Киев: Наук. думка, 1991. — 264 с.
2. *Лисичкин Г.В.* Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 4. — С. 52–59.
3. Патент 2223143 РФ. Способ получения сорбента для очистки растворов от тяжелых металлов / Гельфман М.И., Шевченко Т.В., Тарасова Ю.В. — Оpubл. 10.02.2004. — Бюл. № 4.
4. *Гельфман И.И., Тарасова Ю.В., Шевченко Т.В., Мандзий И.Р.* Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья // Химическая промышленность. — 2002. — № 8. — С. 50–56.
5. *Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С.* Исследование сорбционных свойств отходов угледобычи // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 3. — С. 77–79.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 661.664.2

А.К.Турсунбаева, Л.К.Дуйсенбекова

Карагандинский государственный технический университет

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕОТЕХНОЛОГИИ ОТХОДОВ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Мақалада фосфор өндіріс қалдықтарынан цианды қосылыстарды алудың тиімді амалдары қарастырылған. Бұл жерде цианид натрийды алу үшін қолайлы шарттар мен параметрлер (температура, ерітіндінің концентрациясы, процестің ұзақтылығы) сипатталған.

In the article offers effective ways of obtaining cyanide compounds of technological waste phosphorus production. It details the optimal conditions and parameters (temperature, solution concentration, the duration of the process) for the extraction of sodium cyanide.

Анализ сырьевых ресурсов Республики Казахстан указывает на возможность получения цианосодержащего соединения из нетрадиционных источников сырья. К таким источникам относятся технологические отходы фосфорных предприятий, прежде всего твердая фаза котельного «молока» (КМ).

В состав котельного «молока» согласно химическому анализу входят, (масс. %): CN^- — 0,007–0,35; Na_2O — 1,1; K_2O — 4,1; SiO_2 — 21,1; P_2O_5 — 27,2; Al_2O_3 — 1,7; Fe_2O_3 — 1,8; CaO — 10,1; MgO — 3,0; F — 3,3; C — 5,6; влажность — 21.

Поскольку исследуемый объект — твердая фаза котельного «молока» — представляет собой тонкодисперсную и сложную систему, то идентификацию ее фазового и химического состава проводили не только химическими, но и современными физико-химическими методами анализа: ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым, термическим и петрографическим.

На ИК-спектрах и рентгенограммах исследуемого объекта (рис. 1 и 2) проявляются хорошо разрешенные полосы и пики, отвечающие сочетанию двух или трех фаз из группы основных компонентов твердой фазы котельного «молока». Соответствующие характеристичные полосы поглощения и диагностические пики позволили достаточно достоверно проводить их отнесение к полученным результатам анализа и использовать эти данные для расшифровки более сложных и типичных для твердой фазы котельного «молока» диффузионных спектров и дифрактограмм [1].

На рисунке 1 представлены ИК-спектры, а в таблице 1 приведены частоты полос поглощения основных соединений, присутствующих в твердой фазе котельного «молока».

По данным ИК-спектроскопического анализа основу твердой фазы котельного «молока» составляет кремнезем, как в форме кварца (460, 692, 782, 1150, 1170 cm^{-1}), так и в форме кристобалита (405, 476, 516, 620, 790, 1098 cm^{-1}). На ИК-спектрах полосы поглощения при 568, 607, 742, 890, 970, 1040, 1070, 1100 cm^{-1} относятся к фторапатиту, а частоты 525, 540, 580, 715, 915, 1150 cm^{-1} — к пирофосфату калия-кальция $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, в меньших количествах содержатся триметафосфат калия-кальция KCaP_3O_9 (516, 782, 1060, 1110, 1275 cm^{-1}) и пирофосфат кремния — моноклинный SiP_2O_7 (470, 512, 530, 668, 680, 715, 742, 1050, 1140, 1190, 1298 cm^{-1}). Полосы с максимумами 602, 668, 740, 890, 1680 cm^{-1} указывают на наличие небольшого количества гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что цианидный компонент в твердой фазе котельного «молока» находится в виде цианокомплексов, с характерными частотами 350 и 390 cm^{-1} , соответствующими $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и 380, 508 cm^{-1} , относящимися к $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Следует отметить, что CN^- -анионы идентифицировать на ИК-спектрах не удалось вследствие высокой дисперсности, многокомпонентности системы, а также из-за близости сигналов ферроцианидных комплексов с ними.

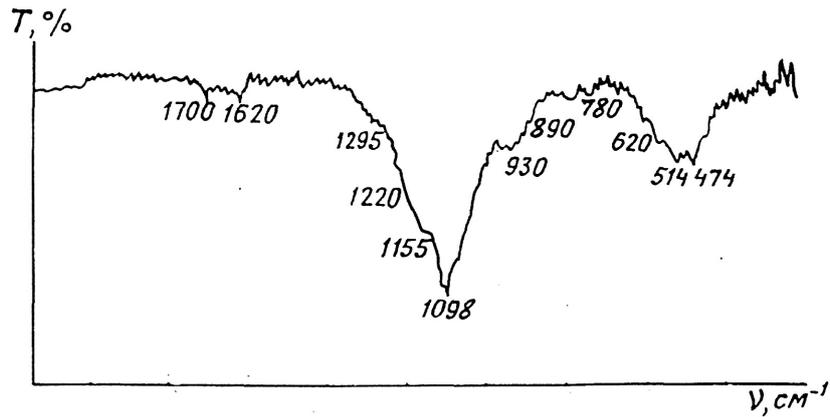


Рис. 1. ИК-спектр твердой фазы котрельного «молока»

Таблица 1

Частоты полос поглощения основных компонентов твердой фазы котрельного «молока»

Соединение	Частота ν , см ⁻¹
α -SiO ₂ — аморфный	460, 516, 692, 782, 790, 1098, 1150, 1170
SiO ₂ — кристобаллит	405, 476, 516, 620, 790, 1098, 1170, 1205
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	568, 607, 742, 890, 970, 1040
K ₂ CaP ₂ O ₇	525, 540, 580, 715, 915, 1150
KCaP ₃ O ₉	516, 782, 1060, 1115, 1275
SiP ₂ O ₇	470, 512, 530, 668, 680, 715, 742, 1050, 1110, 1140, 1190

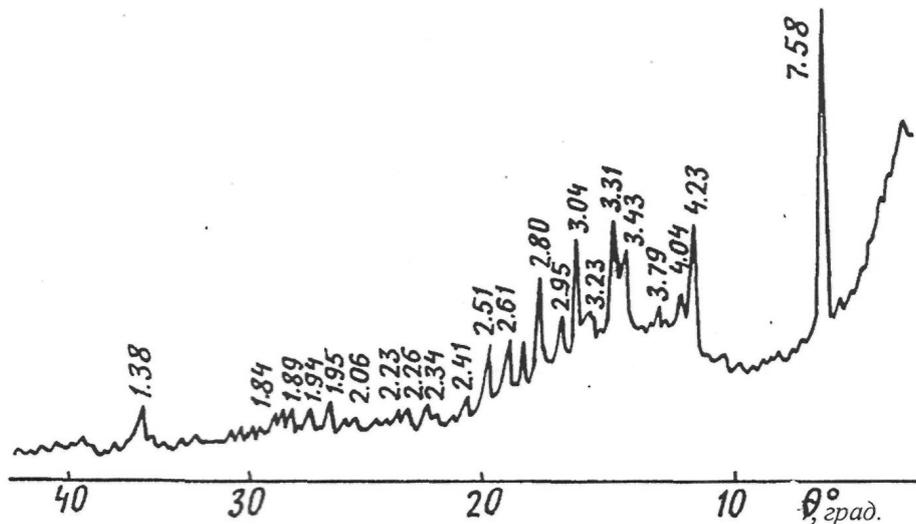


Рис. 2. Дифрактограмма твердой фазы котрельного «молока»

Как видно из рисунка 2, дифрактограмма исследуемого образца представлена линиями очень низкой интенсивности. Отсутствие хорошо разрешенных четких дифракционных пиков отражает низкую степень окристаллизованности большинства компонентов и их высокую дисперсность. Одновременно картина осложняется также многофазностью исследуемого объекта, что ведет к наложению дифракционных картин, а это, в свою очередь, затрудняет их расшифровку.

В таблице 2 показаны характерные межплоскостные расстояния d (Å) основных макрокомпонентов твердой фазы котрельного «молока».

Результаты рентгенофазовой идентификации полностью подтверждают данные ИК-спектроскопического анализа.

Характерные межплоскостные расстояния d (Å) основных компонентов твердой фазы котрельного «молока»

Соединение	Значение d , Å
α -SiO ₂ — кристобаллит	4,04
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	3,43; 2,80; 2,77; 2,62; 1,94; 1,84
K ₂ CaP ₂ O ₇	3,35; 3,23; 3,12; 2,98; 2,78; 2,34; 2,23
KCaP ₃ O ₉	3,15; 3,04; 2,17

На дифрактограмме твердой фазы котрельного «молока» наблюдается незначительное поднятие фона в области главного пика кристобаллита: 4,0 и 2,95 Å, что свидетельствует о слабой упорядоченности структуры диоксида кремния. Фторапатит Ca₅(PO₄)₃F представлен хорошо разрешенными линиями 1,84; 1,95; 2,62; 2,70; 2,78; 2,80; 3,43 Å, а пирофосфат калия-кальция KCaP₃O₉: 2,17; 2,95; 3,04; 3,15 Å.

Присутствие гипса подтверждают линии дифрактограммы низкой интенсивности, соответствующие межплоскостным расстояниям 3,43; 2,33; 2,21 и 1,93 Å. Рентгенофазовый анализ также показал, что цианидный компонент в твердой фазе котрельного «молока» находится в виде Na₄[Fe(CN)₆], о чем свидетельствуют полосы с дифракционными максимумами 1,94 и 2,76 Å, а присутствие простого цианида натрия NaCN подтверждает слабая линия при 2,96 Å.

Термический анализ предварительно высушенного при 150 °С исходного материала показал, что по ходу изменения веса TG на всем протяжении нагрева масса навески снижается, при этом общая потеря массы по окончании нагрева — 7,52 %, что указывает на содержание в исследуемом объекте небольшого количества углерода (рис. 3). На DTA-кривой рассматриваемой термограммы эндотермический эффект с максимальным развитием при 140 °С может представлять собой результат дегидратации SiO₂·2H₂O, иначе говоря, эта область относится к кристаллизации аморфных составляющих. Экзотермический эффект с вершиной при 390 °С отражает процесс окисления железа (II), который является центральным ионом в комплексном анионе [Fe(CN)₆]⁴⁻. Последнее подтверждают результаты ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализа. Сочетания эндотермических эффектов с пиками при 140 и 410 °С характерно для CaHPO₄·2H₂O. Изменения, протекающие при температурах от 400 до 1000 °С (кривые DTA и DTG), характеризуют процессы кристаллизации и полимерные превращения пирофосфатов [2].

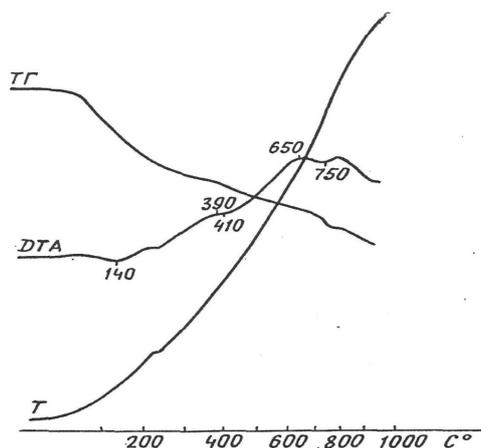


Рис. 3. Термограмма твердой фазы котрельного «молока»

Данные петрографического анализа также подтвердили, что основными составляющими твердой фазы котрельного «молока» являются диоксид кремния, представленный непрозрачной фазой черного цвета, на фоне которого выступают крупноагрегативные образования мелкокристаллического строения, а также пирофосфат калия — кальция, который представлен в виде бесформенных зерен (рис. 4).

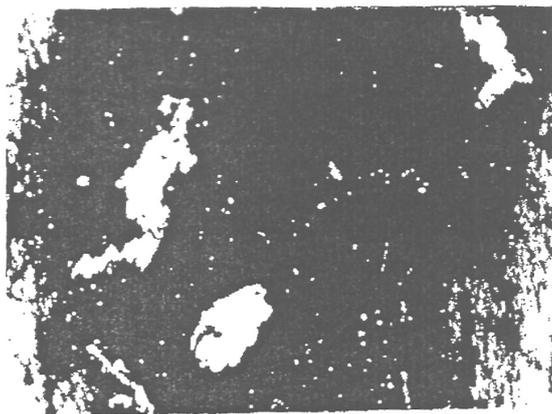


Рис. 4. Микроструктура твердой фазы котрельного «молока»

Комплексное использование физико-химических методов исследований (ИК-спектроскопический, рентгенофазовый, петрографический, термический в химические методы анализа) позволило определить состав основных компонентов твердой фазы котрельного «молока», представленный кремнеземом SiO_2 в виде кварца и кристобалита, фторапатитом $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, пирофосфатом калия-кальция $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$, триметафосфатом калия-кальция KCaP_3O_9 и пирофосфатом кремния — моноклинного SiP_2O_7 , а также цианидными компонентами в виде комплексных $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и простого NaCN цианидов натрия. Помимо перечисленных компонентов, определяются также примесные фазы, такие как гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кислый фосфат кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Получение цианосодержащего соединения из твердой фазы котрельного «молока» проводилось в заводских условиях АО «Нодфос» при оптимальных параметрах.

Учитывая устойчивость цианидов в щелочной среде, а также существующие способы их получения, в качестве реагента выщелачивания для извлечения цианидных компонентов из твердой фазы котрельного «молока» применяли растворы гидроксида натрия.

При обработке твердой фазы котрельного «молока» раствором едкой щелочи протекает образование цианида натрия по следующей схеме:



При этом избыток щелочи смещает равновесие в сторону образования конечного продукта реакции.

Поскольку для получения цианида натрия используется нетрадиционное сырье, в состав которого входит значительное количество различных примесных соединений, то изучено влияние некоторых технологических параметров процесса (концентрации раствора гидроксида натрия, продолжительности и температуры процесса) на извлечение цианосодержащего компонента.

Влияние продолжительности процесса. Изучение влияния продолжительности процесса на выход цианида натрия проводили при температуре 293 К и концентрации раствора гидроксида натрия 20 %. Выбор температурных и концентрационных границ данного исследования обусловлен рядом факторов. Как известно, при высоких температурах под действием углекислого газа и влаги воздуха из цианида натрия происходит вытеснение токсичной синильной кислоты. Учитывая это, опыты проводили при значениях температуры не ниже комнатной.

Опыты проводили следующим образом. В конические колбы с притертой пробкой помещали навеску исходного сырья и 20 %-ный раствор гидроксида натрия при вышеуказанном соотношении. Затем колбы помещали на девятиячеистую мешалку-встряхиватель «Clpan water bath shaker type 357» с установленной температурой 293 К. Процесс осуществляли в режиме непрерывного перемешивания в течение 24 часов, с периодическим съемом колб через определенные промежутки времени: 2; 4; 6; 12; 18 и 24 часа. Далее готовую пульпу разделяли на жидкую и твердую фазы, затем в фильтрате определяли содержание свободных цианид-ионов.

Полученные данные приведены в таблице 3. Из данных таблицы следует, что максимальный выход продукта наблюдается через 18 часов от начала опыта. Дальнейшее увеличение длительности процесса не оказывает влияния на выход цианида натрия, который остается практически постоянным.

Влияние продолжительности процесса на выход цианида натрия

№ п/п	τ , час	$\omega(\text{NaCN})$, %	$m(\text{NaCN})$, г	Выход NaCN, %
1	2	0,01	0,073	14,314
2	6	0,02	0,0146	28,620
3	12	0,03	0,0219	49,940
4	18	0,05	0,0365	71,591
5	24	0,06	0,0365	71,591

Влияние температуры. Известно, что температура является немаловажным фактором в процессе получения цианидов щелочных металлов. Анализ полученной жидкой фазы показал (табл. 4), что с повышением температуры от 283 до 293 К увеличивается выход цианида натрия с 36 до 71,59 %, а ее дальнейший рост приводит к снижению выхода продукта и при 1308 К извлечение соли составляет всего 57,28 %.

Т а б л и ц а 4

Влияние температуры на выход цианида натрия

№ п/п	T, К	$\omega(\text{NaCN})$, %	$m(\text{NaCN})$, г	Выход NaCN, %
1	0,025	0,018	0,018	35,80
2	0,05	0,037	0,037	71,59
3	0,045	0,033	0,033	64,44
4	0,04	0,029	0,029	57,28

Влияние концентрации раствора гидроксида натрия. Изучение влияния концентрации щелочного реагента на степень извлечения цианида натрия из твердой фазы котельного «молока» проводилось при оптимальной температуре 293 К и длительности процесса 18 часов. Для выщелачивания исходного сырья использовали 5; 10; 20 и 30 %-ные растворы гидроксида натрия, при этом условия опыта сохраняли прежними, как и в исследованиях по изучению влияния продолжительности и температуры на выход цианида натрия. Выход продукта контролировали по содержанию свободного цианида в продукционном растворе выщелачивания (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Влияние концентрации раствора гидроксида натрия на выход цианида натрия

№ п/п	$\omega(\text{NaOH})$, %	$\omega(\text{NaCN})$, %	$m(\text{NaCN})$, г	Выход NaCN, %
1	5	0,005	0,037	7,16
2	10	0,01	0,0073	14,32
3	20	0,05	0,037	71,59
4	30	0,06	0,037	85,92

Из данных таблицы видно, что с ростом концентрации раствора щелочи выход цианида натрия увеличивается и достигает максимального значения — 85,92 % при обработке сырья 30 %-ным раствором щелочи.

Исходя из полученных данных следует, что на извлечение цианида натрия из твердой фазы котельного «молока» оказывают влияние все рассмотренные параметры. Увеличение концентрации щелочного реагента, длительности процесса до 18 часов и повышение температуры процесса до 293 К приводят к максимальному выходу продукта, которое достигает 71–85 %. При этом дальнейшее увеличение продолжительности и температуры процесса на выход продукта не влияет, либо приводит к его уменьшению. Вместе с тем в раствор выщелачивания из твердой фазы котельного «молока» совместно с цианидом натрия, как основным продуктом, переходят сопутствующие компоненты, иначе говоря, образуется соль сложного состава. Следует отметить, что продукт с наименьшим содержанием примесных компонентов образуется при высоких температурах и использовании растворов гидроксида натрия с концентрацией более 20 %. Однако при нагревании смесей свыше 303 К

образуется ряд соединений с цементирующими свойствами, препятствующих проникновению щелочного реагента к цианосодержащим компонентам и отводу продуктов в раствор. Обработка твердой фазы котрельного «молока» раствором гидроксида натрия с концентрацией более 30 % нежелательна, так как образуется труднофильтруемая пульпа, а также значительно увеличивается расход щелочи при практически не изменяющемся выходе продукта [3].

В связи с этим представлен способ получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котрельного «молока» АО «Нодфос».

Получение целевого продукта предусматривает предварительную стабилизацию котрельного «молока» раствором кислотной вытяжки феррофосфора, после чего жидкая фаза отделяется от твердой, последняя обрабатывается в течение 18 часов 20 %-ным раствором гидроксида натрия при температуре 293 К. Процесс получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котрельного «молока» осуществляли по технологической схеме, представленной на рисунке 5.

Технологическая схема включает следующие этапы: отделение твердой фазы котрельного «молока» от жидкой, обработку твердой фазы котрельного «молока» раствором щелочи при непрерывном перемешивании, фильтрацию пульпы, кристаллизацию продукта из маточного раствора и высушивание соли.

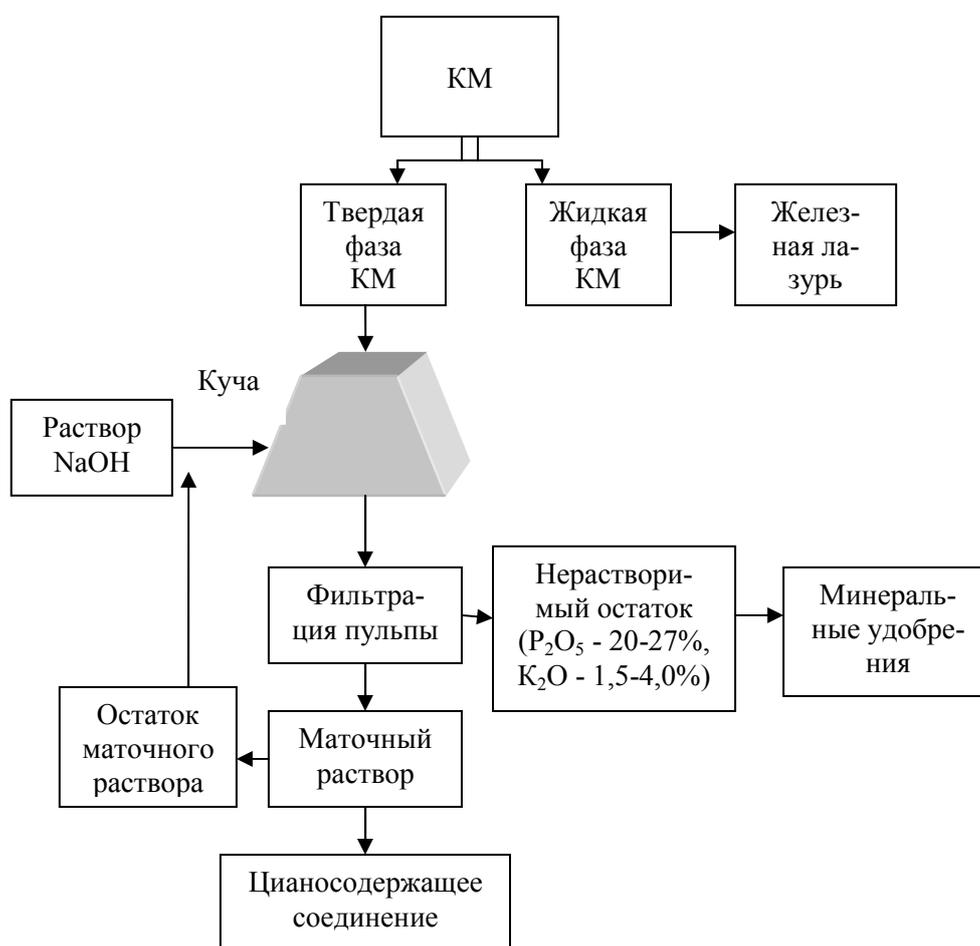


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котрельного «молока»

На первой стадии процесса котрельное «молоко» подвергается декантации, при этом жидкая фаза легко отделяется от твердой и направляется на получение других целевых продуктов («железной лазури», комплексных цианидов щелочных и щелочноземельных металлов др.). Твердая фаза котрельного «молока» и 30 %-ный раствор щелочи при соотношении Т:Ж = 1:1 поступают в кучу.

Процесс непрерывного перемешивания пульпы проводился при комнатной температуре в течение 18 часов. Низкая температура процесса — 293 К является одним из преимуществ этого способа, поскольку отпадает необходимость в подогреве либо охлаждении исходного сырья. Готовая пульпа фильтруется с отделением нерастворимого осадка от маточного раствора, насыщенного цианидом

натрия. Из маточного раствора кристаллизуют продукт, который затем направляют на сушку, а сам раствор после отделения кристаллов снова возвращается в кучу, для обработки твердой фазы котрельного «молока». Высушенный продукт, во избежание потерь цианида, закладывается в полиэтиленовые мешки и затем закатывается в железные бочки. Нерастворимый остаток, выделенный после выщелачивания, в котором содержание P_2O_5 и K_2O составляет 20–27 % и 1,5–4,0 % соответственно, предлагается использовать для получения минеральных удобрений. Остаточное содержание цианида в этих осадках незначительно и согласно литературным данным его присутствие придаст этим удобрениям инсектицидные, фунгицидные и гербицидные свойства.

Описанная технологическая схема получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котрельного «молока» апробирована в заводских условиях на АО «Нодфос», и получена опытная партия продукта.

Химический и фазовый состав опытного образца цианосодержащего соединения, полученного из твердой фазы котрельного «молока» по описанной технологической схеме, определяли классическими химическими и современными физико-химическими методами анализа (ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым).

Согласно результатам ИК-спектроскопического анализа в исследуемом образце частота валентных колебаний $\nu_{C=N}$ при 2072 (2080) cm^{-1} свидетельствует о присутствии простого цианида $NaCN$ (рис. 6). В области важных колебаний $C\equiv N$ 2000 – 2200 cm^{-1} наблюдаются полосы, характерные для комплексного цианида $Na_4[Fe(CN)_6]$ (2094 , 2072 , 2062 , 2044 , 2031 , 2026 , 2006 cm^{-1}). Кроме того, в низкочастотной области полоса ν_{M-C} при 584 cm^{-1} также относится к $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Характеристичные частоты при 866 , 1412 , 1450 cm^{-1} указывают на поглощение карбонат-иона и вместе с другими полосами при 264 , 470 , 1640 cm^{-1} относятся к соде. Наличие частот с максимумами у 564 , 1108 , 1180 cm^{-1} указывают на присутствие фосфата натрия. На ИК-спектрах также отмечают слабые пики, соответствующие SO_4^{2-} -аниону 688 , 1630 , 3260 cm^{-1}).

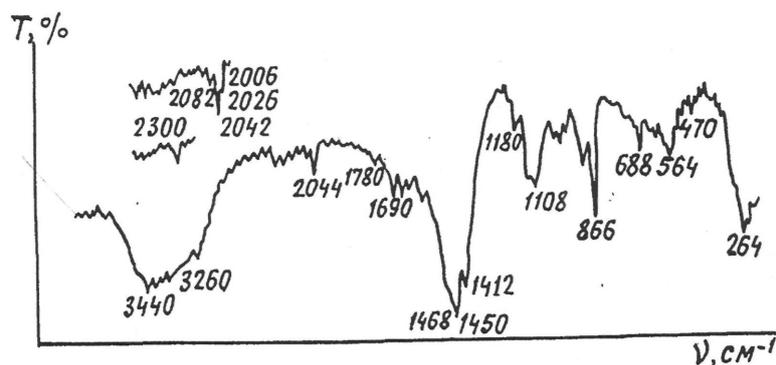


Рис. 6. ИК-спектр цианосодержащего соединения

Данные ИК-спектроскопического анализа полностью подтверждаются результатами рентгенофазовой идентификации (рис. 7). На дифрактограммах имеются четко выраженные линии с максимумами при $1,66$; $1,94$; $2,76$ \AA , соответствующие $Na_4[Fe(CN)_6]$, а интенсивный характеристичный пик со значением $5,21$ \AA однозначно принадлежит $Na_3[Fe(CN)_6]$. Линии, характеризующие цианид натрия ($1,78$; $2,05$; $2,96$ \AA), идут в наложение с линиями других фаз, что затрудняет расшифровку полученной дифрактограммы. Как и на ИК-спектрах, на рассматриваемых дифрактограммах наблюдаются пики, характерные для соды $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ($2,01$; $2,37$; $2,67$; $3,98$; $5,21$ \AA), а дифракционные полосы с межплоскостным расстоянием $2,19$ и $1,74$ \AA относятся к $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Исходя из анализа вышеизложенных данных цианосодержащее соединение из опытной партии, полученной из твердой фазы котрельного «молока», представляет собой соль сложного состава. Согласно химическому анализу опытный образец содержит (масс. %): $NaCN$ — 53; $Na_4[Fe(CN)_6]$ — 8; $Na_3[Fe(CN)_6]$ — 6; Na_2CO_3 — 18; Na_3PO_4 — 15. Как видно из результатов этого анализа, в полученном продукте количество цианосодержащего компонента в виде цианида натрия преобладает.

Таким образом, в составе цианосодержащего соединения, полученного из твердой фазы котрельного «молока», наряду с простым цианидом натрия присутствуют гексацианоферраты (II и III), а также примеси в виде фосфатов и карбонатов натрия.

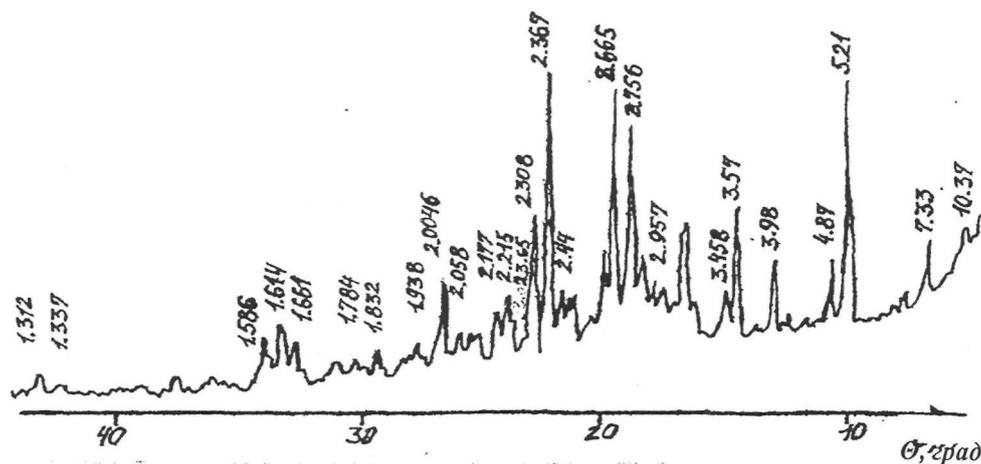


Рис. 7 Дифрактограмма цианосодержащего соединения

Цианосодержащее соединение, в состав которого входит масс. % NaCN — 53, производится по технологии, основанной на использовании отхода фосфорной промышленности — твердой фазы котельного «молока», поэтому себестоимость целевого продукта определяется, в основном, расходом щелочного реагента — NaOH. Исходя из того, что предлагаемая технологическая схема представляет собой замкнутый цикл производства, в котором используемый 30 %-ный раствор NaOH не выводится из цикла и возвращается снова для выщелачивания сырья, его расход на получение цианосодержащего соединения составляет всего 10–15 % от общего содержания в выщелачивающем растворе [4].

Таким образом, для получения цианосодержащего соединения используется техногенный отход производства. При этом расход электроэнергии на перемешивание пульпы минимальный, а затраты щелочи составляют всего 0,666 тонн на 1 тонну готовой продукции.

Список литературы

1. Келлер Т. Технология цианистых соединений. — Киев–Харьков: Гос. научно-техн. изд., 1934. — 215 с.
2. Петерс Г. Цианистые соединения и их применение в борьбе с вредителями. — Киев–Харьков: Гос. научно-техн. изд., 1935. — 195 с.
3. Пономарев Ю.Л., Лаврушев С.В. и др. Переработка котельного «молока» на удобрения. — Л.: Тр. ЛенНИИгипрохима, 1988. — С. 60–67.
4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под. ред. С.Д.Эвенчика и А.А.Бродского. — М.: Химия, 1987. — 464 с.

С.Ш.Иманбаев, М.И.Байкенов, З.С.Халикова, Е.В.Кочегина, А.Б.Каримова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

РАСЧЁТ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЛЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Мақалада екіншілік көмірсутекті шикізат үшін элементтік анализ (С, Н, N, O, S) берілістерінің негізінде құрылысты-химиялық көрсеткіштері (δ , η , B) есептелген. Екінші текті көмірсутекті шикізатына жаңа құрылысты-химиялық жіктеу үйлесімді екені көрсетілген.

The structural-chemical characteristics (δ , η , B) of fuel fossils on the basis of elemental analysis were calculated. The application of the new structural-chemical classification for genetic row of fuel fossils was shown.

Одним из источников органического сырья для химической промышленности является уголь и продукты его переработки. В настоящее время всеобщее признание нашла идея развития глубокой переработки природного сырья, в частности ископаемых углей. Одним из решений задачи по увеличению глубины использования природных углеводородов является создание новых непрерывно действующих процессов и технологий переработки продуктов коксохимического производства, например, смолы.

Каменноугольная смола состоит в основном из конденсированных ароматических углеводородов и др. высокомолекулярных соединений и относится к трудноперерабатываемому сырью. Смолы полукоксования подвергаются минимальному термическому воздействию, поэтому соединения, входящие в их состав, ближе по строению и виду функциональных групп к фрагментам, составляющим органическую массу углей. Для смол характерно присутствие соединений с широким диапазоном молекулярных масс, относительно неустойчивых соединений с гетероатомами, с фенольными гидроксилами и двойными связями [1]. Ароматические соединения представлены высокозамещенными углеводородами, имеющими от одного до четырех колец [2]. Фенолы полукоксования содержат, наряду с фенолом, много *o*-крезола, *n*-крезола (80–85 %). Также в них много 1,3,5-ксиленола, дефицитного сырья для производства огнестойкой турбинной жидкости — триксиленилфосфата.

Характерным отличием смол полукоксования от смол высокотемпературного коксования является отсутствие в них высокоуглеродистой составляющей, α_1 -фракции (веществ, нерастворимых в хинолине), образующейся из паров соединений смолы в подсводовом пространстве коксовых батарей при температурах выше 800 °С [3]. Из-за слабого влияния на состав смолы полукоксования вторичных термических реакций ее характеристики и выход гораздо сильнее зависят от природы угля.

В промышленности смолу подвергают обезвоживанию и дистилляции на отдельные фракции, из которых методами щелочной и кислотной экстракции, кристаллизации, гидроочистки получают индивидуальные органические соединения (бензол, нафталин, фенолы, пиридиновые основания и др.). Каждая стадия выделения химических продуктов сопровождается применением повторных дистилляций, большим расходом тепла и реагентов, потерей ценных продуктов, например, нафталина [1–3]. В настоящее время поиск и разработка эффективных технологических процессов переработки каменноугольной смолы в компоненты горюче-смазочных материалов и в химические продукты является актуальной задачей, имеющей большую практическую значимость.

В настоящее время, в связи с ужесточением требований к качеству горюче-смазочных материалов и ростом потребности в сырье для органических синтезов, активно проводятся исследования и опытные работы по совершенствованию процессов переработки коксохимического сырья. Около четверти мировой потребности в ароматических углеводородах удовлетворяется за счёт смол термической переработки углей.

В настоящее время разработана новая единая классификационная система для горючих ископаемых, построенная на основе взаимосвязи структурно-химических показателей (δ , η , B) и технологических свойств [4]. Данная система позволяет с помощью структурно-химических показателей охарактеризовать горючие ископаемые (газ, нефть, уголь, сланец), предназначенные для энергетических целей, а также для процессов термической и термохимической переработки. Достоинством данной классификационной системы является возможность прогнозирования дальнейшего направления пе-

переработки исходя из значений структурно-химических показателей. Было интересным применить данную классификационную систему для продуктов переработки угля — смолы, с целью выбора дальнейшего направления переработки.

В качестве объекта исследования была использована сырая, предварительно не обезвоженная каменноугольная смола, полученная в процессе полукоксования ископаемого угля Шубаркольского разреза на ОАО «Сары-Арка Спецкокс». Выход каменноугольной смолы при производстве спецкокса составляет 6,6 % от сухого угля. Процесс полукоксования угля осуществляется при температуре 500–550 °С, затвердевший полукокк прогревается до 700 °С, однако образующиеся летучие вещества практически не проходят в печи через зону нагрева до 700–750 °С и поэтому подвергаются вторичному высокотемпературному пиролизу в незначительной степени. Следовательно, выделяющаяся смола должна соответствовать по качеству первичным смолам полукоксования.

Каменноугольная смола, полученная из углей Шубаркольского разреза, относится к первичным смолам, т.е. к смолам, не подвергшимся вторичным термическим превращениям. В отличие от смол высокотемпературного коксования она имеет высокое содержание кислородсодержащих соединений, в основном фенолов и непредельных соединений. Смола полукоксования практически не содержит ароматических незамещённых соединений. Водород входит преимущественно в состав алифатических группировок (заместителей) ароматических и непредельных соединений. Смола состоит из большого количества соединений, причём компонентов, присутствующих в небольших количествах.

Для исследуемой каменноугольной смолы были определены групповой компонентный состав (масла, асфальтены, смолы); реологические свойства; показатели технического анализа; фракционный состав (легкая фракция до 170 °С, фенольная фракция 170–210 °С, нафталиновая фракция). Смолу разгоняли на фракции: <230 °С, 230–270 °С, 270–300 °С, 300–320 °С, 230–320 °С и отбирались пеки с различными техническими характеристиками. Фракции и пеки анализировали с помощью элементного анализа. Характеристика смолы и продуктов фракционирования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика смолы и продуктов фракционирования

Проба	Элементный состав, % daf					Н/С
	С	Н	О	N	S	
Смола	91,1	5,5	1,65	1,4	0,35	0,724
<230 °С	79,78	9,73	8,8	1,39	0,3	1,464
230–270 °С	81,11	9,69	8,4	0,49	0,31	1,434
270–300 °С	81,58	9,97	8,1	0,1	0,25	1,467
300–320 °С	82,79	9,53	7,1	0,31	0,27	1,381
230–320 °С	81,61	9,7	8,37	0,51	0,28	1,426
ПЕК № 3 ($T_{\text{разм.}} = 59\text{ °С}$)	82,85	7,55	8,58	1,03	0,28	1,094
ПЕК № 2 ($T_{\text{разм.}} = 71\text{ °С}$)	83,38	7,4	7,71	1,23	0,28	1,091
ПЕК № 3 окисл.	83,03	7,29	8,73	0,71	0,24	1,054
ПЕК № 2 окисл.	83,09	6,88	8,8	0,87	0,36	0,994

С ростом температуры кипения фракций содержание углерода возрастает с 79,8 до 82,8 %, а в пеке — с увеличением температуры размягчения. Содержание водорода во фракциях не превышает 9,73 %, а в пеках снижается до 7,55–7,40 %. Атомное отношение Н/С фракций находится в пределах 1,4–1,5, для пеков снижается до 0,9. Во всех фракциях и пеках содержатся более 8,0 % кислорода. Содержание серы не превышает 0,36 %.

В качестве основных параметров для характеристики углеводородного сырья служат следующие структурно-химические показатели: $n_{\text{ат}}$ — общее число атомов; $n_{\text{св}}$ — общее число связей; δ — параметр, характеризующий степень метаморфизма; B — параметр, характеризующий степень восстановленности органического вещества.

Общее число атомов всех основных элементов (С, Н, N, О, S) в единице массы (100 г) $n_{\text{ат}}$ рассчитывается по формуле:

$$n_{\text{ат}} = \sum_{i=1}^5 n_i = \sum_{i=1}^5 \frac{A_i}{m_i} = \frac{A_{\text{C}}}{12} + A_{\text{H}} + \frac{A_{\text{O}}}{16} + \frac{A_{\text{N}}}{14} + \frac{A_{\text{S}}}{32}, \quad (1)$$

n_i — число грамм-молей i -го элемента; A_i — процентное содержание i -го элемента; A_C — процентное содержание углерода; A_N — процентное содержание азота; A_S — процентное содержание серы; A_O — процентное содержание кислорода; m_i — атомная масса i -го элемента.

Общее число связей в органическом веществе горючих ископаемых (n_{cb}) рассчитывается следующим образом:

$$n_{cb} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 \omega_i^\sigma \cdot n_i = \frac{1}{2} (4 \cdot n_C + n_H + 3n_N + 2n_O + 2n_S) = \frac{A_C}{6} + \frac{A_H}{2} + \frac{3A_N}{28} + \frac{A_O}{16} + \frac{A_S}{32}, \quad (2)$$

ω_i^σ — число σ -связей i -го элемента в валентном состоянии.

Параметр, характеризующий степень метаморфизма (ненасыщенности) молекулы горючего ископаемого (δ) учитывает вклад всех элементов в состав органической массы и вычисляется по элементному составу:

$$\delta = 2(n_{cb} - n_{at}) = \frac{A_C}{6} - A_H + \frac{A_N}{14}. \quad (3)$$

Значения δ для твёрдых горючих ископаемых лежат в пределе:

$$-12,5(\text{метан}) \leq \delta \leq 16,67(\text{графит}).$$

Для характеристики степени ненасыщенности органического вещества горючих ископаемых служит также показатель η :

$$\eta = \frac{n_{am}}{n_C} = 1 + 12 \left(\frac{A_H}{A_C} \right) + \frac{6}{7} \left(\frac{A_N}{A_C} \right) + \frac{3}{4} \left(\frac{A_O}{A_C} \right) + \frac{3}{8} \left(\frac{A_S}{A_C} \right), \quad (4)$$

A_C — процентное содержание углерода; A_N — процентное содержание азота; A_S — процентное содержание серы; A_O — процентное содержание кислорода; m_i — атомная масса i -го элемента; n_C — число грамм-молей углерода (в 100 г.).

Значения данного показателя изменяются в следующих пределах:

$$1 \leq \eta \leq 5$$

Максимальное значение данного показателя равно 5 и соответствует метану, минимальное значение характерно для графита.

Параметр восстановленности углей (B) является структурным показателем, используется в качестве технологического параметра. Для характеристики восстановленности горючих ископаемых традиционно используются такие показатели, как: n_C/n_H , степень ароматичности, а также C^{daf} , H^{daf} . Чем больше содержит структура водорода, тем более она восстановлена. Показатель восстановленности рассчитывается так:

$$B = \frac{50(n_H - 2n_O - 3n_N - 2n_S)}{n_C + 1}. \quad (5)$$

Значения показателя B изменяется в следующих пределах:

$$0(\text{графит}) \leq B \leq 100(\text{метан}).$$

С увеличением степени метаморфизма (уменьшением количества водорода и гетероатомов) величина B приближается к нулю.

Результаты расчётов приведены в таблице 2.

Зависимости значений данных параметров от элементного состава углеводородного сырья изображены на рисунках 1–3. Известно, что с увеличением степени метаморфизма горючего ископаемого степень ненасыщенности его структуры увеличивается, тогда как показатель восстановленности увеличивается с увеличением количества водорода углеводородного сырья. Подобная закономерность наблюдается для продуктов фракционирования смолы, т.е. с увеличением температуры отбора фракций и усложнением их химического состава степень ненасыщенности увеличивается, а показатель восстановленности снижается.

Для рассмотрения исследуемого углеводородного сырья в единой системе природных горючих ископаемых построена зависимость δ – η (рис. 4). При этом крайние точки соответствуют метану и графиту. В представленных координатах рассмотренное углеводородное сырьё образует следующий ряд:



Структурно-химические показатели углеводородного сырья

Проба	$n_{ат}$	$n_{св}$	δ	η	B
Смола	13,306	18,197	9,783	1,753	28,935
<230 °С	17,037	18,870	3,666	2,563	54,353
230–270 °С	17,019	18,951	3,863	2,518	54,874
270–300 °С	17,289	19,106	3,634	2,543	57,201
300–320 °С	16,904	19,049	4,290	2,450	54,178
230–320 °С	17,066	19,034	3,938	2,509	54,702
ПЕК № 3 ($T_{разм.} = 59\text{ °С}$)	15,077	18,243	6,332	2,184	39,412
ПЕК № 2 ($T_{разм.} = 71\text{ °С}$)	14,758	17,884	6,251	2,176	39,570
ПЕК № 3 окисл.	14,817	18,116	6,598	2,141	38,041
ПЕК № 2 окисл.	14,425	17,940	7,028	2,083	35,193

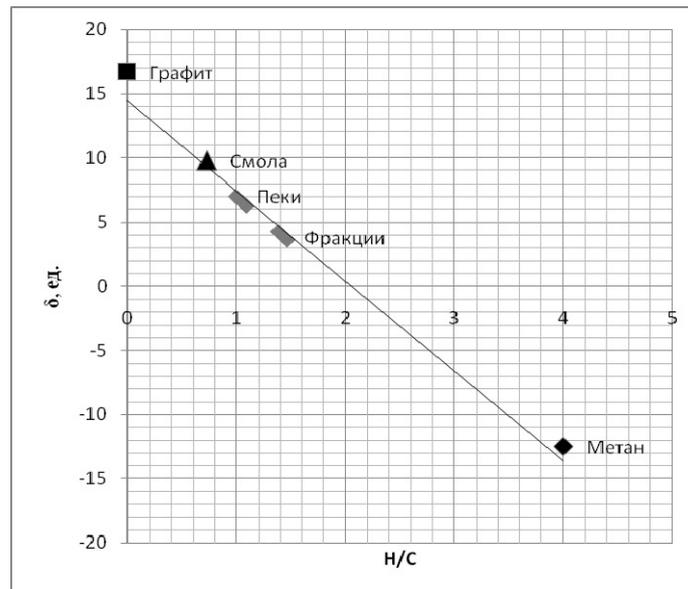


Рис. 1. Зависимость значений показателя степени метаморфизма от содержания водорода в составе углеводородного сырья

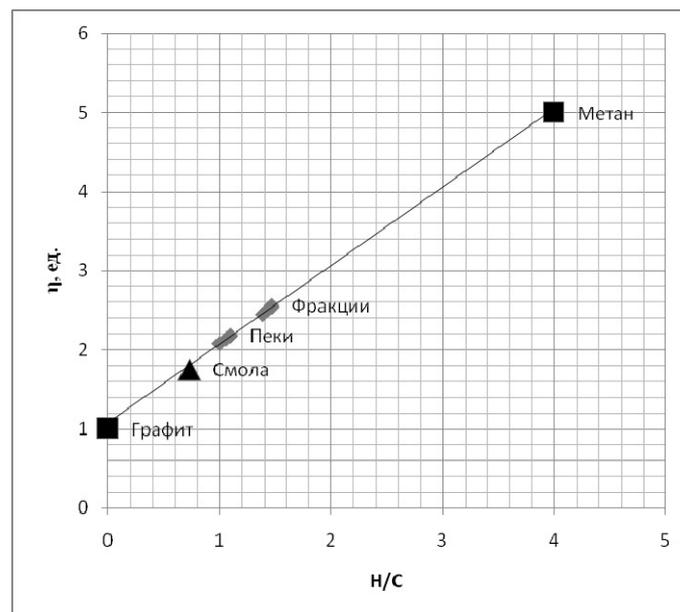


Рис. 2. Зависимость значений показателя степени ненасыщенности от содержания водорода в составе углеводородного сырья

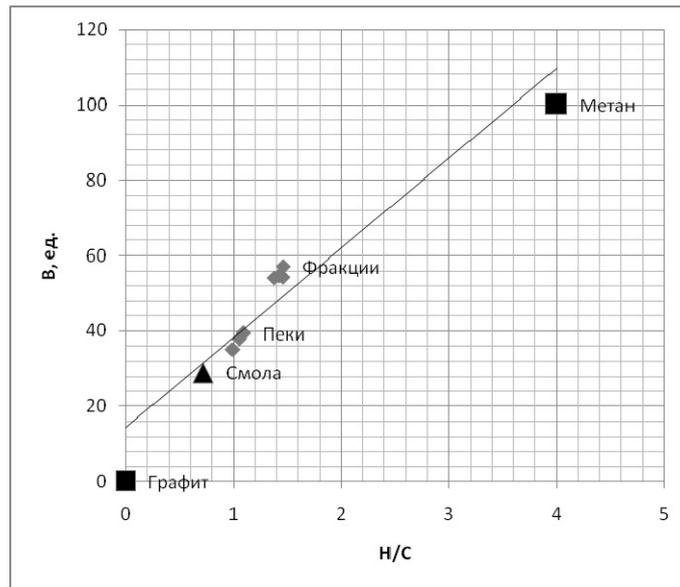


Рис. 3. Зависимость значений показателя восстановленности от содержания водорода в составе углеводородного сырья

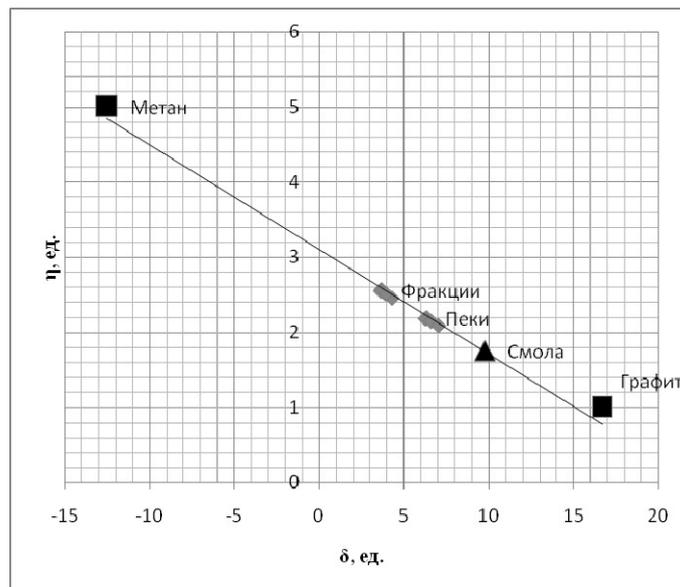


Рис. 4. Зависимость значений показателя степени метаморфизма от степени ненасыщенности углеводородного сырья

С помощью структурно-химических показателей ($n_{ат}$, $n_{св}$, δ , η , B) можно решать и практические задачи, т.е. определить основное направление нетопливного использования углеводородного сырья [4]. Так, значения δ для каменноугольной смолы лежат в пределах 9,0–10,4, а значения B — в пределах 23,4–28,8, следовательно, смола может составить хорошую сырьевую базу для процессов получения углеграфитовых материалов. Пеки по значениям данных показателей могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизационных процессов получения синтетических жидких топлив.

Таким образом, на основе данных элементного анализа были рассчитаны структурно-химические показатели для некоторых видов углеводородного сырья. Углеводородное сырье, рассмотренное в координатах степень ненасыщенности — степень метаморфизма, образует единый генетический ряд, что свидетельствует о возможности применения структурно-химической классификационной системы для характеристики не только горючих ископаемых естественного происхождения, но и углеводородного сырья вторичного происхождения.

Список литературы

1. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. — Челябинск: Metallургия, 1990. — 210 с.
2. Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и переработка каменноугольной смолы. — М.: Metallургия, 1992. — 256 с.
3. Зеленин Н.И., Фейнберг В.С., Чернышева К.Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л.: Наука, 1968. — 220 с.
4. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гагарин С.Г. Классификации горючих ископаемых по структурно-химическим показателям // Химия твёрдого топлива. — 2007. — № 5. — С. 3–14.

УДК 662.75

С.Ш.Иманбаев¹, М.И.Байкенов¹, М.Г.Мейрамов², З.С.Халикова¹, Н.Туменов¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;
²ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

ИЗУЧЕНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ОАО «САРЫ-АРКА СПЕЦКОКС»

Мақалада мұнай химиясы үшін өнімдерді алу әдістерін жетілдіру мақсатында «Сары-Арқа Спецкокс» ААҚ алған жартылай кокстеу шайырының физика-химиялық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген.

Results of physical-chemical characterizing of coking resin of «Sary-Arka spetskoks» JSC are presented in this paper to design methods of obtaining products for oil-chemistry.

Побочным продуктом производства ОАО «Сары-Арқа Спецкокс» является смола, объемы которой измеряются десятками тысяч тонн в год. Смола по составу отличается от смолы коксохимических производств и не может перерабатываться по технологии переработки каменноугольной смолы с получением соответствующих товарных продуктов. Для определения путей получения из смолы искоемых продуктов необходимо всестороннее физико-химическое изучение состава и свойств исходного сырья.

Производство спецкокса ОАО «Сары-Арқа Спецкокс» осуществляется по схеме полукоксования в аппаратах с внутренним подводом тепла, в которых получение полукокса сопровождается высоким выходом жидких продуктов, не подвергнутых воздействию высоких температур, и, следовательно, они должны соответствовать по качеству смолам полукоксования.

Смолы полукоксования подвергаются минимальному термическому воздействию и соединения, входящие в их состав, ближе по строению и виду функциональных групп к фрагментам, составляющим органическую массу углей. Поэтому для них характерно присутствие соединений в широком диапазоне молекулярных масс, относительно неустойчивых соединений с гетероатомами, с фенольными гидроксилами и двойными связями [1]. Ароматические соединения представлены высокозамещенными углеводородами, имеющими от одного до четырех колец [2].

Состав фенолов смол полукоксования, содержание которых для черемховских углей составляет 20–33 %, представлен, наряду с фенолом, крезолами и ксиленолами [1].

Из существующих методов обработки малопиролизованых смол выделяются два: по первому — вся смола подвергается высокотемпературному пиролизу, гидрокрекингу, замедленному коксованию с получением традиционных высокопиролизованых смол, топливных продуктов, кокса [3–7]; по второму — смолу фракционируют и ведут раздельную переработку фракций. Легкие фракции после обесфеноливания используют в виде технических продуктов, либо подвергают деструктивной гидрогенизации с целью получения топлив. Высококипящие фракции обрабатывают методами, применяемыми в нефте-, сланце- и коксохимии.

Ранее одним из наиболее рациональных способов переработки малопиролизованых смол считался гидрокрекинг. Так, в Германии с 1944 г. осуществлен в промышленности процесс производства жидких топлив путем гидрирования смолы, получаемой при полукоксовании в присутствии катализатора при высоком давлении. Однако из-за высокой стоимости и сложности этот процесс не получил широкого промышленного внедрения.

По данным патента ГДР [8] предлагается буроугольные смолы гидрировать при добавлении к ним смоляных дистиллятов, легких и средних масел процессов коксования и полукоксования, либо водорододонорных нефтяных фракций. Гидрирование проводится при температуре 280–480 °С и давлении 200–350 кг/см². В качестве катализатора использовались производные молибдена и никеля.

В СССР был разработан процесс деструктивной гидроароматизации фракции смолы, выкипающей до 360 °С, под давлением 40–100 атм в присутствии окисного алюмомолибденового катализатора при 525 °С.

Для всех вышеописанных способов недостатком является их высокая стоимость. Технологические трудности связаны с термической неустойчивостью малопирилизированных смол, следствием чего является закоксовывание аппаратуры и катализатора.

На СПК «Сланцы» в г. Кохтла-Ярве осуществляется коксование тяжелой фракции смолы, кипящей выше 350 °С. Способность сланцевых смол, как и смол полукоксования, к коксообразованию обусловлена значительным содержанием термически неустойчивых непредельных и нейтральных кислородсодержащих соединений и продуктов фенольного характера, которые при высоких температурах вступают в реакции конденсации и полимеризации [8]. Процессы конденсации нейтральных кислородсодержащих соединений происходят уже при невысоких температурах (200 °С) и сопровождаются выделением воды, а при 250 °С одновременно идут процессы дезоксидации. При относительно низких температурах коксования (350–420 °С) протекают вторичные процессы конденсации, которые приводят к образованию кокса.

На Ангарском нефтеперерабатывающем заводе при среднетемпературном коксовании Черемховских газовых углей выделяется около 150 тыс. т в год тяжелой смолы, не нашедшей квалифицированного применения [9], которая после удаления фенолов используется в качестве топлива.

Как было сказано выше, смола ОАО «Сары-Арка Спецкокс» по своим характеристикам соответствует смолам полукоксования и для поиска направлений ее применения необходимо всестороннее изучение ее свойств.

Методики исследования смолы

Определение содержания фенолов

Одним из сдерживающих факторов промышленного использования исследуемой смолы является наличие в ней фенолов, содержание которых достигает 25 %.

Суммарное содержание фенолов в смоле и во фракциях определялось экстракцией водным раствором щелочи по приращению объема щелочного слоя в бюретке Каттвинкеля (ТУ 2457–170–00190437–02), представляющей градуированную бюретку с двумя шарами на концах.

Нижний шар бюретки заполняют 10 %-ным раствором NaOH, насыщенным хлоридом натрия, до нижнего деления бюретки. Затем приливают 10–20 мл бензола и измеряют уровень щелочного слоя.

2–5 г смолы или фракции в 10–20 мл бензола переносят в бюретку Каттвинкеля, встряхивают в течение 5 мин и дают отстояться в течение 1 часа.

Концентрацию фенолов в пробе вычисляют по формуле:

$$C_{\phi} = \frac{V \cdot 1,04 \cdot 100}{m},$$

где V — приращение объема щелочного слоя (мл); 1,04 — средняя плотность фенолов (г/см³); m — масса фракции (г), взятая для анализа.

По результатам анализа установлено, что суммарное содержание фенолов в смоле составляет около 25 %.

Из литературных источников известно, что компоненты первичной смолы широко представлены гомологами фенола с длинными боковыми цепями и метильными заместителями, метильными и диметильными производными двухатомных фенолов, а также нафтолов.

Результаты по определению содержания фенолов во фракциях смолы ОАО «Сары-Арка Спецкокс» приведены в таблице 1.

Результаты показывают, что во фракциях исследуемой смолы содержание фенолов колеблется в интервале 35–45 %. Расчетное количество фенолов в смоле составляет 24,8 %.

Хроматографический анализ выделенных из фракций суммарных фенолов показал: фенолы, присутствующие в отгонах смолы, выкипающих до 270 °С, представлены главным образом фенолом, крезоломи и ксиленолами. Фракция 270–300 °С содержит до 40 % этих изомеров. Судя по тому, что в высококипящих фракциях, включая пек, присутствует значительное количество фенолов, при темпе-

ратуре нагрева в процессе дистилляции (которая не превышает 400 °С), деструкции с отщеплением оксигрупп не происходит или она незначительна (табл. 2).

Т а б л и ц а 1

Содержание суммарных фенолов во фракциях смолы

Пределы отбора фракции, °С	Выход фракции от смолы, %	Содержание фенолов, %	
		во фракции	в пересчете на смолу
< 230	10,5	41,5	4,4
230–270	15,1	37,0	5,6
270–300	17,1	41,0	7,0
>300	6,2	35,5	2,2
Всего >230	38,4	38,6	14,8
Пек	50,0	11,3	5,6
Итого	98,9		24,8

Т а б л и ц а 2

Состав фенолов по фракциям

Пределы отбора, °С	Содержание суммарных фенолов, %	Содержание, %				
		Фенол	<i>o</i> -Крезол	<i>m</i> -, <i>p</i> -Крезолы	Ксиленолы	Всего
230	41,5	15,8	19,0	28,9	36,2	99,9
230–270	37,0	5,3	10,6	28,2	50,3	94,4
270–300	41,0	0,7	1,2	4,1	33,9	39,9
300–360	35,5	Не определено				
Всего 230–360	38,6					

Исследование каменноугольной смолы методом хромато-масс-спектрометрии

Пробоподготовка: 1 г образца растворили в 20 мл ацетона и высушили сульфатом натрия. 1 мл раствора разбавили до 10 мл и добавили 10 мкл внутреннего стандарта *o*-пиколина и флуорантена с концентрацией 40 г/л. Концентрация стандартов в смоле составила 8 г/кг.

Анализ образца проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе HP 5890/5972 MSD фирмы Аджилент (США).

Идентификация веществ производилась по масс-спектральной базе данных NIST98. Результаты анализов смолы приведены в таблице 3. Концентрация веществ определена полуколичественно относительно флуорантена. Методом ВЭЖХ на приборе HP 1050 с диодной матрицей подтвердили содержание полиароматических углеводородов.

Т а б л и ц а 3

Компонентный состав смолы

№	Время выхода, мин	Название идентифицированных веществ	Концентрация веществ, г/л
1	2	3	4
1	7,65	Фенол	23,73
2	8,44	2,3-Диметилциклопент-2-ен-1-он	0,97
3	8,65	2-Метилфенол	14,31
4	8,94	3-Метилфенол	36,91
5	9,30	2,6-Диметилфенол	2,15
6	9,41	2,2,6,6-Тетраметил-4-пиперидинон	0,89
7	9,61	2-Этилфенол	2,96
8	9,74	2,4-Диметилфенол	17,19
9	9,95	3-Этилфенол	23,77
10	10,04	3,5-Диметилфенол	2,05

1	2	3	4
11	10,18	Азулен	7,63
12	10,25	1,2-Дигидроксибензол	6,41
13	10,30	2,4,6-Триметилфенол	0,65
14	10,43	4-Пропилфенол	1,21
15	10,49	2-Этил-6-метилфенол	5,37
16	10,59	4-Этил-3-метилфенол	4,74
17	10,62	3-Этил-5-метилфенол	1,54
18	10,77	Пропилфенол	7,89
19	10,81	4-Метил-1,2-дигидроксибензол	5,30
20	10,85	3,4,5-Триметилфенол	3,47
21	10,89	2,3,6-Триметилфенол	2,89
22	11,06	3-Метил-1,2-дигидроксибензол	11,11
23	11,16	1-Метилнафталин	2,51
24	11,30	2-Метилнафталин	5,05
25	11,40	6-Метил-2Н-1-бензопиран-2-он	0,87
26	11,46	2,3-Дигидро-1Н-инден-5-ол	4,67
27	11,49	2,3-Дигидрокситолуол	2,57
28	11,55	4-Гидрокси-фенилэтанол	1,95
29	11,66	3,5-Дигидрокситолуол	1,55
30	11,76	4-Этил-1,3-дигидроксибензол	6,92
31	11,82	Тетрадекан	7,79
32	11,94	1,2,3,4-Тетрагидро-1,1,6-триметилнафталин	1,24
33	12,00	1,3-Диметилнафталин	3,34
34	12,12	1,4-Диметилнафталин	3,03
35	12,15	2,6-Диметилнафталин	1,37
36	12,26	1,2-Диметилнафталин	2,64
37	12,34	2-Метилпентилбензол	2,17
38	12,45	1-Пентадецен	1,46
39	12,50	Пентадекан	4,26
40	12,69	1-Нафтол	3,09
41	12,75	2-Нафтол	2,64
42	12,79	2,3-Дигидро-3,3,5,6-тетраметил-1Н-инден-1-он	2,53
43	13,08	9-Эйкозен	4,01
44	13,13	Гексадекан	4,82
45	13,25	1,4,6-Триметилнафталин	4,34
46	13,35	2-Метил-1-нафтол	3,68
47	13,41	4-Метил-1-нафтол	4,15
48	13,54	7-Метил-1-нафтол	4,22
49	13,67	Ненасыщенный углеводород	1,76
50	13,72	Тридекан	8,88
51	13,82	1,6-Диметил-4-изопропилнафталин	3,16
52	13,97	1,2-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	2,63
53	14,09	3-Метил-2-изопропилбензофуран	1,75
54	14,14	1,4-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин	2,32
55	14,23	1-Тетрадецен	3,00
56	14,27	Октадекан	8,46
57	14,43	Фенантрен	0,75
58	14,48	Антрацен	1,40
59	14,69	Не идентифицирован	1,16
60	14,76	1-Гексадецен	2,41
61	14,80	Гексадекан	7,90
62	14,89	1-Тридецен	0,49
63	15,12	1-Метилфенантрен	1,46

1	2	3	4
64	15,19	2-Метилантрацен	2,05
65	15,30	Эйкозан	10,66
66	15,39	Циклогексадекан	0,90
67	15,49	Не идентифицирован	0,55
68	15,78	Генекозан	14,34
69	15,92	Флуорантен (стандарт)	8,00
70	16,21	1-Докозен	1,19
71	16,24	Гептадекан	8,96
72	16,59	2,4,5,7-Тетраметилфенантрен	3,79
73	16,68	Октадекан	12,54
74	17,02	Бензил-бутилфталат	0,99
75	17,10	Насыщенный углеводород	8,71
76	17,52	Циклопентадекан	8,88
77	17,97	Насыщенный углеводород	4,30
78	18,47	Гексатриконтан	2,97
79	19,02	Дотриконтан	1,82
80	19,66	Насыщенный углеводород	1,25
81	20,41	Насыщенный углеводород	0,89
82	20,48	Не идентифицирован	0,52
Итого			410,8

В результате изучения компонентного состава смолы методом газовой хромато-масс-спектрометрии идентифицированы соединения следующих классов: фенолы и крезолы, нафтолы, углеводороды с молекулярными массами 200–300, полиароматические углеводороды (нафталины, антрацены и фенантрен).

Проведена полуколичественная оценка содержания идентифицированных веществ в образцах.

Список литературы

1. *Чистяков А.Н.* Химия и технология переработки каменноугольных смол. — Челябинск: Metallurgy. Челябин. отд-е, 1990. — 160 с.
2. *Nayashi J. et al.* // Energy Fuels. — 1993. — Vol. 7. — P. 57.
3. Патент США 29767299. Способ переработки низкотемпературной смолы.
4. *Wailles P.C. et al.* // Fuel. — 1980. — Vol. 59. — P. 128.
5. Патент ГДР 128796. Способ каталитического гидрирования смоляных продуктов.
6. *Curpes R.* // Ann. mines Belg. — 1971. — № 5. — P. 575.
7. *Кричко А.А., Лазовой А.В., Львова Л.Н.* // Новые методы подготовки и термической переработки углей: Сб. — М.: Изд-во АН СССР. — 1961. — Т. 15. — С. 222.
8. *Зеленин Н.И., Фейнберг В.С., Чернышева К.Б.* Химия и технология сланцевой смолы. — Л., 1968.
9. *Матвеев Б.И., Титов И.П.* // Химия твердого топлива. — 1981. — № 1. — С. 51.

А.К.Турсунбаева

Карагандинский государственный технический университет

**ОПТИМАЛЬНОЕ РАЗМЕЩЕНИЕ РАЗБРЫЗГИВАТЕЛЕЙ
ПРИ КУЧНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ МЕТАЛЛОВ**

Металдардың үйінді сілтілеу кезінде пайда болатын граф теориясы негізінде суару жүйелердің оңтайлы орналастырылуы қарастырылған. Оның техникалық-экономикалық тұрғыдан тиімділігі дәлелденген.

Within the limits of the theory of counts questions of optimum placing irrigating systems are considered at compact leaching metals. The scheme of distribution will appear useful on the project of working out of deposit.

Введение

На практике подача раствора при кучном выщелачивании может обеспечиваться несколькими различными способами (а именно: методом заводнения или подпруживания; разбрызгивателями-вертушками; трубчатыми разбрызгивателями; обычной системой газонного распыления влаги и системами капельного орошения) [1].

Разбрызгиватели «Wiggler», представляющие собой хирургические трубки, вставленные в отверстия, высверленные по всей распределительной системе труб, на практике не обеспечивали равномерного распределения раствора и не получили широкого распространения.

Разбрызгиватели «Wobbler» — это эксцентрично посаженные вращающиеся оросители, которые нашли широкое применение в области кучного выщелачивания. Из-за того, что в их конструкции использован принцип вращения эксцентрично установленного рабочего органа, очень важно, чтобы система «Wobbler» надежно крепилась на стальных вертикальных водовыпусках на высоте не более 1 м от орошаемой поверхности.

«Wobbler» обеспечивает подачу раствора достаточно крупными каплями, что сводит к минимуму испарение. Система характеризуется различными конструкционными номерами, отличающимися объемами расхода жидкости при заданных значениях давления. Опыт эксплуатации установок в полевых условиях показал, что повышение однородности распределения раствора лучше всего достигается, если устанавливать каждый разбрызгиватель «Wobbler» со своим индивидуальным регулятором давления.

Точная дозировка подачи раствора применительно к конкретному проекту может быть обеспечена в результате правильного выбора конструкции и типоразмера разбрызгивателей; при этом, конечно, нельзя забывать о рациональном размещении разбрызгивателей и соблюдении расчетного давления в системе. Принятые к эксплуатации разбрызгиватели должны поддерживать одинаковые нормы расхода раствора внутри всего рабочего радиуса их действия. Рисунок иллюстрирует основные концепции, применяемые для достижения заданных схем распределения потоков раствора.

Применение теории графов к оптимальному размещению разбрызгивателей

Теория графов зародилась в ходе решения разных головоломок в XVIII в. и долго, как и вся дискретная математика, была «золушкой» серьезного математического мира [2]. В 30-е годы прошлого века она оформилась как самостоятельная дисциплина в работе венгерского математика Кенига. Созданные в ней конструктивные алгоритмы (построения эйлеровых циклов, путешествий по лабиринтам и пр.) не слишком многочисленны, но дискретная математика позволяет дать наглядное, наиболее удобное для человеческого восприятия представление о задаче, дать четкую постановку задачи, выяснить условия существования решения.

В последующие годы, особенно в связи с колоссальным увеличением вычислительных возможностей, дискретная математика стала рабочим инструментом теории конечных автоматов, теории информации, разработки систем связи, теории кооперативных игр, математической лингвистики, генной инженерии, военного планирования, аппарата сетевого планирования и управления сложными техническими проектами и т.д. [2–4].

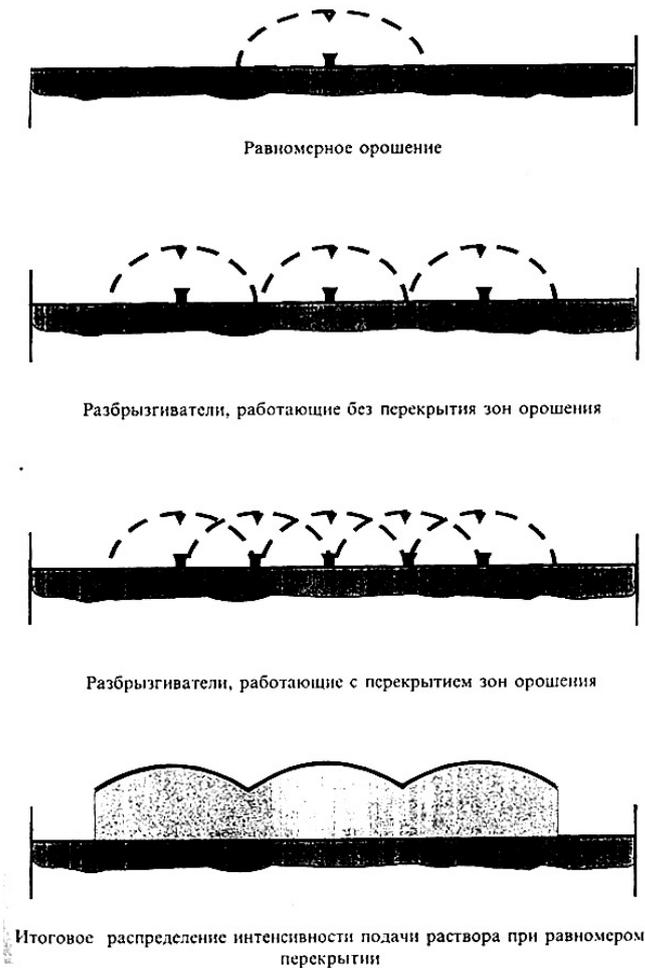


Рис. Применение разбрызгивателей [1]

Если мы ставим задачу размещения разбрызгивателей с точки зрения полного покрытия штабеля и чтобы это было не слишком дорого, то мы приходим к задаче дискретного и целочисленного математического программирования, которую можно решить в терминах теории графов.

Сделаем сначала общую постановку задачи. Пусть имеются N ($j = 1, 2, \dots, N$) участков, где необходимо поставить разбрызгиватели мощностью W_i , $i = 1, 2, \dots, m$. W_i — это дискретные числа, которые могут представлять и мощность разбрызгивателя, и суммарные затраты средств, вкладываемых на установку разбрызгивателя на тот или иной участок. Пусть задана технологическая матрица A , элементы a_{ij} которой означают эффективность применения W_i на j -участке. Теперь требуется так распределить заданные дискретные величины W_i , чтобы получить максимум эффекта при ограниченном суммарном объеме ресурса W_0 .

Математически задача формулируется следующим образом:

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \rightarrow \max \quad (1)$$

при

$$\sum_{j=1}^N W_i \cdot \varepsilon_{ij} \leq W_0, \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^m \varepsilon_{ij} = 1 \text{ для } j = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Здесь a_{ij} — элемент технологической матрицы, выражающий какой-либо эффект; W_i — i -я мощность разбрызгивателя или i -й объем ресурса; ε_{ij} — целочисленная переменная, принимающая значение 1, если W_i направляется на j -участок, и значение 0 — в противном случае.

В качестве a_{ij} может быть мощность разбрызгивателя на j -участке при затрате W_i объема капиталовложений. Технологическая матрица имеет вид.

Технологическая матрица А

i	участки j ресурсы W_i	1	2	...	N
		1	W_1	a_{11}	a_{12}
2	W_2	a_{12}	a_{22}	...	a_{2N}
...
m	W_m	a_{m1}	a_{m2}	...	a_{mN}

В терминах теории графов задача (1)–(3) интерпретируется следующим образом. Известен квазиупорядоченный граф, состоящий из N ($j = 1, 2, \dots, N$) подмножеств вершин, представляющих собой участки. В каждом подмножестве содержится ровно m вершин ($i = 1, 2, \dots, m$), т.е. столько, сколько вариантов распределения разбрызгивателей (или ресурсов). В каждой вершине графа заданы два числа: a_{ij} и W_i . Их назовем весами вершин.

Требуется найти на графе путь, начинающийся в подмножестве $j = 1$ и оканчивающийся в подмножестве $j = N$, который удовлетворяет условиям:

- в рассматриваемый путь обязательно входит только по одной вершине из каждого N подмножеств;
- сумма чисел a_{ij} выбранных вершин максимальна;
- сумма чисел W_i этих же вершин пути не превышает значения W_0 .

Алгоритм решения данной задачи заключается в следующем.

Шаг 1. В каждом столбце технологической матрицы определяем максимальный элемент и обозначаем его $a_{i_{\max j}}$. Очевидно, сумма $\sum_{j=1}^N a_{i_{\max j}} = A_0$ является максимально возможной величиной эффекта.

Шаг 2. Проверяем выполнение условия (2).

Если сумма $\sum_{j=1}^N W_{i_{\max j}} \cdot \varepsilon_{i_{\max j}} = R_0 \leq W_0$, то задача решена. Набор из N элементов $a_{i_{\max j}}$ составляет оптимальный план задачи. Если же $R_0 \geq W_0$, то переходим к шагу 3.

Шаг 3. Действия шага 3 направлены на то, чтобы получить посредством последовательной замены элементов первоначального набора такой набор элементов в технологической матрице, относительно которого выполняется условие (2). При этом из новых таких возможных наборов выбирается тот, для которого среднее значение эффекта от использования единицы ресурса является максимальным.

Если заменить какой-либо элемент $a_{i_{\max j}}$ из первоначального набора другим элементом a_{ij} j -го столбца, то суммарная величина эффекта A_0 уменьшается на $a_{i_{\max j}} - a_{ij}$ и станет равной $A_0 - (a_{i_{\max j}} - a_{ij})$. Тогда объем ресурса, вкладываемого в участок j , также изменится на величину $W_{i_{\max}} - W_i$. Суммарный объем ресурса, направляемый на все N участков, станет $R_0 - (W_{i_{\max}} - W_i)$.

Тогда необходимо заменить в первоначальном наборе элементов $a_{i_{\max j}}$ такой элемент, чтобы величина принимала максимальное значение.

$$C_{ij}^1 = \frac{A_0 - (a_{i_{\max j}} - a_{ij})}{R_0 - (W_{i_{\max}} - W_i)}, \quad (4)$$

$i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, N; i_{\max} \neq i$.

Число C_{ij}^1 представляет собой упомянутое выше среднее значение эффекта от использования единицы ресурса (мощности) в объеме $R_0 - (W_{i_{\max}} - W_i)$.

Значение C_{ij} вычисляем для каждого элемента $a_{ij} \neq a_{i_{\max j}}$ в каждом столбце j и затем находим среди них максимальное.

Элемент a_{ij} , соответствующий этому максимуму, входит в новый набор элементов вместо $a_{i_{\max j}}$.

Переходим к выполнению шага 2 — проверке условия (2) для нового плана из элементов технологической матрицы, т.е. мы анализируем неравенство $R_0 - (W_{i_{\max}} - W_i) = R_1 \leq W_0$.

Если это неравенство имеет место, то задача решена. В противном случае снова переходим на повторение шага 3. При этом в формуле (4) вместо A_0 берется A_1 , а вместо R_0 принимается R_1 .

Как описано в шаге 1, $\sum_{j=1}^N a_{i_{\max} j} = A_0$, значения A_1 и R_1 соответствуют числителю и знаменателю

(4) для максимального C_{ij}^1 . В качестве элементов $a_{i_{\max} j}$ принимаются элементы нового набора плана.

При последующих повторениях в шаге 3 получаем:

$$C_{\max} = \max(C_{ij}^k), A_k, R_k. \quad (5)$$

Если среди C_{ij}^k имеется несколько одинаковых максимумов, то выбираем среди них такой, для которого числитель формулы (4) больше.

Так как величина C_{ij}^k есть среднее значение эффекта от использования единицы ресурса, то выбором максимума среди них мы добиваемся получить наибольший средний эффект от использования единицы объема ресурса. Это влечет к максимальному суммарному эффекту при соблюдении условия (2). Следовательно, выбор величины C_{\max} обеспечивает нам сходимость алгоритма и оптимальность плана.

Рассмотрим численный пример, используя схему на рисунке 1. Возьмем 4 объединенных участка. Пусть в нашем распоряжении есть 5 разбрызгивателей различной мощности (третья схема на рис.): 600, 1200, 1800, 2400, 3000 Вт. Это наши ресурсы — W_i . Для простоты расчетов ресурсы W_i будем представлять в единицах 600 Вт. Тогда $W_1 = 1, W_2 = 2, W_3 = 3, W_4 = 4, W_5 = 5$.

Элементы матрицы таблицы означают величину экономической эффективности при наличии капиталовложений в каждый участок (тыс. тенге). Эта величина оценивалась из стоимости разбрызгивателей, их числа и из существующих расценок пусконаладочных работ. Стоимость маломощного разбрызгивателя мощностью 600 Вт составляет примерно 8 тыс. тенге и возрастает на 40 % при двойном увеличении мощности.

Требуется так распределить разбрызгиватели по четырем участкам, чтобы достичь максимального экономического эффекта при наличии 5 разбрызгивателей.

Шаг 1. Выбираем в каждом столбце матрицы максимальный элемент, получаем план, состоящий из следующих элементов таблицы:

$$a_{51} = 10; W_5 = 5; a_{52} = 10; a_{43} = 10; W_4 = 4; a_{54} = 9; W_5 = 5.$$

$$A_0 = \sum_{j=1}^5 a_{i_{\max} j} = 10 + 10 + 10 + 9 = 39;$$

$$R_0 = \sum_{j=1}^5 W_{i_{\max}} = 5 + 5 + 4 + 5 = 19.$$

Шаг 2. $R_0 = 19 > W_0 = 10$.

Условие (1.29) не выполняется, т.е. требуемое число разбрызгивателей больше, чем в наличии. Перейдем к шагу 3.

Шаг 3. Первый столбец ($j = 1$):

$$C_{11}^1 = \frac{39 - (10 - 2)}{19 - (5 - 1)} = 2,05;$$

$$C_{21}^1 = \frac{39 - (10 - 3)}{19 - (5 - 2)} = 2,00;$$

$$C_{31}^1 = \frac{39 - (10 - 6)}{19 - (5 - 3)} = 2,06;$$

$$C_{41}^1 = \frac{39 - (10 - 5)}{19 - (5 - 4)} = 1,89.$$

Аналогичные вычисления проводятся и для других столбцов. Максимальным среди C_{ij}^1 будет $C_{\max} = C_{34}^1 = 2,18$. Следовательно, вместо элемента $a_{54} = 9$ в план входит элемент $a_{34} = 7$.

После первой итерации имеем план:

$$a_{51} = 10, a_{52} = 10, a_{43} = 10, a_{34} = 7, C_{\max} = 2,18.$$

Так как $R_1 = 17 > W_0 = 10$, то снова переходим к шагу 3, но вместо $A_0 = 39$ принимаем $A_1 = 37$, вместо $R_0 = 19$ — значение $R_1 = 17$.

После второй итерации, повторив все действия шага 3, получаем план:

$$a_{51} = 10, a_{52} = 10, a_{33} = 9, a_{34} = 7; \\ a_2 = 36, R_2 = 16, C_{\max} = 2,25.$$

После третьей итерации:

$$a_{31} = 6, a_{52} = 10, a_{33} = 9, a_{34} = 7; \\ a_3 = 32, R_3 = 14, C_{\max} = 2,28.$$

После четвертой итерации:

$$a_{31} = 6, W_3 = 3, a_{12} = 2, W_1 = 1, a_{33} = 9, W_3 = 3, a_{34} = 7, W_3 = 3, \\ a_4 = 24, R_4 = 10, C_{\max} = 2,40.$$

Итак, получен оптимальный план, поскольку $R_4 = W_0 = 10$.

Полученный нами результат означает, что нам необходимо 10 маломощных разбрызгивателей (600 Вт), чтобы покрыть всю зону орошения.

Заключение

В настоящее время в Казахстане не освоено около 65 % разведанных золотосодержащих месторождений. Наиболее экономичным методом добычи золота является кучное выщелачивание. Представленная в настоящей работе схема распределения разбрызгивателей окажется полезной на стадии технико-экономического обоснования проекта разработки того или иного месторождения.

Список литературы

1. Кучное выщелачивание золота. Зарубежный опыт и перспективы развития. Справочник / Под ред. В.В.Караганова и Б.С.Ужкенова. — М., Алматы, 2002. — 260 с.
2. Цой С., Цхай С.М. Прикладная теория графов. — Алма-Ата: Наука, 1971 — 500 с.
3. Харари Ф. Теория графов. — М.: Мир, 1973. — 512 с.
4. Басакер Р., Саати Т. Конечные графы и сети. — М.: Наука, 1974. — 368 с.

УДК: 541.64 + 678.744

Г.К.Кудайберген¹, Ж.К.Садакбаева², Ж.Е.Ибраева², С.Е.Кудайбергенов², К.К.Есенбаева¹

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

²Институт полимерных материалов и технологий, Алматы

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ЗОЛОТА

Ионды-плазмалық бурку әдісімен алтынның жұқа қабаты түсірілген полиэтилентерефталат қабықшаларының құрылымдық ерекшеліктеріне микроскопиялық зерттеу жүргізілген. Қалыңдығы 3–30 нм қабаттардағы металдардың механикалық сипаттамалары (пластикалық деформация шамасы, беріктілігі) олардың қабат қалыңдығының азаюына қарай өсетіні көрсетілген.

Mechanical properties of nanocomposites on the basis of polyethyleneterephthalate and gold. Microscopic studies of structural peculiarities of poly(ethyleneterephthalate) films, on which thin gold layers were deposited by ion-plasma method, have been carried out. It has been shown that mechanical characteristics of metals (the value of plastic deformation, durability) in layers with thickness 3–30 nm increase with decrease of layer thickness.

Полимерные пленки с тонкими металлическими покрытиями нашли широкое практическое применение в микроэлектронике, вычислительной технике, фармацевтической и упаковочной промышленности [1], в связи с чем изучение свойств таких систем имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение. Однако, несмотря на исключительную важность сведений о свойствах веществ-

ва в наносоостоянии, проблема их оценки пока далека от своего решения. В частности, практически отсутствуют сведения о деформационно-прочностных свойствах твердого тела, имеющего размеры единицы-десятки нанометров, что объясняется, в первую очередь, экспериментальными трудностями испытаний объектов столь малого размера.

В данной работе предложен новый подход для оценки деформационно-прочностных свойств межфазных слоев золота, нанесенного на полиэтилентерефталатную пленку.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной подложки использовали промышленные пленки аморфного неориентированного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 100 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6×20 мм. Слои золота на поверхности пленки получали методом ионно-плазменного напыления на установке «Eiko IB-3» при токе 2 мА. Толщину наносимого золота регулировали временем напыления. В выбранных условиях напыления толщина металла составляла от 3 до 30 нм. Растяжение пленок до необходимой степени удлинения с постоянной скоростью 10 мм/мин осуществляли на динамометре «Instron-1122». Температура деформирования составляла 20 °С и 90 °С, т.е. ниже и выше температуры стеклования ПЭТФ.

Микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-520», атомно-силового микроскопа «Nanoscope-IIIa» («Digital Instruments», Санта-Барбара, США) в контактном режиме сканирования и трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) «LEO 912AB» с OMEGA-фильтром (Carl Zeiss, Германия). В последнем случае исследовали на просвет ультратонкие срезы полимера, полученные с помощью алмазного ножа на микротоме фирмы «Reichert-Jung».

Для определения толщины металлического покрытия в зависимости от времени его напыления на стеклянные пластинки наносили слои золота различной толщины ионно-плазменным методом, варьируя время напыления, после чего в нанесенном на стекло покрытии деревянным острием делали царапину, и полученный разрыв исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в режиме контактных сил (использование полимерной подложки вместо стеклянной не дало результатов вследствие податливой поверхности полимера, из-за чего деревянное острие процарапывало его на большую глубину и оценка толщины покрытия становилась невозможной). Результаты такой оценки представлены на рисунке 1.

Разрыв в покрытии отчетливо регистрируется с помощью АСМ (рис. 1а), а соответствующая ему профилограмма (рис. 1б) позволяет с достаточно высокой точностью оценить толщину нанесенного покрытия.

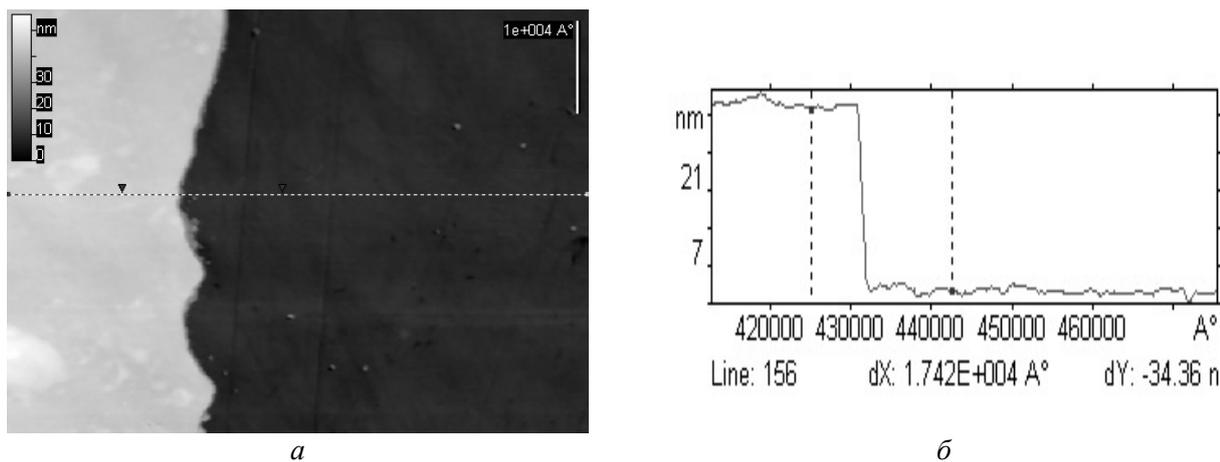


Рис. 1. АСМ-изображение и профилограмма поверхности стекла с тонким золотым покрытием (светлая часть на микрофотографии слева — слой золота, темная часть справа — поверхность стекла)

Таким путем был получен калибровочный график в координатах толщина покрытия — время напыления, который в дальнейшем использовали для нанесения на ПЭТФ пленки слоя золота или платины необходимой толщины.

В работах [2–5] проведено прямое электронно-микроскопическое исследование поверхности полимерных пленок с тонкими твердыми покрытиями после их деформации в условиях одноосного растяжения. Показано, что независимо от физического состояния полимерной подложки фрагментация покрытия осуществляется преимущественно по механизму «деления каждого фрагмента на две равные части» [5]. В случае, когда полимерная подложка находится в высокоэластическом состоянии, покрытие разрушается с образованием не только фрагментов, но и регулярного микрорельефа вдоль оси вытяжки композита. На рисунке 2 представлена электронная микрофотография рельефа поверхности ПЭТФ пленки, на которую было нанесено тонкое (10 нм) золотое покрытие, после ее растяжения на 50 % при 90 °С. Хорошо видно, что разрушение покрытия на поверхности полимера-подложки сопровождается возникновением ансамбля фрагментов (светлые полосы), достаточно однородных по размерам.

Регулярная фрагментация жесткой оболочки обусловлена особенностями передачи механического напряжения от податливого основания твердому покрытию через границу раздела. Независимо от того, однородно или неоднородно (с образованием шейки) деформируется податливая подложка, средний размер (L) фрагмента разрушения в направлении оси растяжения оказывается равным [6, 7]:

$$L = 3h\sigma^*/\sigma_0, \quad (1)$$

где h — толщина покрытия; σ^* — предел его прочности и σ_0 — напряжение в подложке.

Таким образом, деформация полимера с тонким твердым покрытием позволяет связать важнейшую характеристику твердых тел — их прочность при растяжении, со средним размером фрагментов разрушения L , возникающих при деформировании указанных систем. Размер фрагментов легко определяется в прямых микроскопических экспериментах. Очевидно, что найденная взаимосвязь является основой прямого метода оценки деформационно-прочностных свойств покрытий любой толщины, в том числе и нанометрового диапазона, нанесенных на полимерные подложки.

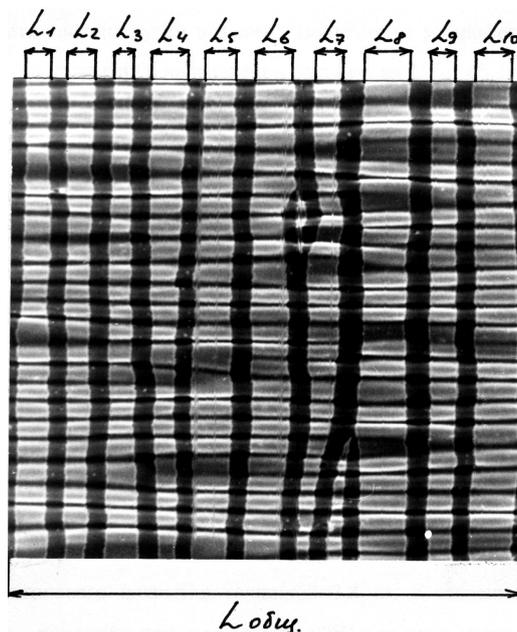


Рис. 2. Схема для расчета величины пластической деформации покрытия при растяжении полимера подложки

Изменение механических свойств покрытий связано с образованием межфазного переходного слоя, представляющего собой очень тонкую (на нанометровом уровне) дисперсию металлических кластеров, внедренных в полимер [8]. Слой образуется в ходе нанесения металла в поверхностном слое полимера методом ионно-плазменного напыления.

Для установления влияния структуры межфазного промежуточного слоя на картину фрагментации покрытия, и, соответственно, деформационно-прочностные свойства нанокompозитов, представляло интерес выявить влияние на указанные характеристики способа нанесения покрытия — прерывного и непрерывного. Прерывный (поэтапный) режим был выбран для предотвращения нагрева по-

лимерной подложки в ходе нанесения покрытия, т.е. через 1 минуту напыления образец охлаждался в течение 10 мин. В непрерывном режиме остановок в режиме напыления не происходило. Можно было предположить, что вследствие нагревания полимерной подложки большее количество металла может быть имплантировано в поверхностный слой полимера, что, в свою очередь, приведет к увеличению толщины или изменению структуры промежуточного слоя.

Полученные нанокомпозиты с различной номинальной толщиной золота в прерывном и непрерывном режиме напыления были подвергнуты растяжению при 20 °С и 90 °С, т.е. соответственно ниже и выше T_c полимерной подложки. На первый взгляд, наблюдаемая картина фрагментации и рельефообразования покрытий не зависят от режима напыления металла (рис. 3). Образующиеся в ходе разрушения фрагменты ориентированы в направлении, перпендикулярном оси вытяжки полимера, а направление образования микрорельефа совпадает с направлением вытяжки подложки.

На основании полученных микрофотографий была определена средняя ширина фрагментов разрушения и с помощью уравнения (1) вычислены прочность и величина пластической деформации покрытий для двух режимов напыления металлов.

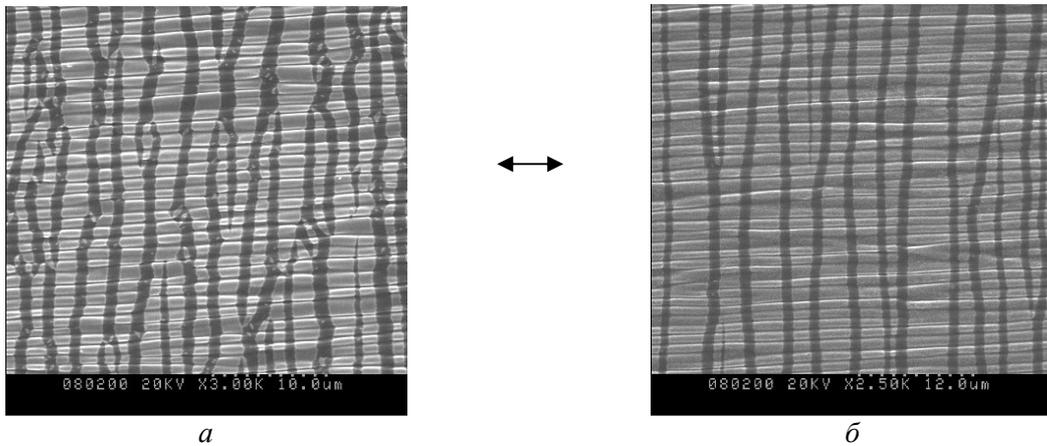


Рис. 3. Микрофотографии разрушения золотого покрытия толщиной 10 нм на ПЭТФ подложке после одноосного растяжения на 100 % при 90 °С при прерывном (а) и непрерывном (б) режимах напыления. Светлым полосам соответствуют полосы металла, а темным — полимера. Стрелкой обозначена ось растяжения полимерной подложки

Найдено, что ширина фрагментов разрушения и их прочность зависят от способа нанесения покрытия на ПЭТФ-подложку: независимо от температуры растяжения для прерывного режима напыления металла ширина фрагментов больше, чем для непрерывного.

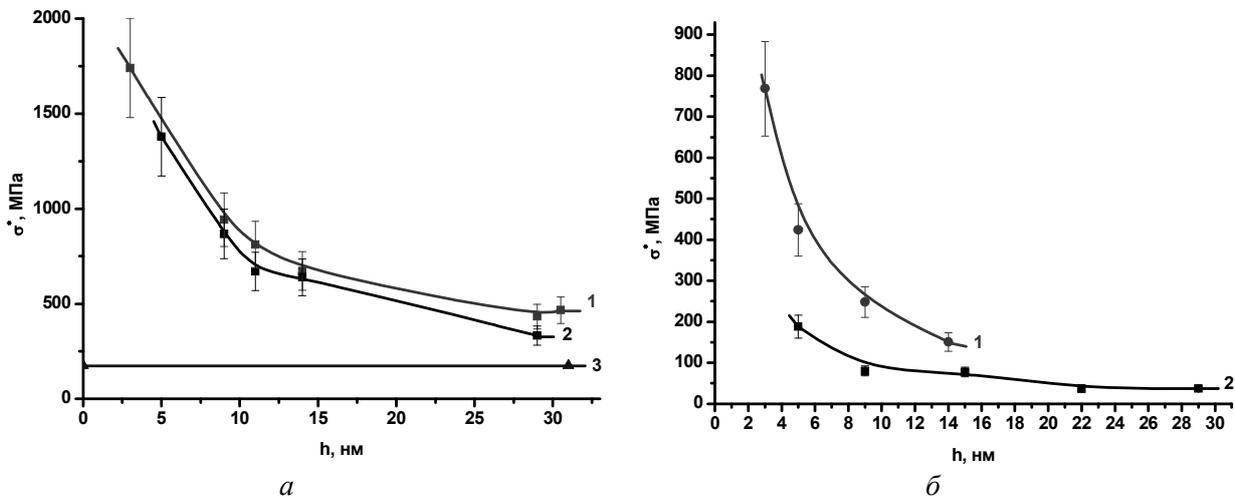


Рис. 4. Зависимость прочности (σ) золотого покрытия при 20 °С (а) и 90 °С (б) от толщины нанесенного покрытия для прерывного (1) и непрерывного (2) режимов нанесения покрытия. Прочность золота в блоке (3)

Зная ширину фрагментов разрушения L и номинальную толщину покрытия h , а также напряжение в полимере σ_0 , рассчитанное из динамометрических кривых растяжения, были определены прочности покрытий согласно уравнению (1).

На рисунке 4 представлены графики зависимости прочности покрытия на ПЭТФ-подложке от его номинальной толщины для двух режимов напыления золота и двух температур растяжения нанокомпозигов.

Видно, что в области малых толщин (3–15 нм), независимо от температуры растяжения (20 °С или 90 °С), прочность слоев увеличивается с уменьшением толщины нанесенного покрытия. При толщине слоя более 20 нм прочность покрытия перестает зависеть от толщины. Как уже упоминалось, это явление связано с тем, что в процессе ионно-плазменного напыления металла происходит его частичное проникновение в поверхностный слой полимера, что, в свою очередь, приводит к формированию дисперсного композита, в котором частицы наполнителя и полимер перемешаны на наноуровне. Такая структура нанокомпозита облегчает скольжение частиц металла по полимерным прослойкам, и этот механизм деформации обеспечивает увеличение прочности в нанокристаллических материалах [9]. При увеличении толщины покрытия вклад межфазного промежуточного слоя в общую прочность покрытия непрерывно снижается, и поэтому прочность уменьшается и становится сопоставимой с прочностью металла в блоке.

Эффект упрочнения металлического покрытия при уменьшении его толщины имеет общий характер и проявляется как при прерывном, так и непрерывном режимах напыления. Однако размер фрагментов, а соответственно, и прочность покрытия при прерывном режиме напыления, оказались выше, чем при непрерывном режиме. Заметим, что влияние режима напыления на прочность покрытий для ПЭТФ, деформированного в стеклообразном состоянии (деформация при 20 °С) проявляется в меньшей степени, чем для ПЭТФ, деформированного в каучукоподобном состоянии (деформация при 90 °С). Влияние режима напыления металла на ширину фрагментов разрушения и прочность покрытия может быть связано с изменениями в межфазном переходном слое. Очевидно, это связано с тем, что при прерывном способе напыления количество металла, имплантированного в поверхностный слой полимера, увеличивается, в связи с чем возрастает и влияние переходного слоя на измеряемую величину прочности.

Для нанокомпозитов ПЭТФ с золотом, полученных в двух режимах напыления металлов и деформированных при 20 °С, была определена зависимость пластической деформации от номинальной толщины покрытия (рис. 5). Величина пластической деформации покрытий различной природы при деформировании полимера-подложки определяется согласно уравнению, связывающему размеры фрагментов разрушения с деформациями полимера и покрытия [6]:

$$\varepsilon_{\text{покр.}} = \frac{L_{\text{покр.}}}{L_{\text{общ.}}} \lambda_{\text{полим.}} - 1, \quad (2)$$

где $L_{\text{покр.}}$ и $L_{\text{общ.}}$ — ширина фрагментов разрушения и общая длина образца или отрезка, на котором проведены измерения; λ — степень вытяжки полимера.

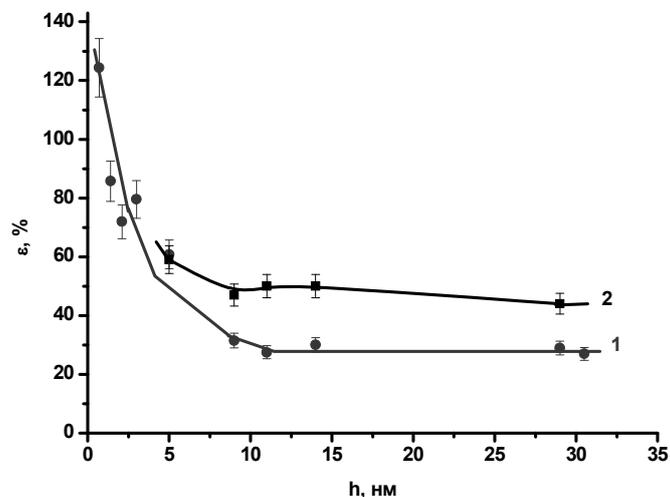


Рис. 5. Зависимость величины пластической деформации золотого покрытия (ε) при 20 °С от толщины нанесенного покрытия для прерывного (1) и непрерывного (2) режима нанесения покрытия

Более высокие значения пластической деформации наблюдаются для режима непрерывного напыления металла, т.е. более высокая прочность покрытия соответствует его меньшей по величине пластической деформации.

Таким образом, нанесение тонких покрытий на полимерные пленки с последующей их деформацией позволяет получать объективную информацию о деформационно-прочностных свойствах твердых тел в слоях нанометрового диапазона в условиях одноосного растяжения. Показано, что механические характеристики металлов (величина пластической деформации, прочность) в слоях толщиной 3–30 нм возрастают с уменьшением толщины слоя, что связано с уменьшением размеров кристаллитов и существованием межфазного переходного слоя, в котором частицы металла перемешаны с тонкими полимерными прослойками на наноуровне. Изменение режима напыления металла оказывает влияние на деформационно-прочностные свойства покрытий, что связано с изменением структуры межфазного промежуточного слоя.

Список литературы

1. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. — М.: Физматлит, 2008. — 203 с.
2. Волинский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. Структурно-механические аспекты деформации систем «твердое покрытие на податливом основании» // ЖВХО. — 1998. — Т. 42. — № 3. — С. 57–65.
3. Volynskii A., Bazhenov S., Lebedeva O., Bakeev N. Mechanical buckling instability of thin coatings deposited on soft polymer substrates // J. Mater. Sci. — 2000. — Vol. 35. — P. 547–560.
4. Volynskii A., Bazhenov S., Lebedeva O. Multiple cracking of rigid platinum film covering polymer substrate // J. Appl. Polymer Sci. — 1999. — Vol. 72. — P. 1267–1278.
5. Баженов С.Л., Волинский А.Л., Лебедева О.В. и др. Новый механизм поверхностной неустойчивости в полимерах с тонким металлическим покрытием // Высокомолек. соед. А. — 2001. — Т. 43. — № 5. — С. 844–859.
6. Волинский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. Явление возникновения регулярного микрорельефа при деформировании полимеров, имеющих твердое покрытие // ДАН. — 1997. — Т. 355. — № 4. — С. 491–502.
7. Huck W.T.S., Bowden N., Onck P. Ordering of spontaneously formed buckles on planar surfaces // Langmuir. — 2000. — Vol. 16. — № 7. — P. 3497–3508.
8. Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А. и др. О структуре межфазного слоя на границе металлическое покрытие–полимерная подложка // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 5–6. — С. 114–120.
9. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. — М.: Янус, 2007. — 178 с.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Абдрашитова Д.Ш.** — магистрант кафедры органической химии и химии ВМС, Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск.
- Адекенов С.М.** — профессор кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Аймуханов А.К.** — преподаватель кафедры спектроскопии конденсированного состояния, физический факультет, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Аксартов М.М.** — доцент кафедры химической технологии и экологии к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Алиев Н.У.** — директор Института нефти и газа д.х.н., профессор, КазНТУ им. К.Е.Сатпаева, Алматы.
- Алимбеков А.З.** — магистрант химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Алламбергенова З.Б.** — соискатель, Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы.
- Антонов А.Ю.** — студент 4 курса химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Аяпбергенов К.А.** — профессор кафедры органической химии и полимеров д.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Байбек А.** — Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана.
- Байкенов М.И.** — зав. кафедрой химической технологии и экологии д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Балмагамбетова Л.Т.** — соискатель кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Болатбаев К.Н.** — профессор кафедры органической химии и химии ВМС д.т.н., Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск.
- Важев В.В.** — профессор кафедры химии д.х.н., Костанайский государственный педагогический институт.
- Важева Н.В.** — доцент кафедры химии к.п.н., Костанайский государственный педагогический институт.
- Валитов Д.А.** — Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск.
- Галиева А.Р.** — магистрант химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Досмагамбетова С.С.** — профессор кафедры химии д.х.н., Евразийский национальный университет, Астана.
- Дуйсенбекова Л.К.** — магистрант, Карагандинский государственный технический университет.
- Дюсекеева А.Т.** — доцент кафедры неорганической и технической химии к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова.
- Едрисов А.Т.** — Казахстанско-Российский университет, Астана.
- Есенбаева К.К.** — инженер кафедры химической технологии и экологии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

- Жакина А.Х.** — с.н.с. к.х.н., ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда.
- Жаксыбай Г.М.** — магистрант кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Жокижанова С.К.** — соискатель кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Жолболсынова А.С.** — д.х.н., профессор, Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск.
- Ибраев Н.Х.** — д.ф.-м.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова.
- Ибраева Ж.Е.** — с.н.с. к.х.н., Институт полимерных материалов и технологий, Алматы.
- Иманбаев С.Ш.** — соискатель кафедры химической технологии и экологии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Казанцев А.В.** — профессор кафедры органической химии и полимеров д.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Каримова А.Б.** — доцент кафедры химической технологии и экологии к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова.
- Кенжетаева С.О.** — доцент кафедры органической химии и полимеров к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Кочегина Е.В.** — инженер кафедры химической технологии и экологии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Кудайберген Г.К.** — студентка химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Кудайбергенов С.Е.** — д.х.н., профессор, Институт полимерных материалов и технологий, Алматы.
- Кухарева А.Ю.** — магистрант 2 курса, Костанайский государственный педагогический институт.
- Лещенко М.С.** — студентка химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Ли М.Л.** — доцент кафедры органической химии и полимеров к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Мейрамов М.Г.** — к.х.н., ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда.
- Мендыбаев Р.М.** — студент факультета информационных технологий, Карагандинский государственный технический университет.
- Мерхатулы Н.** — зав. кафедрой неорганической и технической химии д.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Минаева Е.В.** — ст. преподаватель кафедры органической химии и полимеров к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Мұсабекова А.С.** — Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана.
- Мустафин Е.С.** — зав. лабораторией инженерного профиля «Физико-химического метода исследования» к.х.н., доцент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Нурмаганбетова М.Т.** — доцент кафедры органической химии и полимеров к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Омашева А.В.** — доцент кафедры органической химии и полимеров к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Островной К.А.** — преподаватель кафедры органической химии и химии ВМС, Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск.
- Охмат О.П.** — студентка химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Рустембеков К.Т.** — профессор кафедры неорганической и технической химии д.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова.
- Садакбаева Ж.К.** — м.н.с., Институт полимерных материалов и технологий, Алматы.

- Саликова Н.С.** — к.х.н., доцент, Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск.
- Салькеева Л.К.** — зав. кафедрой органической химии и полимеров д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Сейтембетов Т.С.** — х.ғ.д., профессор, Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана.
- Сельдюгаев О.Б.** — Карагандинский университет «Болашак».
- Смагулов Ж.К.** — доцент кафедры спектроскопии конденсированного состояния к.ф.-м.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Смоленков Ю.Ю.** — магистрант кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Сугралина Л.М.** — доцент кафедры органической химии и полимеров к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Тайшибекова Е.К.** — магистрант кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Ташенова А.К.** — д.х.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.
- Тосмаганбетова К.С.** — Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.
- Тукенов Н.** — соискатель кафедры химической технологии и экологии, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова.
- Турсунбаева А.К.** — к.х.н., профессор, Карагандинский государственный технический университет.
- Халикова З.С.** — доцент кафедры химической технологии и экологии к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова.
- Цебрук А.В.** — магистрант 1 курса, Костанайский государственный педагогический институт.
- Шамбилова Г.К.** — к.х.н., профессор, Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова.
- Шерметова С.Х.** — магистрант, Костанайский государственный педагогический институт.
- Шибаетова А.К.** — магистрант кафедры органической химии и полимеров, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова.