

**ҚАРАГАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

**ХИМИЯ сериясы
№ 4(72)/2013
Серия ХИМИЯ**

Қазан—қараша—желтоқсан
26 желтоқсан 2013 ж.
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады
Октябрь—ноябрь—декабрь
26 декабря 2013 г.
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

**Собственник РГП Карагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор

Е.К.КУБЕЕВ,

академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук

Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, редактор д-р хим. наук;
3.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук;
А.П.Прокофьев, д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов, д-р хим. наук (США);
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук (Украина);
Н.У.Алиев, д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук;
В.П.Малышев, д-р техн. наук;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук;
А.Б.Татеева, отв. секретарь канд. хим. наук

Редакторы Ж.Т.Нұрмұханова
Техн. редактор В.В.Бутыйкин

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

Басуга 24.12.2013 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 8,75 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 986.

Подписано в печать 24.12.2013 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 8,75 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 986.

Отпечатано в типографии
издательства Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: <http://www.ksu.kz>

© Карагандинский государственный университет, 2013

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство № 13110-Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМУНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Кенжетаева С.О. 2-Амино-4-фенилтиазолдың жаңа күкіртқұрамды туындыларын синтездеу туралы	4
Сәлкеева Л.К., Хасенова Г.Т., Минаева Е.В., Тайшибекова Е.К., Жортарова А.А., Смақова Л.А., Сагатов Е.Т., Сәлкеева А.К. Фосфорорганикалық қосылыстар негізінде резенкелер үшін жанудың тежеушілері	9
Идрисов А.Н., Байкенов А.М., Мантель А.И., Иргибаева И.С., Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н. Ұсақ дисперсті ұнтақтар алу үшін колданылатын меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырлардың физикалық қасиеттеріне реакция температурасының әсерін зерттеу	14
Кройтер Й., Бүркөев М.Ж., Тәжжабаев Е.М., Қажымұратова А.Т., Жұмагалиева Т.С., Жапарова Л.Ж., Борсынбаев А.С., Жұнісова С.М. Альбумин негізіндегі полимерлі нанобөлшектердің синтезі және сипаттамасы	20
ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ	
Барашков Н.Н., Алдонгаров А.А., Иргибаева И.С., Мантель А.И. Органикалық бояғыштардың полимерлі композиттерінің люминесцентті қасиеттеріне алтын нанобөлшектерінің әсері.....	28

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Мерхатұлы Н., Войтичек П., Әбеуова С.Б., Бақытжан Г., Сулеймбекова З.С. α-Сантониннің азотқұрамды туындыларының синтезі және биологиялық белсенділігі	37
Таймасова Ш.Т., Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Көкетай Т.Ә. Мыстың негізгі сульфаты антлерит пен мыстың гидрооксосульфаты брошантиттің тербелмелі күйлері мен жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің есептемесі.....	41
Ерқасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Рысқалиева Р.Г., Абдуллина Г.Г., Колпек А. 25 °C-дегі кальций нитраты – карбамид – азот қышқылы – су жүйесіндегі ерігіштік	49
Сиязова А.Б., Сейтжанова Ш.С., Омаров Х.Б., Әбсәт З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б. 298,15 K және 101,3 kPa қысым жағдайында Ca(AsO ₂) ₂ – Ca ₃ (AsO ₄) ₂ – H ₂ O жүйесінің Eh–pH координатасындағы термодинамикалық сараптамасы ...	55

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кенжетаева С.О. О синтезе новых серосодержащих производных 2-амино-4-фенилтиазола.....	4
Salkeyeva L.K., Khassenova G.T., Minayeva Ye.V., Tayshibekova Ye.K., Zhortarova A.A., Smakova L.A., Sagatov Ye.T., Salkeyeva A.K. Rubber flame retardants based on organophosphorus compounds.....	9
Идрисов А.Н., Байкенов А.М., Мантель А.И., Иргибаева И.С., Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н. Изучение влияния температуры реакции на физические свойства получаемых меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, используемых для получения мелкодисперсных порошков.....	14
Kreuter J., Burkeyev M.Zh., Tazhbayev Ye.M., Kazhmuratova A.T., Zhumagalieva T.S., Zhaparova L.Zh., Borsynbayev A.S., Zhunussova S.M. Synthesis and characterization of polymeric nanoparticles based on albumin.....	20

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Барашков Н.Н., Алдонгаров А.А., Иргибаева И.С., Мантель А.И. Влияние наночастиц золота на люминесцентные свойства полимерных композиций органических красителей	28
---	----

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Merkhatuly N., Vojtšek P., Abeuova S.B., Bakytzhan G., Suleimbekova Z.S. Synthesis and biological activity of nitrogen-containing derivatives of α-santonin	37
Таймасова Ш.Т., Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Кокетай Т.А. Расчет колебательных состояний и температурной зависимости теплопроводности основного сульфата меди антлерита и гидрооксосульфата меди брошантита.....	41
Ерқасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Рысқалиева Р.Г., Абдуллина Г.Г., Колпек А. Растворимость в системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °C.....	49
Сиязова А.Б., Сейтжанова Ш.С., Омаров Х.Б., Абсәт З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б. Термодинамический анализ системы Ca(AsO ₂) ₂ – Ca ₃ (AsO ₄) ₂ – H ₂ O в координатах Eh–pH при 298,15 K и 101,3 kPa	55

**ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ
ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ**

Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж.,
Балабекова Да.А., Есебаев Б.О., Тлеубергенова А.Б.,
Бержанова Р.С. Ультрадыбыстық кавитацияның модельдік қосылыштардың химиялық айналымдарына әсері 60

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР 65

2013 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында» жарияланған мақалалардың көрсеткіші. «Химия» сериясы 67

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
И ЭКОЛОГИЯ**

Baikenov M.I., Tateyeva A.B., Matayeva A.Zh.,
Balabekova D.A., Yessebayev B.O., Tleubergenova A.B., Berzhanova R.S. The impact of ultrasonic cavitation on the chemical transformations of model compounds 60

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 65

Указатель статей, опубликованных в «Вестнике Карагандинского университета» в 2013 году. Серия «Химия» 67

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ӘОЖ 547.789:547.566

С.О.Кенжетаева

Е.А.Бекетов атындағы Караганды мемлекеттік университеті
(E-mail: kenzhetaeaeva58@mail.ru)

2-Амино-4-фенилтиазолдың жаңа күкіртқұрамды туындыларын синтездеу туралы

Макалада 2-амино-4-фенилтиазолдың күкірткөміртекпен әрекеттесу барысында жаңа күкіртқұрамды туындылары синтезделгені туралы мәліметтер көлтірілген. Дитиокарбаматтық тұздың алкилдеу, ацилдеу және тотығу реакциялары зерттеліп, реакцияның оңтайлы жүру жағдайлары көрсетілген. Зерттеулер нәтижесінде 2-амино-4-фенилтиазолдың жаңа күкіртқұрамды туындылары синтезделді.

Кілт сөздер: 2-амино-4-фениламинотиазол, күкірткөміртек, дитиокарбаматтар, алкилдеу, ацилдеу реакциялары, тиурамдисульфид.

Органикалық қосылыстардың ішінде маңызды орынды гетероциклді қосылыстар алады, және осы себептен олар әрқашанда зерттеушілердің назарында болуда. Оларға деген қызығушылық, біріншіден, олардың есімдіктер мен жануарлар ағзасындағы маңызды ролімен түсіндіріледі [1]. Екінші жағынан — гетероциклды қосылыстар физиологиялық белсенділіктің алуан түрлеріне ие болады [2].

Гетероциклды қосылыстардың ішінде ерекше орынды тиазол және оның туындылары алады. Тиазол және оның функционалды туындылары әр түрлі фармакологиялық белсенділік көрсетеді. Олардың ішінде антигистаминдік, қызу түсіретін және паразиттерге, гельминттерге және вирустарға қарсы препараттар табылған [3].

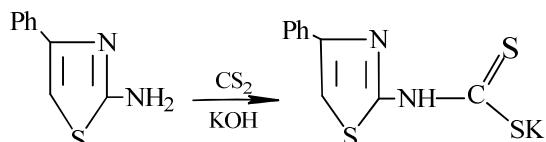
Тиазол қатарының қосылыстары мұнай өнімдерінің антиоксиданттары, вулкандаудың үдетушілері және фотохромдық қосылыстар ретінде кеңінен қолданылады.

4-Фенил-2-аминотиазолдың негізінде жаңа күкіртқұрамды туындыларын синтездеу және зерттеу мақсатымен, біз ацетофенонның тиомочевина мен йодтың қатысында әрекеттесуі нәтижесінде 4-фенил-2-аминотиазолды синтездедік. Оның молекуласында бос біріншілік амин тобы болғандықтан, сол топ арқылы әр түрлі химиялық модификацияларын жүргізуі шештік.

Біріншілік аминдердің күкірткөміртекпен негіздік ортада әрекеттесуі дитиокарбамин қышқылдарының туындыларына әкелетіні әдебиеттерден белгілі [4]. Дитиокарбамин қышқылдарының туындыларына деген қызығушылық (бұрыннан белгілі және жақсы зерттелгендеріне қарамастан) жылдан жылға өсу үстінде, себебі олар ғылым мен техниканың көлтеген салаларында кеңінен қолданылады.

Дитиокарбаматтарды алу әдістерінің бірі — біріншілік, екіншілік аминдерге сілтінің (калий гидроксиді, натрий гидроксиді) спирттегі ерітіндісінде күкіртті көміртекпен әсер ету. Шығымы жоғары дитиокарбаматтар алифатты, ароматты және гетероциклды аминдердің хлороформда триэтиламиннің қатысында күкіртті көміртекпен әрекеттесуі нәтижесінде түзіледі.

Зерттеуіздің алғашқы сатысында алынған 4-фенил-2-аминотиазолдың күкірт көміртекпен реакциясын зерттедік.



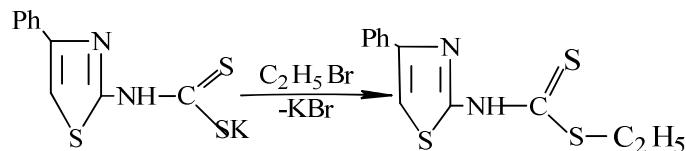
Реакцияны сулы-спиртті ортада калий сілтісінің қатысында жүргіздік. Реакция толық аяқталу үшін реакциялық қоспаны қосымша 3–4 сағ бөлме температурасында араластырдық. Тұзілген дитиокарбаматтық тұздың тұнбасын сүзіп кептірдік. Синтезделген өнім ақшыл ұнтақ, этанолда жақсы ериді, бензолда ерімейді.

Дитиокарбамин қышқылдарының тұздары әр түрлі реакцияларға түсуге бейім, солардың ішінде маңызды болып дитиокарбамин қышқылдарының эфиirlері түзілуіне әкелетін, алкилдеу және ацилдеу реакциялары болып табылады.

Дитиокарбамин қышқылдарының күрделі эфиirlері бейтарап күкіртқұрамды реагенттер-экстрагенттер қатарына жатады. Олардың ішінде элементтерді экстракциялық бөліп алууда қолданылатын туындылары табылған.

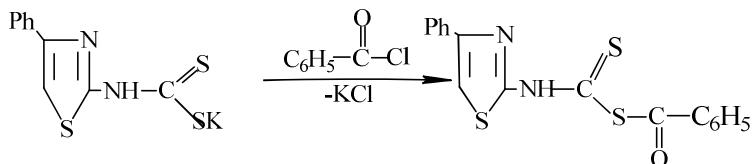
Дитиокарбамин қышқылдарының эфиirlері ішінде ауыл шаруашылығында қолданылатын фунгицидтік, инсектицидтік және гербицидтік белсенді заттардың бар екендігі белгілі. Медицинада тиокарбамин қышқылдарының туындылары гиполипидемиялық, гипотензивтік белсенді және грибокқа қарсы әрекет ететін қасиеттерге ие заттар ретінде қолданылады. Сонымен қатар бірқатар дитиокарбаматтардың ағзадағы азот оксидінің әндогенді лиганда — L-аргининді жолмен тотықтыру синтезіне жауапты белсенді ингибитор ретінде қолданылатыны анықталған [4].

Синтезделген 4-фенил-2-аминотиазолдың дитиокарбаматтық тұзының химиялық қасиеттерін зерттеу мақсатымен біз оның алкилдеу және ацилдеу реакцияларын зерттедік. Алкилдеу реакциясында реагент ретінде бромды этилді қолдандық. Реакцияны спирттік ортада дитиокарбаматтық тұзға бромды этилді тамшылатып, бөлме температурасында қарқынды араластыра отырып, жүргіздік. Экзотермиялық эффект байқалмады. Реакцияны жұқақабатты хромотография тәсілімен бақылап отырыдық. Реакция толық аяқталу үшін реакциялық қоспаны 1–1,5 сағ мөлшерінде су моншасында қыздырыдық.



Алынған 4-фенил-тиазолилкарбамин қышқылының этилді эфири сары-қоңыр кристалдық зат болып табылады.

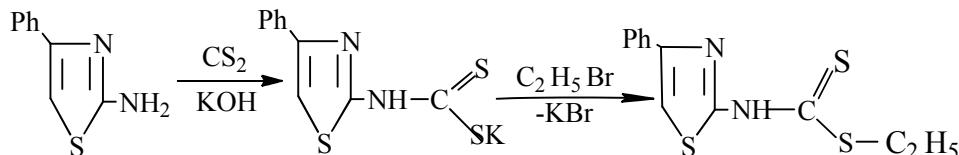
4-Фенил-2-аминотиазолдың дитиокарбаматтық тұзының ацилдеу реакциясын жүргізуде, біз ацилдеуші реагент ретінде бензой қышқылының хлорангидридін қолдандық.

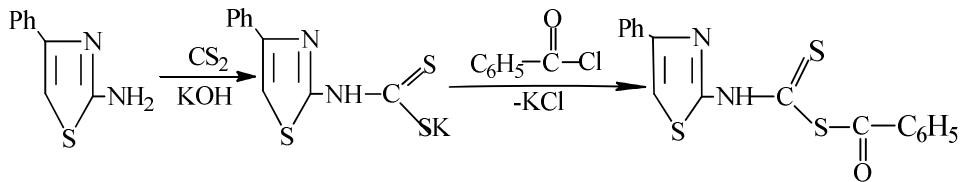


Реакцияны спирттік ортада дитиокарбаматтық тұзға бензоилхлоридті тамшылатып, бөлме температурасында қарқынды араластыра отырып, жүргіздік. Реакция барысында экзотермиялық эффект байқалды.

Алынған 4-фенилтиазолилкарбамин қышқылының бензоилді эфири түссіз, ине тәріздес кристалдар түрінде алынды.

Дитиокарбамин қышқылдары тұздарының алкилдеу және ацилдеу реакцияларын *in situ*, яғни 4-фенил-2-аминотиазолдың күкірткөміртекпен әрекеттескенде түзілетін дитиокарбаматтық тұзын бөліп алмай-ақ, сол реакциялық массага сәйкес, алкил- немесе ацилгалогенидті қосу арқылы, жүргізуға де болады.

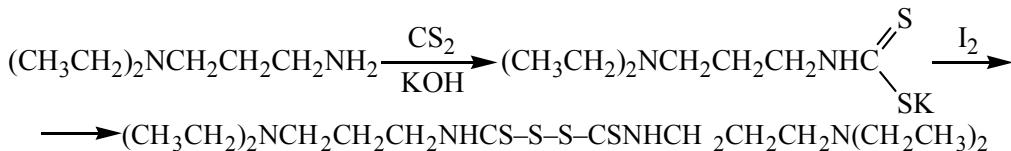




Дитиокарбамин қышқылдары туындыларының ішінде (дитиоуретандар, тиурамдисульфидтер, сульфенамидтер) вулканизацияны жылдамдатуға, сынап және асыл металдар иондарының сорбенттегі ретінде қолданылатын қосылыстар табылған. Солардың ішінде маңыздылары болып тиурамдисульфидтер есептеледі. Олардың ішінде әр түрлі биологиялық белсенділікке ие заттар анықталған [5].

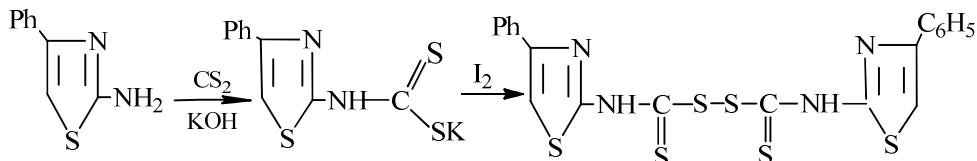
Осы қосылыстар класының тағы бір көзінен белгілі өкілі резинотехникалық өнеркәсіпте вулкандауды ұдетуге қолданылады. Ғылыми практикада тетраметилтиурамдисульфид кластерлерді зерттеуде пайдаланылады. Бұл қосылыстар аналогтарының ЖИТС-ті емдейтін препарат ретінде ұсыну мүмкіндігі зерттелуде. Ал медицинада гипертонияны емдеуде көзінен қолданылып жүрген «Клофелин» препараты тетраметилтиурамдисульфидтен синтезделеді [5].

Осындай маңыздылығына және кең қолданылу салаларына қарамастаң, әдебиеттік мәліметтер ішінде бұл саладағы зерттеулер тек шектеулі аминдерді пайдаланып жүргізілгенін көрсетеді. Мысалы, біз диэтиламинопропиламиннің негізінде, оның дитиокарбаматтық тұзын кристалдық йодпен тотықтыру арқылы N,N-бис(диэтиламинопропил)тиурамдисульфидті синтездегенбіз:



Тиурамдисульфидтер женіл синтезделеді және қолайлы алыну әдістерінің ішінде дитиокарбамин қышқылдарының тұздарын тотықтыру әдісін атап кетуге болады.

Біз 4-фенил-2-аминотиазолдың негізінде жана тиурамдисульфид алу мәссаңмен, 4-фенил-2-аминотиазолдың дитиокарбаматтық тұзын кристалдық йодпен тотықтыру нәтижесінде, алғаш рет N,N-бис(4-фенилтиазолил)тиурамдисульфидті синтездедік.



Синтезделген қосылыстардың құрылышы ИК- және ПМР-спектрлерінің көмегімен дәлелденді.

Эксперименттік бөлім

Синтезделген қосылыстардың ИК-спектрлері «Nicolet Avatar-360» спектрометрінде KBr таблеткаларында жазылған. ЯМР¹H спектрлері «Bruker DRX500» спектрометрінде жазылған (ішкі стандарт — ГМДС).

Барлық реакциялардың журу барысы және қосылыстардың даралығы «Silufol UV-254» стандартты пластиналарында жұқақабатты хроматография әдісімен бақыланған.

Калийдің 4-фенилтиазолидитиокарбаматы. Үш мойынды колбаға 3,52 г 2-амино-4-фенилтиазолдың және 1,12 г калий гидроксидінің 30 мл спирттегі және 3 мл судағы ерітіндісін құйып, араластырады. Бөлме температурасында 1,52 г күкірткеміртектің 2 мл спирттегі ерітіндісін тамшылатып қосады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 3–4 сағ араластырады. Түзілген тұнбаны сузді және кептіреді. Шығымы: 2,08 г (76 %). Балқу температурасы 199 °C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3300–3100 (NH), 580–685, 1206 (C=S), 1306, 1126, 1089 (NH-CS).

4-Фенилтиазолидитиокарбамин қышқылының бензоилді эфири. Үш мойынды колбаға 3,52 г 2-амино-4-фенилтиазолдың және 1,12 г калий гидроксидінің 30 мл спирттегі және 3 мл судағы ерітіндісін құйып, араластырады. Бөлме температурасында 1,52 г күкірткеміртектің 2 мл спирттегі ерітіндісін тамшылатып қосады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 3–4 сағ араластырады. Араластыруды жалғастыра отырып, тамызғыш арқылы 2,81 г бензоил хлоридін қосады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 2–3 сағ араластырады. Реакция нәтижесінде түзілген сарғыш

тұнбаны сүзеді, кептіреді. Шығымы 86 %. Балқу темп. 184 °C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3300–3100 (NH), 580–685, 1206 (C=S), 1306, 1126, 1089 (NH-CS), 1705 (C=O).

4-Фенилтиазолидитиокарбамин қышқылының этилді эфири. Үш мойынды колбаға 3,52 г 2-амино-4-фенилтиазолдың және 1,12 г калий гидроксидінің 30 мл спирттегі және 3 мл судағы ерітіндісін құйып, арапастырады. Бөлме температурасында 1,52 г күкірткөміртектің 2 мл спирттегі ерітіндісін тамшылатып қосады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 3–4 сағ арапастырады. Арапастыруды жалғастыра отырып, тамызғыш арқылы 2,18 г бромэтан қосады. Реакциялық қоспаны тағы 2 сағаттай арапастырады, түзілген ақ ұнтақты сүзеді. Шығымы 72 %. Балқу темп. 168 °C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3300–3100 (NH), 580–685, 1206 (C=S), 1306, 1126, 1089 (NH-CS).

N,N'-бис(4-фенилтиазолил)тиурамдисульфид. Үш мойынды колбаға (арапастыргышпен және термометрмен жабдықталған) 0,02 моль (2,96 г) 2-амино-4-фенилтиазол және 3 мл суда ерітілген 0,02 моль (1,12 г) KOH қосылады. Қарқынды арапастыра отырып, тамызғыш арқылы 0,02 моль CS₂ (1,52 мл) 10–15 мл спирттегі қоспасын ақырын қосады. Реакциялық массаны шамамен 2 сағ арапастырудан кейін 0,02 моль I₂ (5,08 г) қосады. Реакция толық аяқталу үшін бөлме температурасында ЖҚХ бойынша бақылап, арапастырылады. Соңынан йод түсі жойылғанша реакциялық қоспаға натрий тиосульфатының ерітіндісін қосады. Түзілген тұнбаны сүзеді, кептіреді. Қайта кристалданыруды этапнолдан жүргізеді. Шығымы 7,53 г (75 %). Балқу темп. 180 °C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3300–3100 (NH), 580–685, 1206 (C=S), 1306, 1126, 1089 (NH-CS). ЯМР ¹H спектр, δ, м.д.: 3,9–4,0 (H, NH); 7,21–7,4 (C₆H₅, CH). Табылды, %: C 47,52; H 2,48; N 11,31; S 38,76. C₂₀H₁₄N₄S₆. Есептелді, %: C 47,81; H 2,79; N 11,15; S 38,25.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений. — М.: Высш. шк., 1978. — 559 с.
- 2 *Машковский М.Д.* Лекарственные средства: В 2 т. — Т. 2. — 10-е изд. — М.: Медицина, 1985. — С. 576.
- 3 *Буркеев М.Ж., Кенжетаева С.О. и др.* О синтезе некоторых дитиокарбамоилфосфитов // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2007. — № 2 (46). — С. 60, 61.
- 4 *Кенжетаева С.О.* Новые N-замещенные производные роданина // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2009. — № 4 (56). — С. 102–106.
- 5 *Амосова С.В., Шаулина Л.П., Ратовский Т.В., Бирюкова Е.И. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. — 2003. — № 6. — С. 831–835.

С.О.Кенжетаева

О синтезе новых серосодержащих производных 2-амино-4-фенилтиазола

В статье даны сведения о синтезе новых серосодержащих производных 2-амино-4-фенилтиазола, полученных в результате взаимодействия его с сероуглеродом. Исследованы реакции алкилирования, ацилирования и окисления дитиокарбаматной соли, приведены оптимальные условия синтеза. В результате проведенных исследований синтезированы новые серосодержащие производные 2-амино-4-фенилтиазола.

S.O.Kenzhetayeva

Synthesis of new sulfur-containing derivatives of 2-amino-4-phenylthiazole

The paper provides information on the synthesis of new sulfur-containing derivatives of 2-amino-4-phenylthiazole as a result of reaction with carbon disulfide. The reactions of alkylation, acylation and oxidation of dithiocarbamate salt were investigated and the optimum conditions of synthesis were established. New sulfur derivatives of 2-amino-4-phenylthiazole were synthesized in the result of studies carried out.

References

- 1 Ivanskiy V.I. *Chemistry of heterocyclic compounds*, Moscow: Vysshaya shkola, 1978, 559 p.
- 2 Mashkovsky M.D. *Medical products*, Moscow: Medicine, 1985, Book 2, 10th ed., p. 576.
- 3 Burkeyev M.Zh., Kenzhetayeva S.O. et al. *Bulletin of Karaganda State University. Chemistry Series [Vestnik Karagandinskogo Universiteta, Seriya Khimiya]*, 2007, 2(46), p. 60–61.
- 4 Kenzhetayeva S.O. *Bulletin of Karaganda State University, Chemistry Series [Vestnik Karagandinskogo Universiteta, Seriya Khimiya]*, 2009. 4(56), p. 102–106.
- 5 Amosova S.V., Shaulina L.P., Ratovsky T.V., Biryukova E.I. et al. *Chemistry for Sustainable Development*, 2003, 6, p. 831–835.

L.K.Salkeyeva¹, G.T.Khassenova¹, Ye.V.Minayeva¹, Ye.K.Tayshibekova¹,
A.A.Zhortarova¹, L.A.Smakova¹, Ye.T.Sagatov¹, A.K.Salkeyeva²

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Karaganda State Technical University*

(E-mail: lsalkeeva@mail.ru)

Rubber flame retardants based on organophosphorus compounds

In the work presented oxyethylidenediphosphonic acid and its ammonium salt were proposed as rubber flame retardants and rubber formulations were elaborated. The effect of the flame retardant additives on the mechanical properties of rubber was studied, and the degree of fire protection was determined. It was shown that the rubber with the addition of oxyethylidenediphosphonic acid had a higher degree of fire resistance compared to the rubber with oxyethylidenediphosphonic acid ammonium salt.

Key words: flame retardants, oxyethylidenediphosphonic acid, trichlorethylphosphate, oxyethylidenediphosphonic acid triammonium salt, vulcanization and scorching.

The use of flame retardants in order to reduce the flammability of rubber has long been known and effectively used these days. It was given the interpretation of the mechanism of action of individual substances and synergistic effect of combinations of various substances such as a mixture of antimony trioxide and chlorinated paraffin, or a combination of phosphates and borates, and hydroxides of magnesium and aluminum. However, the final decision on the effectiveness of certain flame retardants in each case can be made after the experiment. A direct transfer of data is not possible because of the large variety of rubber grades, rubber compounding ingredients and rubber mixtures formulations.

The purpose of this study is to search for effective flame retardants for rubbers which are used as inflammable rubberized conveyor belts as well as studying the impact of the proposed fire-retardant additives on the fire and heat resistance and other physical and mechanical properties.

In this work oxyethylidenediphosphonic acid and its ammonium salt were proposed as flame retardants for rubbers and a number of rubber formulations with the proposed retardants included were elaborated. The effect of these flame retardants on the mechanical properties of rubbers as well as the degree of their fire protection was determined.

In order to implement certain formulations in the production it is necessary that the resulting rubbers comply with all regulations and possess improved physical and mechanical properties; they should be economically viable as well [1, 2].

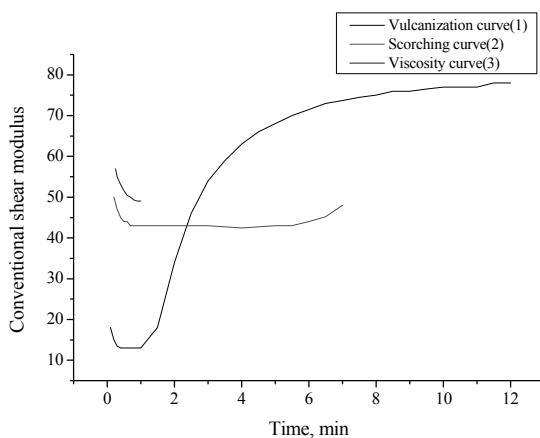
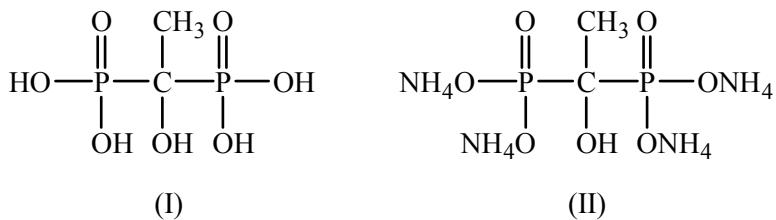


Figure 1. Kinetic curves of vulcanization and scorching,
viscosity curve of standard rubber of TG grade

According to the vulcanization curve (Fig. 1) vulcanization induction period is 7 minutes, the optimum of vulcanization is 30 minutes, scorching time is 35 minutes on the basis of the scorching process curve and the viscosity is 49 Muni units.

Evaluation of flammability by burning rate of protected polyurethane foam shows that the addition of even 3–5 parts by weight of oxyethylidenediphosphonic acid (OEDFA) results in combustion stability decreasing by 3–3.5 times while traditional trichlorethylphosphate slows burning twice at 20 % filling [3]. However polyurethane degradation process accelerates in the presence of OEDFA, but it is shifted to a higher temperature region, thereby increasing the thermal stability as compared with trichlorethylphosphate. The reason for the effectiveness of OEDFA as a flame retardant is the formation of char residue that protects undecomposed polymers in the event of fire. OEDFA and its amine salts in combination with boric acid determine fireproof of rigid polyurethane foams [4].

OEDFA (I) and its triammonium salt (II) were selected as test objects due to the availability of these substances produced on an industrial scale, in particular the use of OEDFA is generally known as a chelator which is widely used in water treatment systems.



OEDFA triammonium salt attracts our attention because it contains a nitrogen atom in addition to the content of two phosphorus atoms in the molecule, being a potential nitrogen-and phosphorus-containing flame retardant. The presence of nitrogen-containing compounds in phosphorus-containing polymers facilitates the formation of polyphosphoric acid which is a dehydrated phosphorylating agent and a catalyst of coking process. Also, nitrogen, phosphorous-containing mixtures or compounds formed during their degradation decompose to release water and carbon with the possible formation of volatile nitrogen compounds to inhibit the combustion. The probability of forming of protective films of heat-resistant phosphorus and nitrogen compounds on the material surface is not excluded [5].

OEDFA triammonium salt crystalline hydrate was used as a target for the formulation number 1 wherein OEDFA was introduced into the rubber blend as the sole flame retardant (33 parts by weight). Samples of rubber produced by the recipe No.1 failed the fire test. After the removal of fire the samples did not cease to burn until complete destruction.

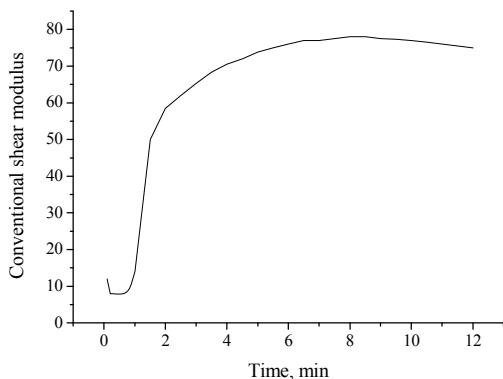


Figure 2. The kinetic curve of vulcanization process for rubber produced by the formulation number 1

The vulcanization induction period decreases compared to the standard rubber and it is equal to 4 minutes (Fig. 2), the optimum of vulcanization is equal to 22 minutes. Then samples of rubber based on the formulation number 2 which contained a mixture of triple flame retardants, namely, chloroparaffin-70 (CP-70) — 15 parts by weight, antimony trioxide — 5 parts by weight and 10 pbw of ammonium salts of OEDFA passed the fire tests. Flame decay time was recorded for each sample (6 samples): 2.8 s, 3.6 s, 3.6 s, 2.6 s, 2.2 s, 2.4 s (17.2 s in total; 3.6 s is max). The norm for a shaft rubber of TG grade is 18–45 s, thus yielding rubber has acceptable fire-resistant characteristics. There is a slight deviation from the norm by conventional tensile strength, and the salt odds badly in the rubber mixture, which is already quite a significant disadvantage. Also the vulcanization induction period and the optimum decreases that means an in-

crease in the flow of various adverse reactions which affects many properties of rubber, especially conventional tensile strength. According to the curve of the vulcanization induction period is equal to 7 minutes, the optimum of vulcanization is 25 minutes, the process of scorching is 34 minutes, and the viscosity is 40 Muni units (Fig. 3, 4).

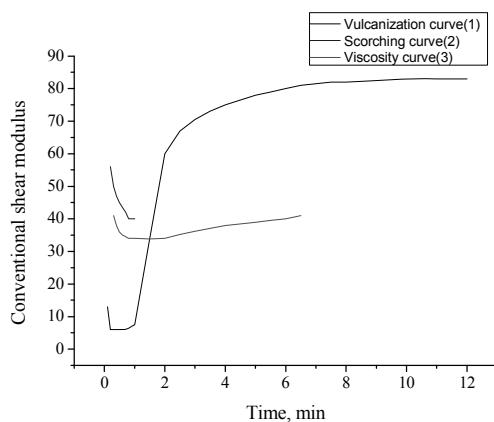


Figure 3. Kinetic curves of vulcanization process, scorching process and viscosity of rubber composition according to the formulation number 2

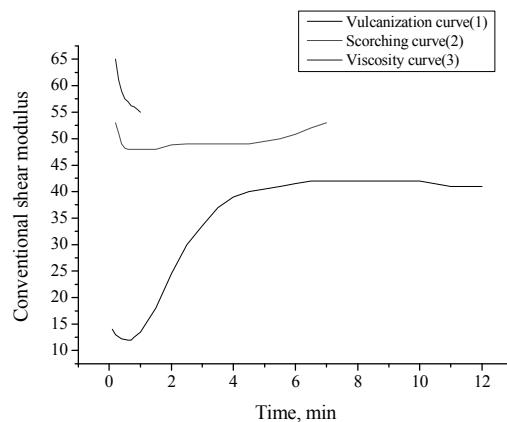


Figure 4. Kinetic curves of vulcanization process, scorching process and viscosity of rubber composition according to the formulation number 3

A fire test was carried out on samples of rubber containing flame retardants, comprising OEDFA, as the same parts by weight as OEDFA ammonium salt in the formulation number 2 (10 pbw) and 15 pbw of CP-70, 8 pbw of antimony trioxide. Time of flame quenching is measured: 1.6 s, 1.6 s, 1.2 s, 1.6 s, 1.6 s, 1.4 s (9 s in total; 1.6 s is max.).

Rubber with the addition of OEDFA has a great degree of fire protection. The improvement in flame retardancy compared to the ammonium salt can be attributed to the fact that acid is well dispersed in the mixture. However, the addition of OEDFA into the rubber composition has a very negative impact on some physical and mechanical properties; namely, the conditional strength in tension of rubber samples was significantly lower than normal.

According to the vulcanization curve the vulcanization induction period lasts 5.5 minutes and the vulcanization optimum is achieved within 20.5 minutes. The scorching process time is 35 minutes and the viscosity is 55 Muni units.

Physical and mechanical properties of the test for fire resistance of rubbers are presented in Table 1. Characteristics of the vulcanization process of the studied rubbers are presented in Table 2.

Table 1

Physical and mechanical properties of the test for fire resistance of rubbers

Formulation	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %	Volume loss by abrasion, mm	Hardness on Shore units A	Combustion (ring)
Rate	≥14,7	≥350	≤200	55–70	15–45
Series	16,3	400	112	72	12,2–2,2
1	13,5	390	105	66	>>45
2	11,7	320	96	69	17,2–1,6
3	10,9	570	137	55	9,0–1,6

Table 2

Characteristics of the vulcanization process of the studied rubbers

Formulation	Induction period, min	Optimum, min	Time of scorching, min	Viscosity, Muni units
TG Series	7	30	35	49
1	4,5	21	—	—
2	7	25	34	40
3	5,5	20,5	35	55

Experimental part

Synthesis of ammonium salt of oxyethylidenediphosphonic acid (OEDFA)

70 g of OEDFA was dissolved in 100 mL of concentrated aqueous ammonia (28 %) in a 250 mL flask with a reflux. After dissolving the solution was boiled for 1 hour. The solution was cooled and the precipitate was filtered off. The product weight is 62.530 g. The yield is 73 %.

Physical and mechanical methods of testing of rubber samples

State Standard 270–75 «Rubber. The method of determining the elastic and strength properties at tensile» 23509–79 «Rubber. The method for the determination of abrasion resistance when sliding on renewable surface». The standard is widely used in assessing the quality of rubbers.

State Standard 263–75 «Rubber. Determination of hardness on Shore A. «The kinetics of vulcanization by rheometer «Monsanto» at temperatures 151.120 and 100 °C according to State Standard 10722–76.

Research on fire protection of rubber samples of different formulations was carried out according to State Standard 12.1.044–89. Rubber belts are considered to have passed the test if the decay time of the samples does not exceed the standard values and their re-ignition does not occur when blowing.

References

- 1 Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. — М.: Химия, 1985. — 240 с.
- 2 Аверко-Антонович Ю.О., Омельченко Р.Я., Охотина Н.А., Эбич Ю.Р. Технология резиновых изделий: Учеб. пособие для вузов / Под ред. П.А. Кирпичникова. — Л.: Химия, 1991. — 352 с.
- 3 Дементьев А.Г., Дроздова Т.Ю., Болдузев А.И. Влияние старения на горючность эластичного ППУ с трихлорэтилфосфатом // Пласт. массы. — 1987. — № 2. — С. 50–51.
- 4 Цыганова Е.А., Сергеева Е.А., Мукменева Н.А., Сопин В.Ф., Зенитова Л.А. Термический анализ жестких пенополиуретанов, содержащих оксиэтилендифосфоновую кислоту // Исследовано в Росии. — 2001. — № 9. — С. 98.
- 5 Camino G., Costa L., Trassarelli L. // Polymer Degradation and Stability. — 2004. — No. 7. — P. 25.

Л.К.Сәлкеева, Г.Т.Хасенова, Е.В.Минаева, Е.К.Тайшибекова,
А.А.Жортарова, Л.А.Смақова, Е.Т.Сагатов, А.К.Сәлкеева

Фосфорорганикалық қосылыстар негізінде резенкелер үшін жанудың тәжеушілдері

Мақалада алғаш рет оксиэтилендифосфон қышқылы және оның аммонийлық тұзы резенкелер үшін антипирендер ретінде ұсынылған және резенкелер рецептураларының қатары өндөлген. Зерттелген оттан корғаушы қоспалардың резенкелердің механикалық қасиеттеріне әсері, сонымен бірге олардың оттан корғау деңгейі анықталған. Оксигенилидендифосфон қышқылы қосылған резенке кұрамында аммонийлық тұзы бар резенкелермен салыстырғанда жоғары оттан корғау деңгейге ие екені көрсетілген.

Л.К.Салькеева, Г.Т.Хасенова, Е.В.Минаева, Е.К.Тайшибекова,
А.А.Жортарова, Л.А.Смақова, Е.Т.Сагатов, А.К.Салькеева

Замедлители горения для резин на основе фосфорорганических соединений

В статье впервые были предложены оксиэтилендифосфоновая кислота и ее аммонийная соль в качестве антипиренов для резин и разработаны рецептуры резин. Изучено влияние исследуемых огнезащитных добавок на механические свойства резин, а также была определена степень их огнезащиты. Авторами показано, что резина с добавлением оксиэтилендифосфоновой кислоты обладает высокой степенью огнезащиты в сравнении с аммонийной солью.

References

- 1 Fedyukin D.L., Makhlis F.A. *Technical and technological properties of rubbers*, Moscow: Khimiya, 1985, 240 p.
- 2 Averko-Antonovich Yu.O., Omelchenko R.Ya., Okhotina N.A., Ebich Yu.R. *Technology of rubber products*, Leningrad: Khimiya, 1991, 352 p.
- 3 Dement'yev A.G., Drozdova T.Yu., Bolduzev A.I. *Plastic materials*, 1987, 2, p. 50–51.
- 4 Tsiganova Ye.A., Sergeyeva Ye.A., Mukmeneva N.A., Sopin V.F., Zenitova L.A. *Investigated in Russia*, 2001, 9, p. 98.
- 5 Camino G., Costa L., Trassarelli L. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 7, p. 25.

А.Н.Идрисов¹, А.М.Байкенов¹, А.И.Мантель¹,
И.С.Иргибаева¹, А.А.Алдонгаров², Н.Н.Барашков³

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева;
²ТОО «Центр исследования люминесцентных материалов», Астана;

³Microtracers Inc., San Francisco, CA, USA
(E-mail: enu-2010@yandex.kz)

Изучение влияния температуры реакции на физические свойства получаемых меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, используемых для получения мелкодисперсных порошков

В статье представлены результаты исследования зависимости механических и оптических свойств меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол от температуры реакции поликонденсации смеси меламина, *n*-толуолсульфонамида и параформальдегида при постоянном соотношении реагентов. Качество получаемых смол было определено по следующим параметрам: цвет массы, прозрачность тонкого слоя и хрупкость. Найдено, что оптимальная температура процесса поликонденсации составляет 130 °C. Показано, как влияет недостаточная и повышенная температура нагревания реакционной массы на оптические и механические свойства получаемых смол.

Ключевые слова: амино-формальдегидные смолы, поликонденсация, температурный режим, оптические свойства, хрупкость, измельчение.

Введение

Трудно переоценить значение полимерных смол в современном мире. Они могут применяться как связующие материалы при изготовлении прессовочных материалов, клеев, покрытий, а также как сырье для изготовления литых конструкций [1–3]. В повседневной жизни предметы, изготовленные с использованием смол, можно встретить повсеместно, например, в качестве компонентов мебели, водоотталкивающих обоев, клеевых композиций и т.д. Одно из перспективных применений смол включает производство порошковых красок и покрытий. Качество таких покрытий будет зависеть как от стойкости самой смолы, так и от степени ее измельчения. Ранее нами был предложен способ получения водо- и светостойких меламино-толуолсульфонамидо-формальдегидных смол, поддающихся сверхтонкому измельчению [4, 5].

Данная работа посвящена изучению влияния температуры реакции на механические и оптические свойства смол, получаемых поликонденсацией реакционной смеси состава меламин: *n*-толуолсульфонамид: параформальдегид, взятых в мольных соотношениях 0,35:1:2. Целью работы является получение смол, сочетающих в себе повышенную хрупкость, которая обеспечивает их способность к тонкому измельчению, и требуемые оптические свойства, такие как прозрачность в тонких слоях и отсутствие поглощения в видимой области спектра, т.е. бесцветность.

Экспериментальная часть

Реактивы. *n*-Толуолсульфамид (ТУ 6-09-3995-76). Т. пл. = 137 °C, содержание основного вещества не менее 98,2 %. Меламин (GB/T9567-1997). Содержание основного вещества не менее 99,9 %. Параформ (ТУ 6-09-141-03-89), содержание вещества не менее 93–98 %.

Оборудование. Полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп ультравысокого разрешения JSM-7500F был использован для получения снимков измельченных частиц. Пространственное разрешение: 1,0 нм при 15 кВ; 1,4 нм при 1 кВ; 0,6 нм при 30 кВ (достигимо). Электронная пушка с холодным катодом на полевой эмиссии. Ускоряющее напряжение от 0,1 кВ до 30 кВ. Диапазон токов пучка от 10⁻¹² до 2·10⁻⁹ А. Диапазон увеличений от ×25 до ×1 000 000 (в пересчете на фотопластину 9×12 см).

Подготовку проб для электронного микроскопа JOEL JSM-7500F выполняли на магнетроне JOEL JFC-1600 Auto Fine Coater. Для каждого образца, предварительно напыленного слоем золота толщиной 15–20 нм, делали по 3 снимка в разных увеличениях (×800, 2000, 7500). Термопара ТП 0198/2 ХА (−40...850 °C) с мультиметром DT-9208. Реактивная мельница Jet Pulverizer, работаю-

щая при максимальном рабочем давлении 900 кПа, изготовлена по индивидуальному заказу. Воздушный компрессор GA5FF приобретен в компании «Atlas Copco».

Методика эксперимента. Реакционный сосуд внутри которого термопара и пропеллер приводной мешалки помещают в терmostатирующий сосуд, снабженный термометром для измерения температуры терmostатирующей среды. Систему нагревают до достижения постоянной температуры терmostатирующей среды ($T_{\text{тм}}$). При этом температура внутри реакционного сосуда ($T_{\text{пп}}$) оказывается существенно более низкой, чем температура $T_{\text{тм}}$ (табл. 1).

Таблица 1

Температура среды в реакционном сосуде и терmostатирующей среды перед добавлением реакционной смеси в реакционный сосуд

№ эксперимента	$T_{\text{тм}} (\text{°C})$	$T_{\text{пп}} (\text{°C})$
1	168	116
2	136	94
3	155	109
4	106	76

После достижения постоянных температур $T_{\text{тм}}$ и $T_{\text{пп}}$ в реакционный сосуд вносят реакционную смесь состава: параформальдегид — 16 г (0,53 моль), *n*-толуолсульфонамид — 46 г (0,27 моль), меламин — 11,8 г (0,09 моль). Данный момент является началом процесса поликонденсации. Нагреваясь, реакционная смесь начинает плавиться. С течением времени расплав начинает густеть и постепенно затвердевать. Процесс сопровождается выделением газообразного формальдегида и водяного пара. Реакцию проводят до полного затвердевания реакционной массы.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены кривые зависимости температуры от времени для эксперимента № 1.

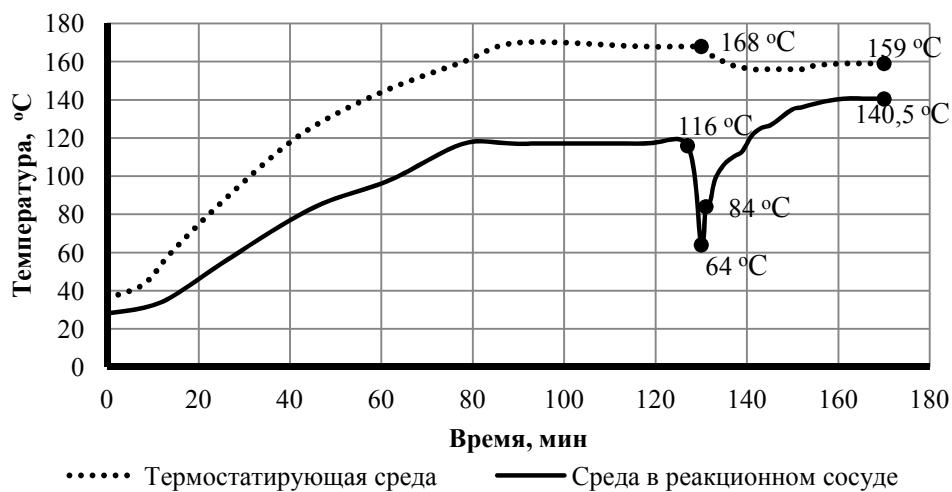


Рисунок 1. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и терmostатирующей среды от времени в эксперименте № 1

Как видно из рисунка 1, весь процесс можно разделить на несколько стадий:

1. Повышение температуры среды в реакционном сосуде и температуры терmostатирующей среды до достижения ими постоянных значений. В данном эксперименте продолжительность этой стадии составляет 78 мин. За температурой следили еще 50 мин, чтобы убедиться, что она остается постоянной. Для терmostатирующей среды эта температура соответствует 168 °C, для среды в реакционном сосуде (воздух) — 116 °C.

2. Резкое падение температуры внутри реакционного сосуда (до 64 °C в эксперименте № 1) в момент внесения реакционной смеси параформальдегида, меламина и *n*-толуолсульфонамида вследствие быстрой отдачи тепла от нагретых стенок реакционного сосуда компонентам мономерной смеси.

3. Переход реакционной смеси в расплав, который, по-видимому, начинается при температуре 84 °C.

4. Дальнейшее плавление реакционной смеси, которое сопровождается постепенным повышением температуры до 140,5 °C при одновременном понижении температуры термостатирующей среды до 156 °C.

5. Одновременное повышение температуры реакционной и термостатирующей сред.

Процесс понижения температуры термостатирующей среды при одновременном повышении температуры реакционной среды, характерный для стадий 2–4, объясняется большей скоростью отдачи тепла реакционной среде, чем до момента внесения реакционной смеси в реакционный сосуд. При этом для каждой стадии можно выделить характерные процессы, на которые расходуется тепло, отнимаемое реакционной смесью у термостатирующей среды.

Стадия 2: уменьшение разности температур между внесенной реакционной смесью и термостатирующей средой (уменьшение температурного градиента).

Стадия 3: переход реакционной смеси в расплав (фазовый переход — эндотермический процесс). На рисунке 1 видно, что, начиная с этого момента, сплошная кривая становится более пологой.

Стадия 4: процесс реакции поликонденсации (эндотермический процесс) и удаление паров воды из полученной смолы (фазовый переход — эндотермический процесс).

Стадия 5 характеризуется расходом тепла термостатирующей средой главным образом на поддержание температуры внутри реакционного сосуда, что подтверждается фактом установления постоянных значений температур $T_{\text{тм}}$ и $T_{\text{пп}}$. На наш взгляд, это свидетельствует о практически полном окончании реакции поликонденсации. Очевидно, что этот вывод может быть сделан, только принимая во внимание ограниченную чувствительность используемого нами метода.

На рисунках 2–4 представлены зависимости температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени для экспериментов № 2–4.

Из рисунков 2 и 3 следует, что процессы, представленные на этих рисунках, состоят из тех же стадий, что и в эксперименте № 1. Основное отличие между тремя температурными режимами состоит лишь в значениях температур $T_{\text{тм}}$ и $T_{\text{пп}}$.

На рисунке 4 видно, что после первых 179 мин эксперимента температура реакционного расплава становится выше, чем температура термостатирующей среды. Это может означать, что при данной температуре нагрева термостатирующая среда остывает быстрее получаемой смолы вследствие разной теплопроводности. Это указывает на недостаточный нагрев реакционной массы и, как следствие, на недостаточно полное удаление паров воды из реакционной среды.

В таблице 2 приведены данные о значении температуры реакционной смеси после установления ее постоянного значения (T_p), а также продолжительности реакции поликонденсации и физических свойствах получаемых смол.

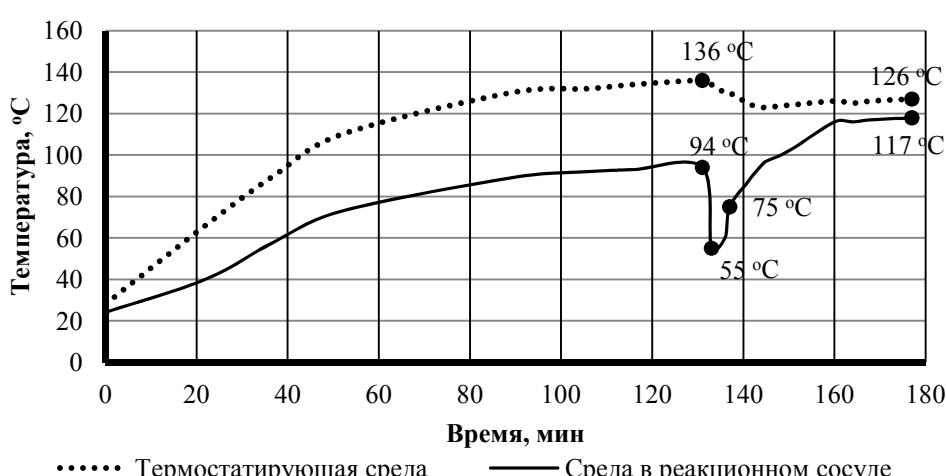


Рисунок 2. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени в эксперименте № 2

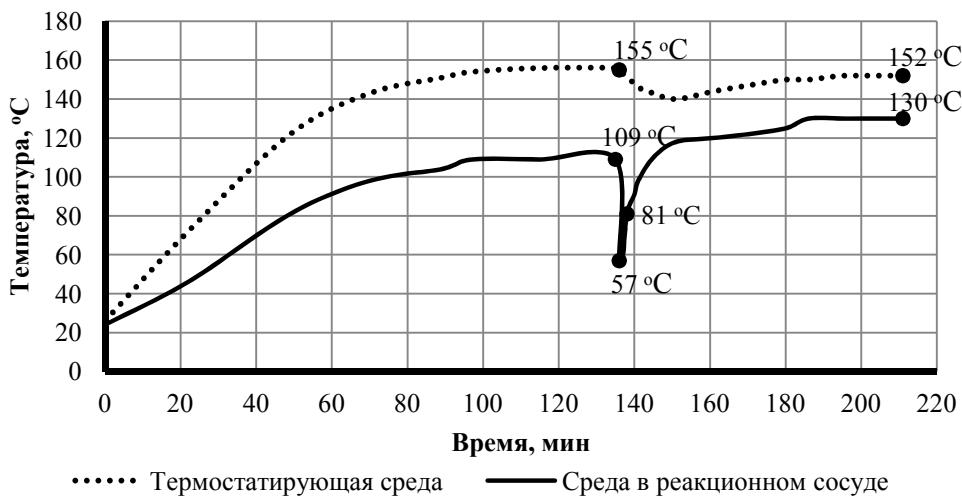


Рисунок 3. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени в эксперименте № 3

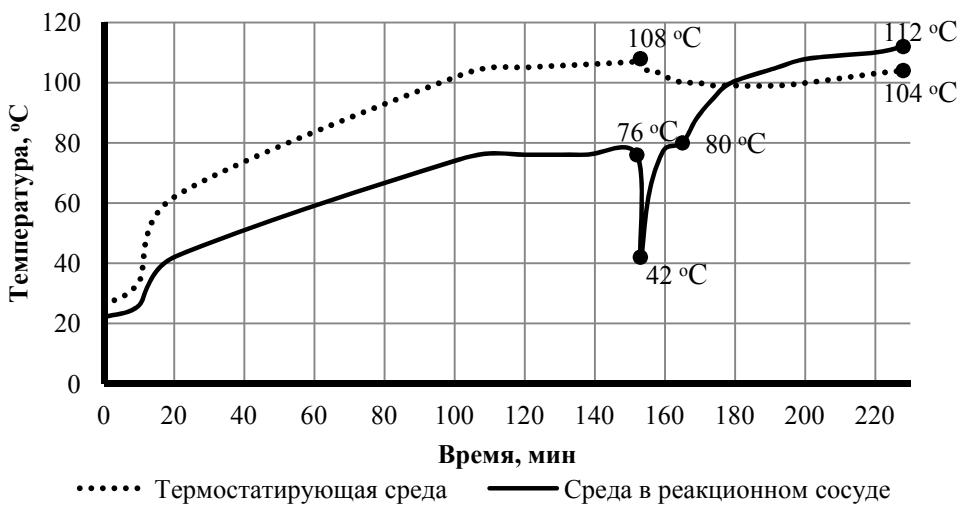


Рисунок 4. Зависимость температуры среды в реакционном сосуде и термостатирующей среды от времени в эксперименте № 4

Таблица 2

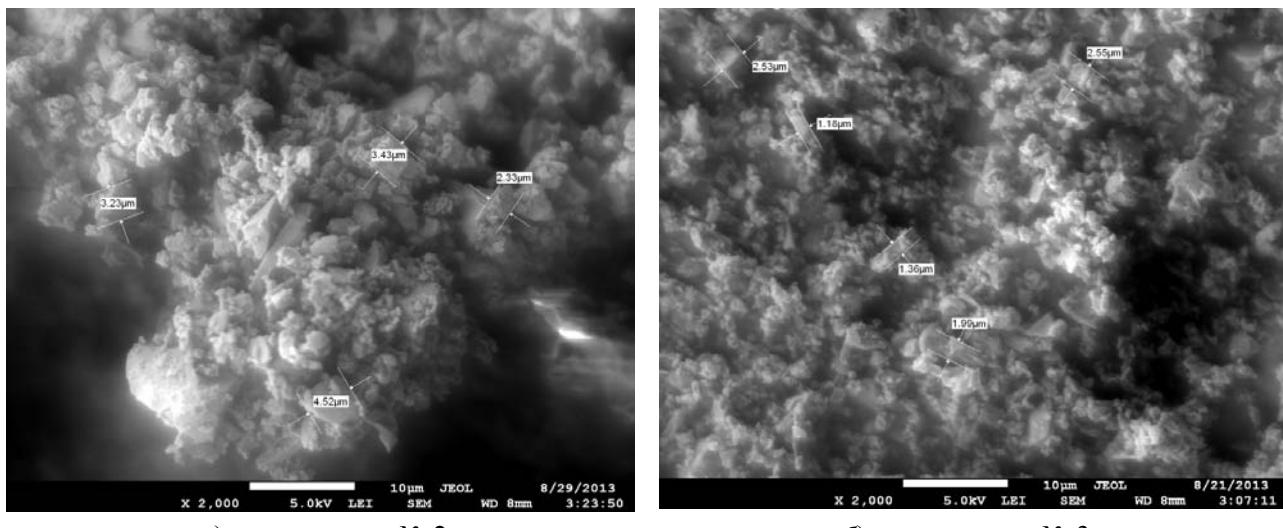
Данные о значении температуры T_p , достигаемой в экспериментах № 1–4, продолжительности реакции поликонденсации и физических свойствах получаемых смол

№ эксперимента	T_p , °C	Время реакции поликонденсации, мин	Внешний вид смолы	Внешний вид тонкого слоя смолы*	Механические свойства смолы
1	140,5	30	Желтая, блестящая, непрозрачная	Желтый, мутный	Твердая, измельчается с трудом
2	117	44	Белая, блестящая, непрозрачная	Прозрачный	Твердая, легко измельчается
3	130	50	Белая, блестящая, непрозрачная	Прозрачный	Твердая, очень хрупкая
4	112	75	Белая, мутная, непрозрачная	Белый, мутный	Твердая, измельчается с трудом

Примечание. * Слой толщиной 1 мм готовили из расплава смолы непосредственно перед завершением процесса поликонденсации.

Как видно из таблицы 2, смола, полученная в результате эксперимента № 1, обладает неудовлетворительными механическими и оптическими свойствами, что может свидетельствовать в пользу вывода о возможности локальных перегревов во время этого эксперимента.

Смолы, полученные в результате экспериментов № 2 и 3, показывают удовлетворительные свойства, при этом в эксперименте № 3 смола получается более хрупкой. Данные смолы были измельчены на реактивной мельнице, с целью получения мелкодисперсного порошка. Результаты представлены на рисунках 5 a и 5 b .



а) эксперимент № 2

б) эксперимент № 3

Рисунок 5. Снимки смол, полученных в экспериментах № 2 и 3 и затем измельченных в реактивной мельнице. Снимки получены с помощью сканирующего электронного микроскопа при 2000-кратном увеличении

Из рисунка 5 a видно, что средний размер частиц составляет около 3,5 мкм и в смеси присутствуют достаточно крупные частицы, вплоть до 10 мкм. В то же время снимок смолы, полученной в эксперименте № 3 и показанной на рисунке 5 b , свидетельствует о среднем размере частиц порядка 2 мкм. Очевидно, что условия этого эксперимента позволяют получать хрупкую смолу, которая после измельчения в реактивной мельнице является более однородной по размеру частиц.

Смола, полученная в эксперименте № 4, не обладает удовлетворительными механическими и оптическими свойствами, очевидно, вследствие неполного прохождения реакции поликонденсации и недостаточного удаления воды из реакционного расплава.

Выводы

Изучен температурный режим реакции поликонденсации в расплаве меламина, параформальдегида и *n*-толуолсульфонамида, взятых в мольном соотношении 0,35:1:2.

Показано, что при выбранном мольном соотношении реагентов смола с оптимальными механическими и оптическими свойствами образуется при температуре расплава 130 °C и времени проведения поликонденсации около 50 мин.

Снимки на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F были сделаны в лаборатории инженерного профиля ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, финансируемой МОН РК.

Список литературы

- 1 Widmer G. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. — New York: Interscience, 1965. — Vol. 2.
- 2 Vale C.P., Taylor W.G.K. Aminoplastics. — London: Lliffe, 1964. — 144 p.
- 3 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. Amino Resins // Applied Polymer Science. — 2nd ed. / Eds. R.W.Tess, G.W.Poehlein. — Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985. — Vol. 285. — P. 1101–1115.

4 Идрисов А.Н., Мантель А.И., Иргибаева И.С. Разработка методики получения смол на основе меламина, толуолсульфонамида и параформальдегида // Наука и образование в Центральном Казахстане: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2013. — С. 116–119.

5 Патент 2013/0564.1 РК. Получение мелкоизмельченных окрашенных амино-формальдегидных смол с размером частиц менее 1 микрометра / Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н., Иргибаева И.С., Мантель А.И.

А.Н.Идрисов, А.М.Байкенов, А.И.Мантель,
И.С.Иргибаева, А.А.Алдонгаров, Н.Н.Барашков

**Ұсақ дисперсті ұнтақтар алу үшін қолданылатын
меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырлардың
физикалық қасиеттеріне реакция температурасының әсерін зерттеу**

Макалада меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырлардың механикалық және оптикалық қасиеттері, осы үшеуінің коспасының тұрақты массалық катынаста поликонденсация реакциясында температураға тәуелділігі жайлы нәтижелер көлтірілген. Алынған шайырлардың сапасы келесі параметрлермен анықталған: масса түсі, жұқа қабат мөлдірлігі, сыйныштығы. Поликонденсация нәтижесінде алынатын шайырға тиімді температура — 130 °C. Температура жеткіліксіз және жоғары болған жағдайда алынатын шайырлардың оптикалық және механикалық қасиеттеріне әсері көрсетілген.

A.N.Idrissov, A.M.Baikenov, A.I.Mantel,
I.S.Irgibayeva, A.A.Aldongarov, N.N.Barashkov

**The influence of reaction temperature on the physical properties
of the resulting melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins
used to produce fine powders**

Current study represents results on influence of temperature condition of reaction on mechanical and optical properties of melamine-toluenesulfonamide-formaldehyde resins prepared by polycondensation of melamine, p-toluenesulfonamide and paraformaldehyde at constant ratio between three starting monomers. The quality of obtained resins was determined on the basis of the following parameters: color of mass, transparency of thin layer, and brittleness. It was found that the optimal temperature of polycondensation process was around 130 °C. The effect of low and high temperature of reaction mass on optical and mechanical properties of obtained resins is investigated.

References

- 1 Widmer G. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Interscience, 1965, 2.
- 2 Vale C.P., Taylor W.G.K. *Aminoplastics*, London: Lliffe, 1964, 144 p.
- 3 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. *Applied Polymer Science*, 2nd ed., Eds. R.W.Tess, G.W Poehlein, Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985, 285, p. 1101–1115.
- 4 Idrisov A.N., Mantel A.I., Irgibayeva I.S. *Science and education in Central Kazakhstan*, Proc. of the International scientific and practical conf., Karaganda, 2013, p. 116–119.
- 5 Pat. 2013/0564.1 RK. *Preparation of finely-divided colored amino-formaldehyde resins, having a particle size less than 1 micrometer*, Aldongarov A.A., Barashkov N.N., Irgibaeva I.S., Mantel A.I.

J.Kreuter¹, M.Zh.Burkeyev², Ye.M.Tazhbayev², A.T.Kazhmuratova²,
T.S.Zhumagalieva², L.Zh.Zhaparova², A.S.Borsynbayev², S.M.Zhunussova²

¹*Institute of Pharmaceutical Technology, Johann Wolfgang Goethe University, Frankfurt/Main, Germany;*

²*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: m_burkeev@mail.ru)*

Synthesis and characterization of polymeric nanoparticles based on albumin

The influence of different factors (pH of medium, nature and quantity of solvent, etc.) on physicochemical characteristics of polymeric albumin nanoparticles has been investigated in this article. Using optimal conditions which have been found out empty albumin nanoparticles with satisfactory physicochemical characteristics (particle diameter in the range of 50–100 nm, polydispersity 0.130–0.180 and ζ -potential –11,3–31,0 mV) have been obtained. Synthesized nanoparticles are promising as drug delivery systems.

Key words: albumin, nanoparticles, glutaraldehyde, desolvating agent, immobilization, desolvation, coagulation, polydispersity, particle size.

Prospects of using polymeric nanoparticles as drug delivery systems for the drugs which are used in the therapy of tumors and tuberculosis has been proved by the results of numerous investigations [1, 2]. Human serum albumin (HSA) is one of the most frequently used biopolymers in medicine. HSA is known to be used for treating shock, burns, hypoalbuminemia, after surgery trauma, cardiopulmonary bypass, acute respiratory distress and hemodialysis [3–5]. Albumin-conjugates are also used in treatment of arthritic diseases, for liver targeting, and others [3–5]. Albumin is known to be accumulated in malignant and inflamed tissues and nanoparticles made of HSA were found to be non-toxic and well-tolerated by human organism [3–5]. Owing to its capability to transport low molecular weight compounds it is a unique carrier for drugs. Binding drugs with albumin provided prolonged effect of such proteins and peptides as Albuferon and Levemir [5]. Functional groups (carboxylic and amine groups) which are present in the structure of albumin allow to modify the surface of the particles by attaching the molecules for targeting purposes [5–7]. For these reasons HSA is a potential drug carrier.

In [6, 7] HSA nanoparticles have been obtained by W/O emulsion polymerization, desolvation, coacervation or by protein denaturation [6, 7]. One of the most effective methods of synthesizing nanoparticles is obtaining them in emulsion. However this method has some disadvantages that limit its use, such as the removal of stabilizers and the surrounding oil phase from the system after the process [7]. Kreuter J., Langer K. et al. (Goethe University) suggested the desolvation as an alternative method for the preparation of the nanoparticles [7]. In this method HSA is dissolved in water and desolvated with ethanol and stabilized by crosslinking with glutaraldehyde.

The aim of the present work was to study the influence of various factors on physicochemical parameters of polymeric nanoparticles of HSA and selection of optimum conditions of obtaining nanoparticles with satisfactory characteristics.

Experimental part

10 % solution of HSA (Blood Center), 50 % solution of glutaraldehyde and phosphate buffer 7.4 (Sigma Aldrich, Germany) were used in this work.

Synthesis of empty human serum albumin nanoparticles. Empty HSA nanoparticles were obtained by desolvation method. pH of 2 % albumin solution was adjusted to 8.0–8.5 using buffer solutions and then calculated amount of ethanol and glutaraldehyde was added at a constant stirring. The suspension was stirred for 24 hours. The particles of needed sizes were separated from low- and high molecular compounds by repeated centrifugation (Mini Spin plus-14500 eppendorf, Germany). Obtained particles were washed with water and dried to constant weight.

Determination of particle size, polydispersity and surface charge. Particle size, polydispersity and surface charge of nanoparticles were measured by photon correlation spectroscopy (PCS) at Malvern Zetasizer Nano S90 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) and Malvern Zetasizer 3000HSA (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) at a temperature of 25 °C at a scattering angle of 90°.

Pictures of empty HSA nanoparticles and nanoparticles loaded with drug were made by transmission electron microscopy (transmission electron microscope CM 12 (Philips)).

The yields of nanoparticles were determined gravimetrically. Empty aluminum cups were weighed on a balance with accuracy $1 \cdot 10^{-4}$ mg and then each cup was filled with 0.05 ml of nanoparticles' solution and was evaporated in vacuum oven at a temperature 45 °C. Cups were again weighed after evaporation of water.

Results and Discussion

Synthesis of empty HSA nanoparticles was done by desolvation method [5–7]. With the aim of obtaining particles of nanometric size with satisfactory characteristics a number of experiments have been done to find out optimal conditions. Initially the influence of pH of medium on particle size was studied. The results of the study are shown in Table 1.

Table 1
Characteristics of nanoparticles depending on pH of medium

	pH of medium				
	2,0	4,0–4,5	7,0	8,0–8,5	11,0
Portion of particles with the size below 1000 nm, %	—	—	20	95–100	—
Average particle diameter, d , nm	—	—	—	80–100	—
Polydispersity	1,0	1,0	0,8	0,140–0,170	1,0

As it is seen from table 1 the particles of nanometric size were formed only at pH 8.0–8.5 which is most probably due to aldol condensation of glutaraldehyde which goes in alkaline medium at this meaning of pH.

Among the factors influencing on the formation of particles the nature of desolvating agent plays an important role. In connection with this a number of experiments directed to find out optimal solvent were conducted. Ethanol, dimethylsulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF) were used as solvents, thus there were chosen the solvents of which thermodynamic quality was better than ethanol. The rate of addition of the desolvating agent was controlled using minipump and kept constant (1 ml/min). The particles were separated from unreacted components by three-fold centrifugation and washing with water.

Physicochemical parameters of synthesized particles were measured by photon correlation spectroscopy of which the results are given in Table 2.

Table 2
Physicochemical characteristics of empty HSA nanoparticles when using various desolvating agents

No	The volume of desolvating agent, ml	Average particle diameter, d , nm	Polydispersity	Portion of particles with the size below 1000 nm, %
Ethanol				
1	8	54,76	0,095	100
DMF				
1	8	6210	0,908	-
DMSO				
1	2	75,66	0,665	53,2
2	4	813,3	1,000	31,1
3	8	2379	1,000	53,1
4	10	590,6	0,800	53,0

The results of experiments when using DMF have shown the inapplicability of this solvent as desolvating agent as the particles of nanometric size were not formed (average size of obtained particles was 6210 nm with polydispersity 0.9) (Table 2).

According to the results with using DMSO when obtaining empty HSA nanoparticles varying the quantity of desolvating agent (from 2 to 10 ml) it has been found out that the portion of particles of nanometric size increases with decreasing the volume of DMSO added (Table 2). So when addition of 2 ml of DMSO the portion of formed particles of nanometric size was the highest and reached 53.2 %. However in spite of satisfactory meaning of average particle diameter the portion of particles with average size 51 nm was only 18 % (Fig. 1), which points on inapplicability of the sample for loading with drug.

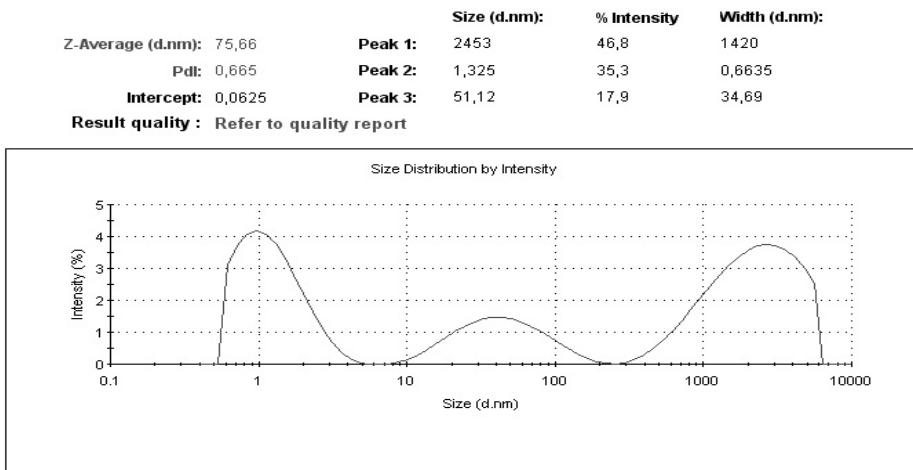


Figure 1. Particle size distribution when using DMSO (2 ml) as desolvating agent

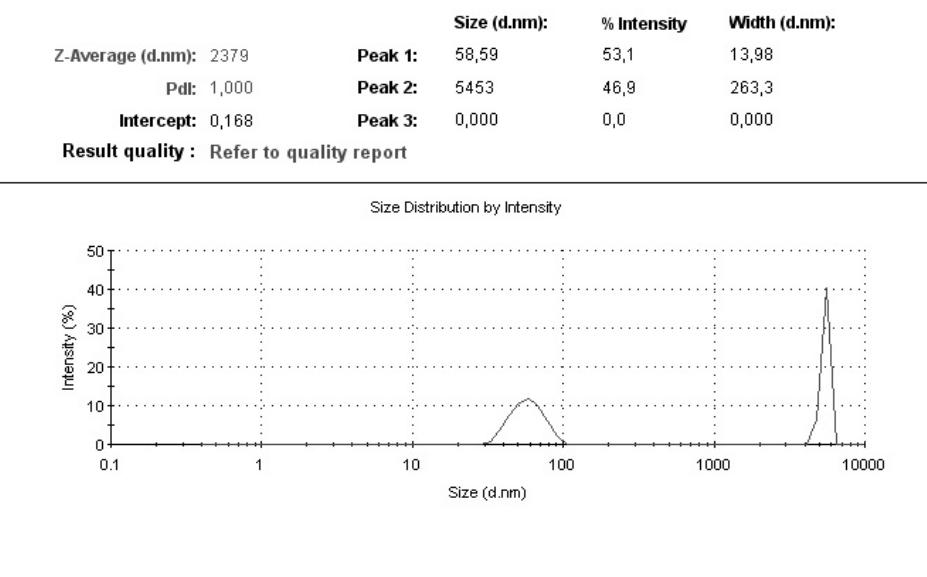


Figure 2. Particle size distribution when using DMSO (8 ml) as desolvating agent

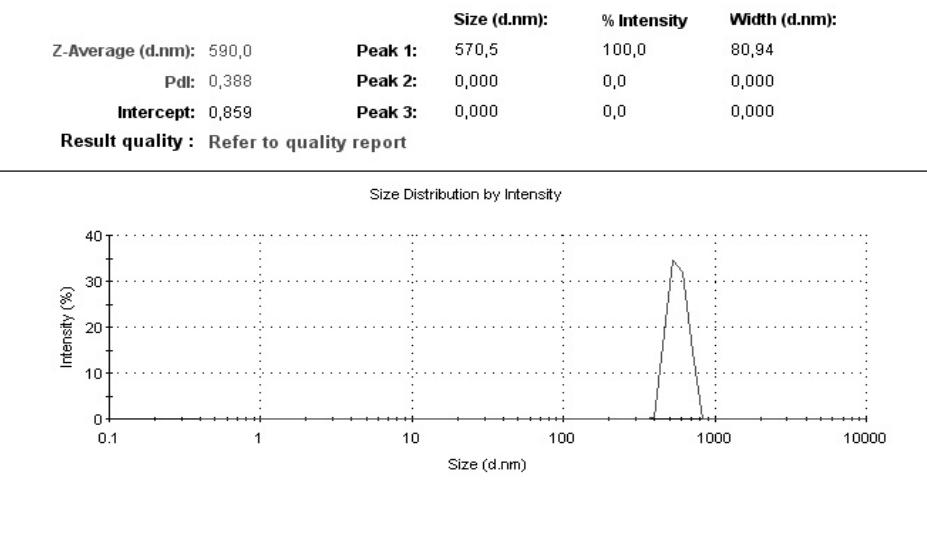


Figure 3. Particle size distribution when using DMSO (8 ml) as desolvating agent (after processing with US)

Then it was interesting to investigate the sample obtained when adding 8 ml of DMSO, as the content of particles of nanometric size (58.59 nm) in the system was more than 50 % (Fig. 2). Therefore these particles were separated from precipitation and the dispersion was processed by ultrasound (US) within 10 min. (with pauses for 20–30 sec.), then the particle size and polydispersity were measured again. The results are shown in Figure 3.

As it is seen from Figure 3 the average particle diameter was 590.0 nm and polydispersity 0.388 which points on growing of the particles and formation of the system with distribution close to monomodal one.

From Table 2 it is also seen that the use of ethanol of 8 ml for carrying out desolvation process gives good results: the particles with satisfactory characteristics have been synthesized. So using optimal conditions found out (pH 8.0–8.5, desolvating agent — ethanol, volume of ethanol 8 ml) empty HSA nanoparticles have been obtained.

It was judged about physico-chemical characteristics on the next parameters: particle size (d , nm), polydispersity (P) and zetapotential (mV). The results of two independent particle samples are summarized in Table 3.

Table 3

Physicochemical characteristics of HSA nanoparticles

Parameter	Sample A			Average meaning	Sample B			Average meaning
	№ 1	№ 2	№ 3		№ 1	№ 2	№ 3	
Particle size, nm	222,9	164,2	160,6	182,6	85,5	88,3	86,7	86,8
Polydispersity	0,154	0,043	0,033	0,077	0,191	0,184	0,176	0,184
ζ -potential, mV	-11,3	-31,2	-24,2	-22,2	-30,4	-28,5	-23,8	-27,6
Particle yield, %	40,4			39,2				

Particle size distribution of the 3rd pattern of sample B is shown in Figure 4.

From Figure 4 it can be seen that the system 100 % consists of the particles of nanometric size of which average diameter was 86.68 nm and polydispersity was equal to 0.176.

When obtaining polymeric nanoparticles the study of aggregative and sedimentative stability of the system is of great importance. The surface charge of particles is quantitatively characterized by the value of ζ -potential and it determines the possibility and the rate of movement of disperse phase towards disperse medium. ζ -potential of colloidal system changes essentially when changing pH of medium. It is caused by the fact that proton (hydrogen-ion) and hydroxyl-ions possess high capability to be adsorbed: protons — owing to their small radius which allow them to be close to the surface of hard phase; and hydroxyl-ions are adsorbed because of their high value of dipol moment. In the acidic medium ζ -potential has positive surface charge and in a basic solution its charge will have negative meaning. As it is known the meaning of ζ -potential has to be close to -30 mV or +30 mV, as the system with the surface charge close to zero is prone to coagulation.

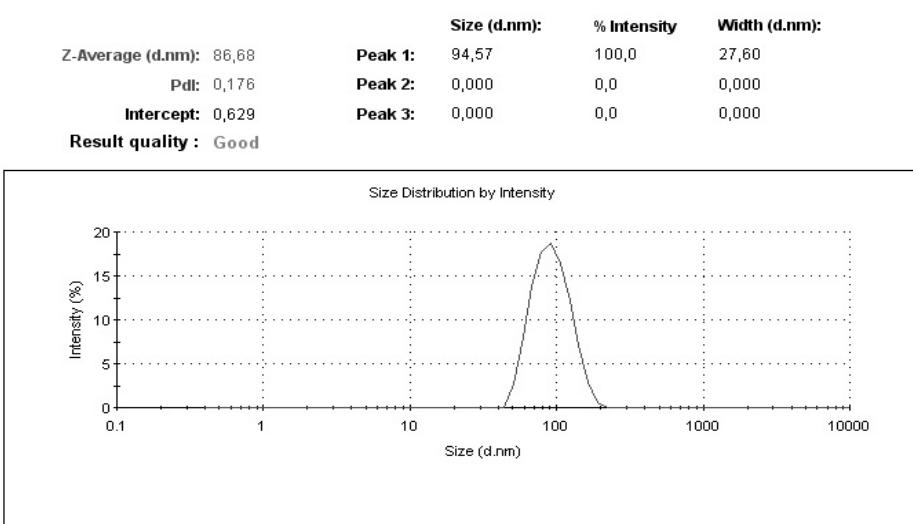


Figure 4. Particle size distribution of HSA nanoparticles when using ethanol as desolvating agent

The meaning of ζ -potential of the 1st pattern of sample A (-11.3 mV) indicates on coagulative origination of the sample (Table 3). Coagulation of the particles might have taken place during cleaning nanoparticles. In spite of that fact that this sample test was excluded from further investigations, it seemed interesting for us to observe the changes of parameters of this system when undergoing to the US. With this aim pattern 1 was submerged into the ultrasonication bath. After 5 minutes of ultrasonication the diameter of particles decreased slightly and polydispersity remained at the same meaning ($d = 212.4$ nm, $P = 0.153$). This state of the system is observed in Fig. 5b), from which it is seen that distribution of particle size is still bimodal. Processing of pattern with US within 10 minutes allowed decreasing the average particle size to 200.7 nm. And the polydispersity degree also decreased ($P = 0.141$) which is in correspondence with monomodal curve of particle distribution (Fig. 5c).

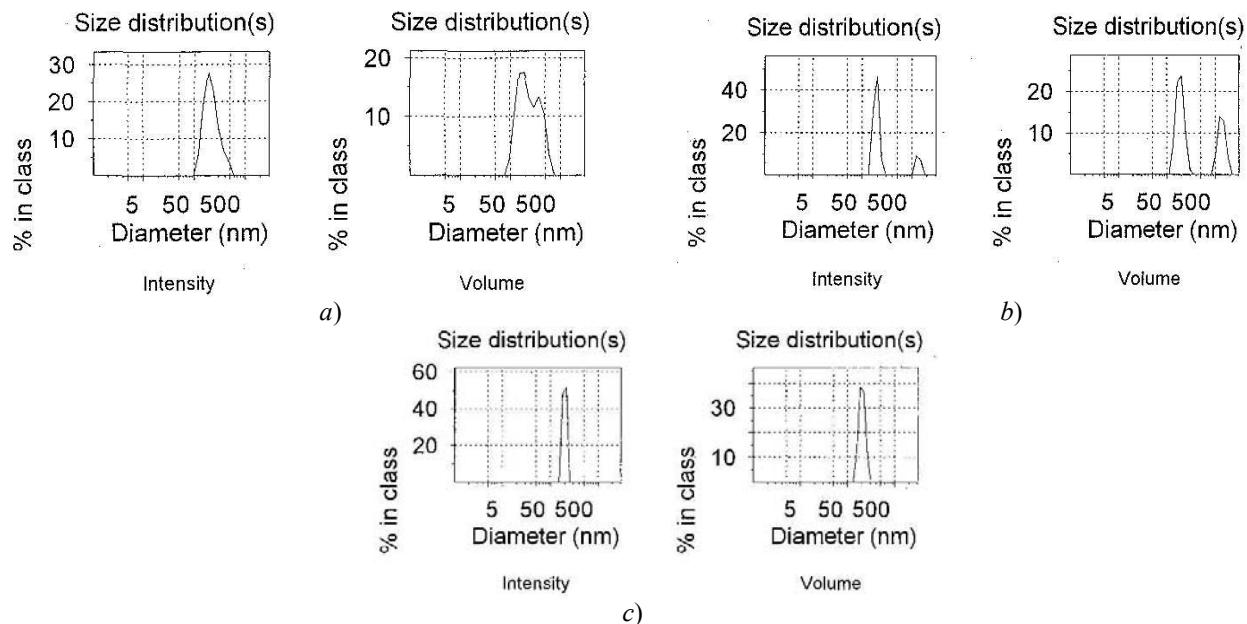
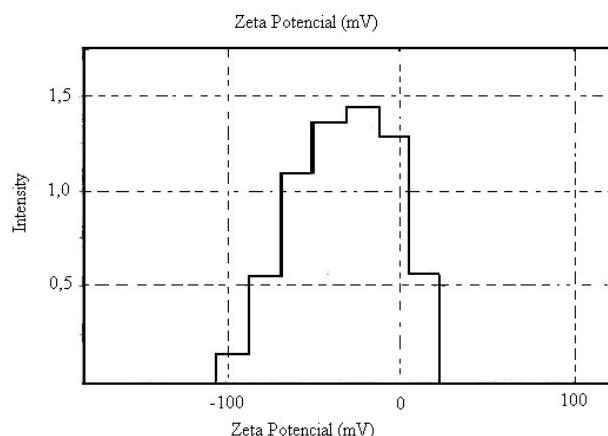


Figure 5. The differential intensity distribution curves of serum albumin particles according to their size

The sample B was chosen from the obtained samples for further investigations as a polymer carrier, because it has less diameter of particles (86.8 nm) and low meaning of polydispersity (0.184). It should be noted that sample B has very low negative meaning of average surface charge (-27.6 mV) (Fig. 6) which indicates on stability of colloidal system in time.



Result

Zeta Potential (mV): -31.2
StDev(mV): 6.5
Conductivity (mS/cm): 0.00

Mobility (umcm/V.s): -2.447
StDev (umcm/V.s): 0.508
F(ka): 1.50

Figure 6. Electrical charge distribution on the surface of HSA nanoparticles

In addition it has been found out that the reverse order of addition of desolvating agent (ethanol) and glutaraldehyde does not lead to the formation of the particles of nanometric size.

Electron microscopic pictures of prepared samples testify spherical shape of nanoparticles, narrow interval of particle size distribution and of absence of particle aggregation (Fig.7).

Pictures show that the particle size ranged between 80–120 nm.

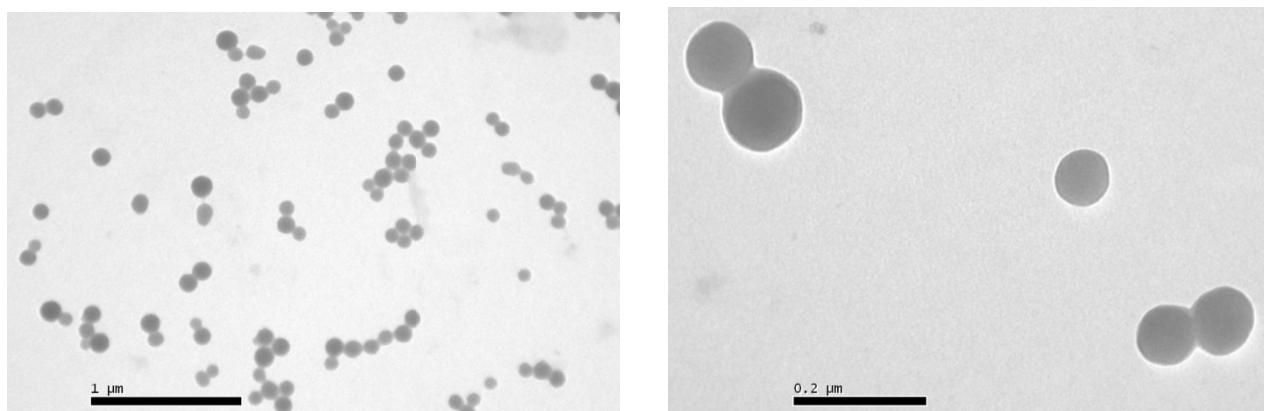


Figure 7. Electron microscopy pictures of empty HSA nanoparticles

Thus, there was obtained HSA nanoparticles with the satisfactory physico-chemical characteristics which allow using them as polymer carriers for drugs.

Obtained nanoparticles were separated from dispersion by repeated centrifugation and washing with water. Then the particles were dispersed into water using US on ULTRASONIC Cleaner LAUNCH within 10 min (20–30 sec. pause). In this case it was not possible to disperse all the particles into water, therefore the precipitate was filtered and weighed. And then dispersing degree has been calculated using obtained data which was equal to 46.74 %.

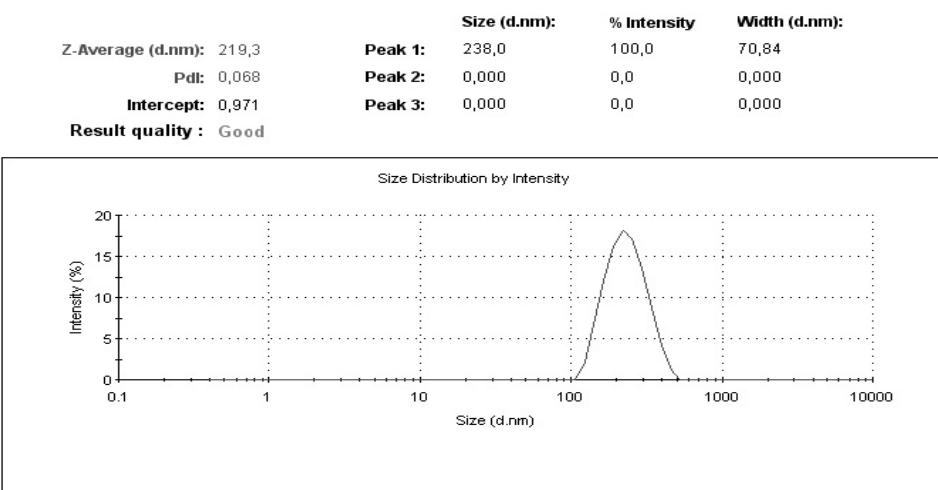


Figure 8. Particle size distribution of empty HSA nanoparticles dispersed into water

Then the particle size of nanoparticles dispersed in water has been measured. Average particle diameter was 152.6 nm and polydispersity meaning was 0.244. And the portion of the particles with the size below 1 μm was 96.8 %. With the aim of increasing dispersing degree the processing with US was repeated and second-time dispersing degree has been determined (Table 4).

As it can be seen from table 4 after 2nd time dispersing of empty nanoparticles into water almost 90 % dispersing was achieved. Particle size of nanoparticles dispersed into water 2nd time was 219.3 nm and polydispersity 0.068 (portion of nanoparticles was 100 %) (Fig. 8).

Table 4

Characteristics of empty HSA nanoparticles

	Characteristics of nanoparticles			
	Average particle diameter, d , nm	Polydispersity	The yield of nanoparticles, %	Dispersing degree, %
Initially synthesized nanoparticles	80,8	0,237	96,8	—
Nanoparticles after 1 st time dispersing	152,6	0,244	—	46,7
Nanoparticles after 2 nd time dispersing	219,3	0,068	—	88,4

So in this article optimal conditions of synthesizing polymeric HSA nanoparticles by desolvation method have been worked out and empty HSA nanoparticles with satisfactory physicochemical characteristics for further loading them with drugs have been obtained.

References

- 1 Жапарова Л.Ж., Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. Лекарственные формы нового поколения. Наночастицы // Труды VI Междунар. Беремжановского съезда по химии и хим. технологии (2–3 октября 2008 г.). — Караганда: Изд-во КарагУ, 2008. — С. 54–56.
- 2 Kreuter J. Colloidal Drug Delivery Systems. — New York: Marcel Dekker, 1994. — 344 p.
- 3 Kratz F. Albumin as a drug carrier: Design of prodrugs, drug conjugates and nanoparticles // J. Cont. Rel. — 2008. — Vol. 132. — P. 171–183.
- 4 Wunder A., Muller-Ladner U., Stelzer E.H. et al. Albumin-based drug delivery as novel therapeutic approach for rheumatoid arthritis // J. Immunol. Methods. — 2003. — Vol. 170. — P. 4793–4801.
- 5 Wartlick H., Michaelis K., Balthasar S., Strehhardt K., Kreuter J., Langer K. Highly specific HER2-mediated cellular uptake of antibody-modified nanoparticles in tumour cells // J. Drug Target. — 2004. — Vol. 12. — P. 461–471.
- 6 Weber C., Kreuter J., Langer K. Desolvation process and surface characteristics of HSA-nanoparticles // Int. J. Pharm. — 2000. — Vol. 196. — P. 197–200.
- 7 Langer K., Anhorn M.G., Steinhauser I., Dreis S., Celebi D., Schrickel N., Faust S., Vogel V. Human serum albumin (HSA) nanoparticles: Reproducibility of preparation process and kinetics of enzymatic degradation // Pharm. Nanotechnology. — 2007. — No. 4. — P. 123–128.

Й.Кройтер, М.Ж.Буркеев, Е.М.Тәжбаев, А.Т.Қажмұратова,
Т.С.Жұмагалиева, Л.Ж.Жапарова, А.С.Борсынбаев, С.М.Жұнісова

Альбумин негізіндегі полимерлі нанобөлшектердің синтезі және сипаттамасы

Макалада альбуминнің полимерлі нанобөлшектерінің физика-химиялық сипаттамаларына әр түрлі факторлардың (рН органдың, еріткіштің табигаты мен мөлшерінің және т.б.) әсері зерттелген. Анықталған нанобөлшектердің қолайлы жағдайларын қолданып, қанағаттанарлық физика-химиялық сипаттамаларға ие (орташа өлшемі 50–100 нм, полидисперстілігі 0,130–0,180, ζ -потенциал –11,3–31,0 мВ) сарысулы альбуминнің бос нанобөлшектері алынды. Ол бөлшектер дәрілік заттарды тасымалдағыштар ретінде болашағы зор.

Й.Кройтер, М.Ж.Буркеев, Е.М.Тажбаев, А.Т.Қажмұратова,
Т.С.Жұмагалиева, Л.Ж.Жапарова, А.С.Борсынбаев, С.М.Жұнусова

Синтез и характеристика полимерных наночастиц на основе альбумина

В статье изучено влияние различных факторов (рН среды, природа и количество растворителя и др.) на физико-химические характеристики полимерных наночастиц альбумина. Используя найденные оптимальные условия синтеза наночастиц, получены пустые наночастицы сывороточного альбумина с удовлетворительными физико-химическими характеристиками (со средним размером в пределах 50–100 нм, полидисперсностью 0,130–0,180, ζ -потенциалом –11,3–31,0 мВ). Синтезированные частицы перспективны в качестве носителей лекарственных веществ.

References

- 1 Zhabarova L.Zh., Burkeyev M.Zh., Tazhbayev Ye.M. *Materials of VI National Beremzhanov congress on chemistry and chemical technology*, 2–3, October, Karaganda: KSU Publ., 2008, p. 54–56.
- 2 Kreuter J. *Colloidal Drug Delivery Systems*, New York: Marcel Dekker, 1994, 344 p.
- 3 Kratz F. *J. Cont. Rel.*, 2008, 132, p. 171–183.
- 4 Wunder A., Muller-Ladner U., Stelzer E.H. et al. *J. Immunol. Methods*, 2003, 170, p. 4793–4801.
- 5 Wartlick H., Michaelis K., Balthasar S., Strehhardt K., Kreuter J., Langer K. *J. Drug Target*, 2004, 12, p. 461–471.
- 6 Weber C., Kreuter J., Langer K. *Int. J. Pharm.*, 2000, 196, p. 197–200.
- 7 Langer K., Anhorn M.G., Steinhauser I., Dreis S., Celebi D., Schrickel N., Faust S., Vogel V. *Pharm. Nanotechnology*, 2007, 4, p. 123–128.

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 565.371.07

Н.Н.Барашков¹, А.А.Алдонгаров², И.С.Иргибаева², А.И.Мантель²

¹*Microtracers Inc., San Francisco, CA, USA;*

²*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана
(E-mail: enu-2010@yandex.kz)*

Влияние наночастиц золота на люминесцентные свойства полимерных композиций органических красителей

В статье получены полимерные композиции на основе полисилоксана, органических красителей (№ 2416 и 2748) и наночастиц золота. Измерены спектры поглощения и свечения полученных композиций. Показано, что в случае красителя № 2416 добавление наночастиц золота может приводить к увеличению интенсивности свечения при возбуждении на длине волны максимума поглощения наночастиц золота, в то время как добавление наночастиц золота в полимерный раствор красителя № 2748 приводит только к уменьшению квантового выхода свечения.

Ключевые слова: поверхностный плазмонный резонанс, наночастицы золота, органические красители, полисилоксан.

Введение

Контроль свойств поверхности наноматериалов стал областью активных исследований в последние десятилетия [1, 2]. Свойства металлической наночастицы в основном определяются размером, формой, кристаллической структурой и композицией [3]. Металлические наночастицы играют важную роль во многих различных научных и технологических областях, таких как фотография [4], катализ [5], медицина [6], электронные устройства [7], хранение информации [8] и спектроскопия [9]. На сегодня для приготовления металлических наночастиц используется множество методов, таких как фотолиз, радиолиз, использование ультразвука, замещение лигандов в органометаллических комплексах, электрохимический синтез и химическое восстановление натриевым борогидридом или сувергидридом [10–16].

Наночастицы благородных металлов обладают уникальными оптическими свойствами из-за их поверхностного плазмонного резонанса (ППР), что представляет коллективное когерентное колебание свободных электронов в резонансе с электромагнитной волной. Плазмонное колебание рассматривается как фотон, сильно связанный с наноразмерным пространством металлической частицы. Плазмонный резонанс приводит к сильному поглощению или рассеянию света наночастицами на резонансной частоте. Коллективное колебание свободных электронов создает локальное электрическое поле.

При помещении люминесцентного материала в область действия локального электрического поля могут изменяться его скорости поглощения и возбуждения, что соответственно меняет излучательную и безызлучательную скорости затухания и квантовый выход. Если длина волны поверхностного плазмонного резонанса перекрывает спектр поглощения люминесцентного материала, то происходит увеличение скоростей поглощения и возбуждения [17]. Эти взаимодействия были предметом теоретических [18], а также экспериментальных [19–22] исследований.

Этот механизм обеспечивает возможность для расширения диапазона люминесцентных материалов, которые могли бы быть использованы в люминесцентных солнечных концентраторах для сбора длинноволнового света.

Синтез

Синтез полисилоксана был осуществлен из двухкомпонентной реакционной системы (производства компании Rhodia Silicones), состоящей из винилсодержащего полисилоксанового олигомера RTV141A и отвердителя RTV141B. Методика синтеза включала в себя следующие стадии:

- 1) смешивание компонентов RTV141A и RTV141B в соотношении 10:1 (по весу);
- 2) дегазирование смеси в низком вакууме для удаления газовых пузырьков;
- 3) нагревание приготовленной смеси при 60 °C в течение 12 ч.

Введение квантовых точек золота осуществлялось по опубликованной методике [23] путем предварительного смешивания ацетонового раствора хлороауриновой килоты (HAuCl_4 , Сигма-Алдридж, Каталог № 50790) с полисилоксановым олигомером RTV141A при концентрации HAuCl_4 0,0005 % с последующим испарением ацетона при нагревании до 55–60 °C в течение 0,5–1,0 ч. Полученный бледно-желтый раствор смешивался с отвердителем RTV141B в соотношении 10:1 (по весу) и подвергался нагреванию при температуре 60 °C в течение 12–24 ч.

Результаты и обсуждение

При получении полисилоксана с наночастицами золота было обнаружено, что окраска образующегося полимера медленно меняется от желтой к серовато-малиновой вследствие восстановления трехвалентного золота в нольвалентное. Отмеченное изменение в окраске объясняется появлением широкой бесструктурной полосы с максимумом при 540–545 нм в спектре поглощения полисилоксана (рис. 1). Измерение спектров поглощения проводилось на спектрофотометре фирмы Analytic jena модель Specord 250 plus, а спектры свечения измерялись на спектрофлюориметре Флюорат-02 Панорама. По мере увеличения концентрации квантовых точек золота интенсивность этой полосы возрастает и максимум поглощения сдвигается в сторону длинноволновой части спектра, достигая 550–555 нм при концентрации золота 0,001–0,003 %.

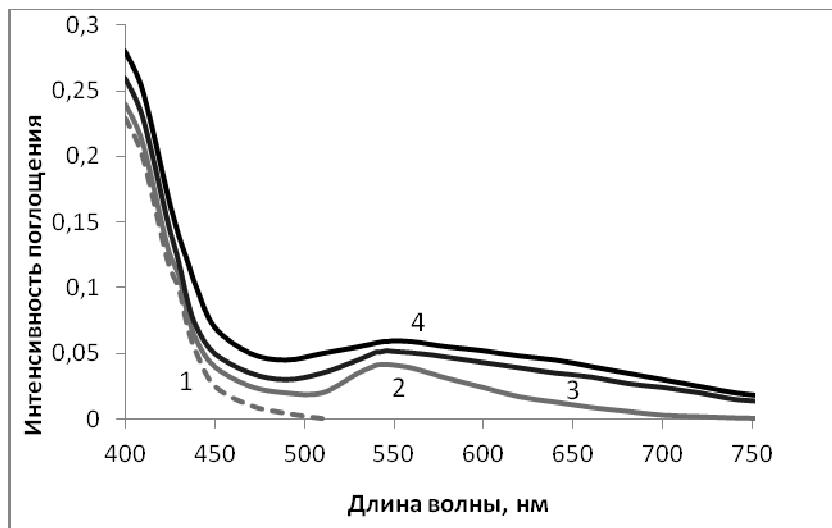


Рисунок 1. Спектры поглощения твердых растворов хлороауриновой килоты (кривая 1) и квантовых точек золота с концентрацией в полисилоксане 0,0007 % (кривая 2), 0,001 % (кривая 3) и 0,0013 % (кривая 4)

По-видимому, процесс восстановления в некоторой степени конкурирует с процессом отверждения олигомера, так как при концентрации HAuCl_4 от 0,001 % до 0,005 % наблюдается замедление отверждения олигомера RTV141A, и до полного отверждения требуется более продолжительное нагревание (от 18 до 24 ч).

Проведенное исследование спектров флуоресценции полученных композиций показало, что по мере увеличения концентрации квантовых точек золота появляется и постепенно усиливается мало-

интенсивная флуоресценция с основным максимумом при 585–590 нм. Из рисунка 2, где приведен спектр флуоресценции квантовых точек золота в полисилоксановом полимере, обнаруживается также присутствие малоинтенсивной бесструктурной полосы с максимумом при 750–800 нм.

Флуоресцентное поведение полисилоксановых композиций, содержащих квантовые точки золота, неплохо согласуется с литературными данными [24], которые свидетельствуют в пользу того, что испускание в области 590 нм обусловлено электронными *sp*-переходами между *sp*-уровнями (лежащими ниже Ферми-уровня) и первым *d*1-уровнем. Как и в случае других металлов, этот процесс представляет собой одну из стадий ступенчатого процесса, который включает в себя возбуждение электронно-дырочной пары и испускание вследствие электронно-дырочной рекомбинации [25].

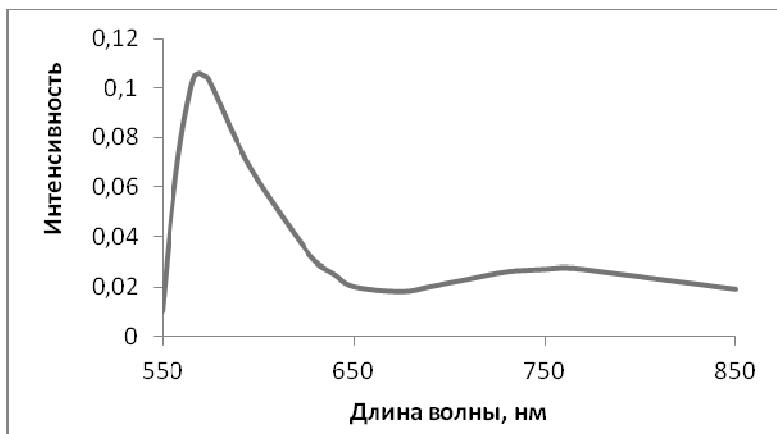


Рисунок 2. Спектр флуоресценции твердого раствора наночастиц золота в полисилоксане с концентрацией 0,0013 % при возбуждении излучением на длине волны 540 нм

Для получения композиций полисилоксанов с красителями N,N'-бис[(4-фенилсульфонат)-3,4,9,10-перилендикарбоксиimid (краситель № 2416 — рис. 3) и 2,3,6,7,12,13,16,17-октагидро-1H,5H,11H,15H-ксантено[2,3,4-ij:5,6,7-i'j']дихинолизина-18 тетрафторборат (краситель № 2748 — рис. 4) 7×10^{-4} моль/л и $1,8 \times 10^{-4}$ моль/л соответственно предварительно готовили растворы красителей в ацетонитриле (12 мг красителя № 2416 в 10 мл) или ацетоне (13 мг красителя № 2748 в 10 мл). Затем 15 мл олигомера RTV141A смешивали с 0,7 мл раствора красителя № 2416 в ацетонитриле и 10 мл раствора красителя № 2748 — в ацетоне. После этого растворители удалялись испарением при нагревании на водяной бане до температуры 50–60 °C.

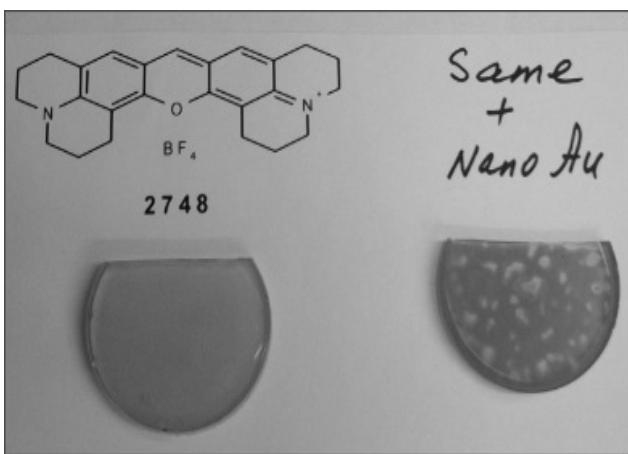
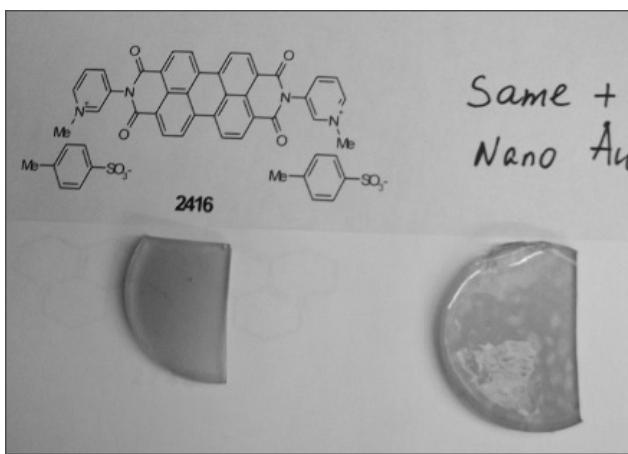


Рисунок 3. Твердый раствор красителя № 2416 в полисилоксане: слева — без наночастиц золота; справа — с наночастицами золота 0,0005 %

Рисунок 4. Твердый раствор красителя № 2748 в полисилоксане: слева — без наночастиц золота; справа — с наночастицами золота 0,0005 %

Выбор ацетонитрила в качестве растворителя для красителя № 2416 связан с тем, что краситель практически не растворим в ацетоне. К сожалению, при смешивании ацетонитрила с полисилоксано-

вым олигомером RTV141A наблюдается заметное помутнение, которое после отверждения с помощью RTV141B приводит к частичной потере оптической однородности отверженного окрашенного полимера (рис. 3). Как видно из рисунка 3, помутнение усиливается при введении квантовых точек золота в полимер. По-видимому, олигомер RTV141A более чувствителен к потере оптической однородности в том случае, когда компоненты полимерной системы вводились через комбинацию растворителей «ацетонитрил – ацетон». Однако частичную потерю оптической однородности в случае системы «полисилоксан – краситель № 2748 — квантовые точки золота» (рис. 4), которая была получена без участия ацетонитрила в качестве растворителя, следует отнести к другим факторам, в частности, к возможному взаимодействию красителя с хлороауриновой кислотой.

Следует отметить, что в случае обоих красителей введение их в массу полисилоксанового олигомера RTV141A приводит к заметному изменению в спектрах поглощения. В частности, спектр поглощения красителя № 2416 в ацетонитриле очень близок к его спектру, измеренному в этаноле (рис. 5).

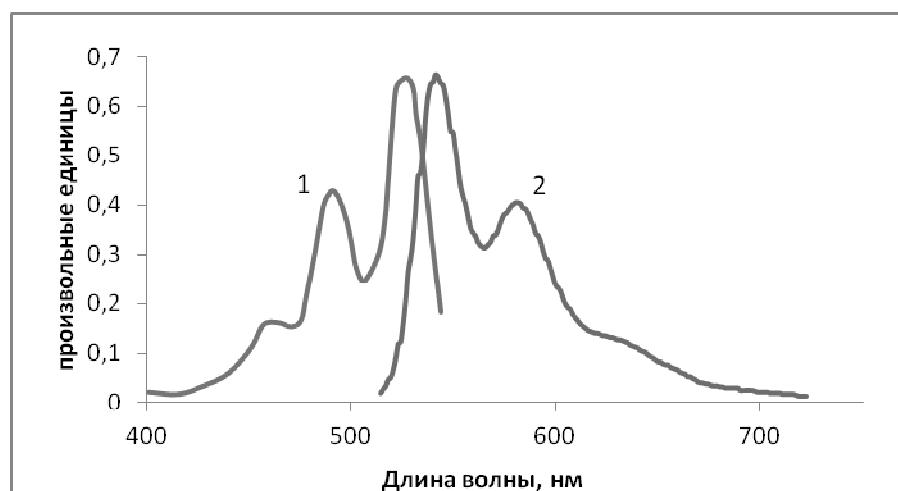
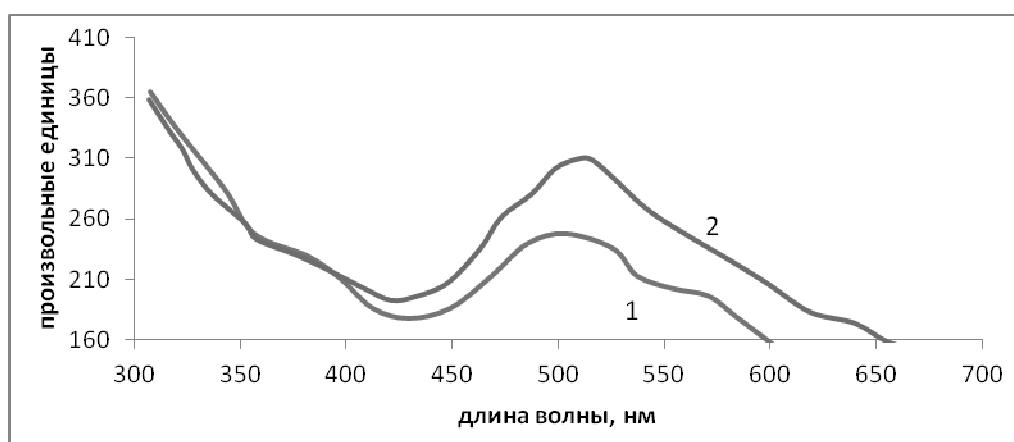


Рисунок 5. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя № 2416 в этаноле

Из рисунков 5 и 6, где приведены спектры поглощения красителя № 2416 в полисилоксане следует, что полимерная матрица способствует потере колебательной структуры в спектрах, расширению полос поглощения и их сдвигу в длинноволновую область спектра.



1 — без добавления наночастиц золота;
2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 6. Спектры поглощения красителя № 2416 ($0,7 \times 10^{-4}$ моль/л) в полисилоксане

Аналогичный вывод можно сделать из сопоставления спектров, измеренных для красителя № 2748 в растворе ацетона (рис. 7) и в полисилоксановой матрице (рис. 8).

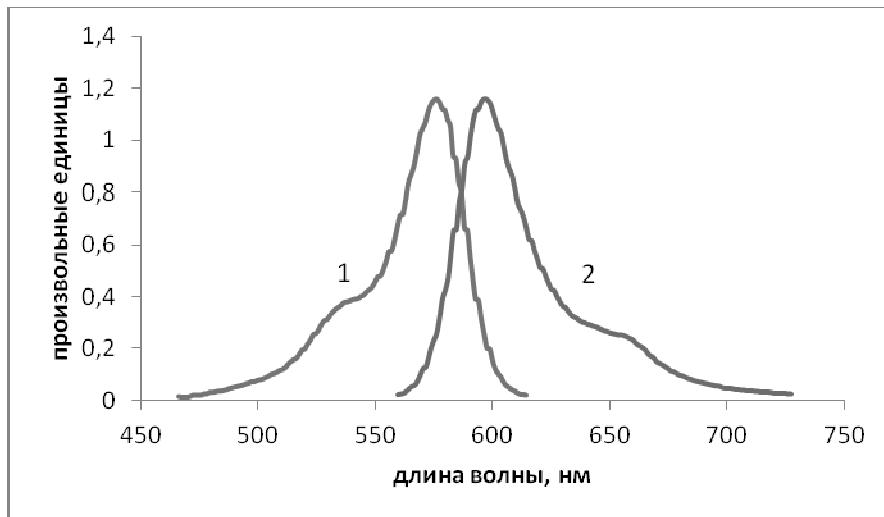
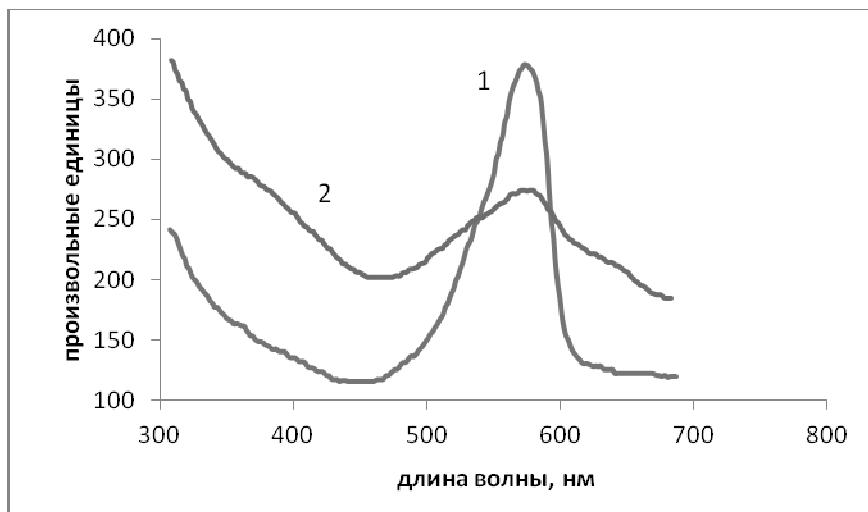


Рисунок 7. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя № 2748 в ацетоне



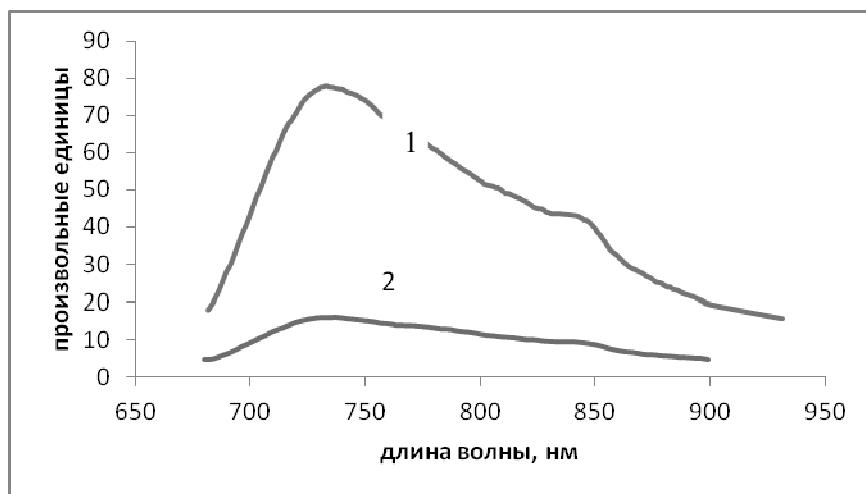
1 — без наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 8. Спектр поглощения красителя № 2748 ($1,8 \times 10^{-4}$ моль/л) в полисилоксане

Спектры флуоресценции твердых растворов красителей № 2416 и 2748 в присутствии квантовых точек золота и в их отсутствие исследовали при двух типах возбуждения: при 510 нм и 574 нм, что соответствует максимумам поглощения соответствующих красителей в полимерной матрице (рис. 6 и 8), а также при 540 нм, что соответствует максимуму поглощения в спектре квантовых точек золота.

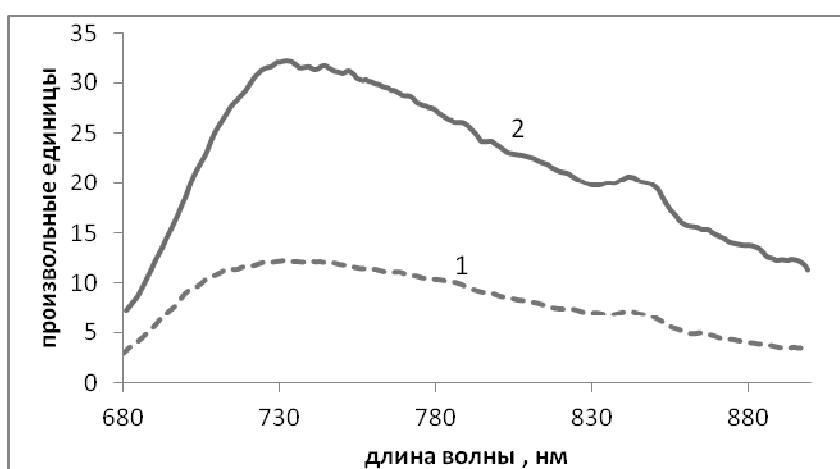
1. Спектры флуоресценции твердых растворов красителя № 2416 в полисилоксановой матрице

Как видно из рисунка 9, добавление наночастиц золота к твердому раствору красителя № 2416 приводит к тушению свечения красителя при возбуждении на длине волны максимума поглощения красителя 510 нм. Однако при возбуждении того же раствора излучением на длине волны максимума поглощения наночастиц золота 540 нм происходит усиление флуоресценции при добавлении наночастиц золота (рис. 10). Данное усиление флуоресценции можно отнести к ППР.



1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 9. Спектры флуоресценции красителя № 2416 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 510 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)

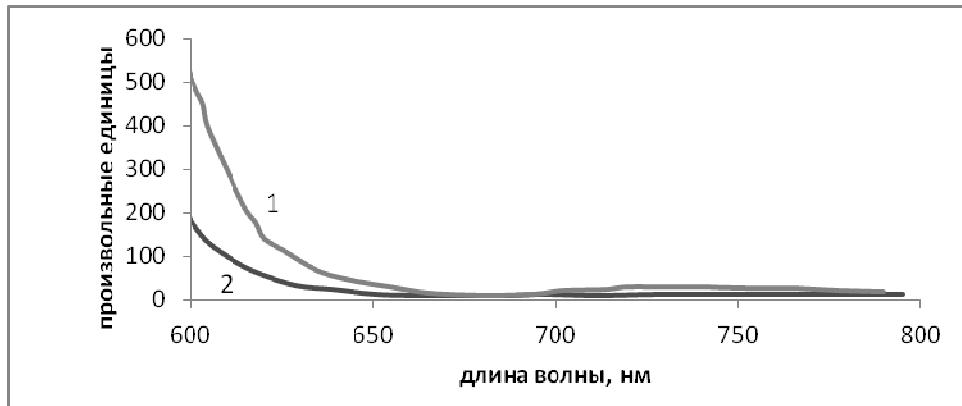


1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 10. Спектры флуоресценции красителя № 2416 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 540 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)

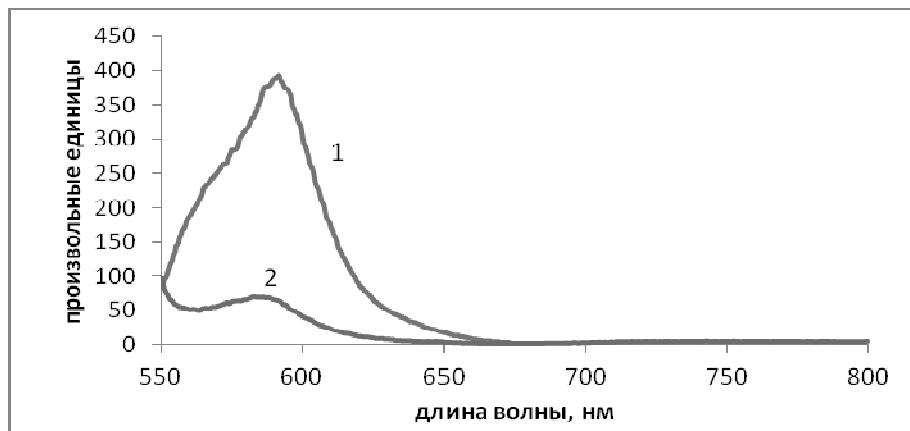
2. Спектры флуоресценции твердых растворов красителя № 2748 в полисилоксановой матрице

В случае твердых растворов красителя № 2748 добавление наночастиц золота приводит только к тушению флуоресценции красителя вне зависимости от длины волны возбуждения — 574 нм и 540 нм (рис. 11 и 12). Тушение свечения в этом случае можно отнести к безызлучательному переносу энергии возбуждения с красителя на наноразмерные кристаллы золота [26].



1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 11. Спектры флуоресценции красителя № 2748 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 574 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)



1 — без добавления наночастиц золота; 2 — с добавлением 0,0005 % наночастиц золота

Рисунок 12. Спектры флуоресценции красителя № 2748 в полисилоксане при возбуждении на длине волны 540 нм (условия регистрации флуоресценции идентичные)

Выводы

1. Введение красителя № 2416 в полисилоксановую матрицу приводит практически к полному тушению флуоресценции молекулярной формы перилендиимида хромофора (это следует из сравнения спектров, показанных на рисунках 3, 7 и 9).

2. Вместо интенсивных полос флуоресценции молекулярной формы красителя № 2416 в области 540–600 нм наблюдается появление малоинтенсивной полосы при 730–740 нм, которая проявляется при обеих длинах возбуждения (510 и 540 нм), как для системы «полисилоксан – краситель – квантовые точки золота», так и в отсутствие квантовых точек золота.

3. Обнаружена заметная разница в флуоресцентном поведении системы «полисилоксан – краситель № 2416 – квантовые точки золота» и той же системы без добавления квантовых точек золота, которая состоит в том, что при возбуждении в максимум поглощения красителя (510 нм) присутствие квантовых точек Au снижает интенсивность полосы при 730–740 нм. В то же время при возбуждении в максимум поглощения квантовых точек Au (540 нм) система «полисилоксан – краситель – квантовые точки золота», наоборот, флуоресцирует более интенсивно.

4. При введении красителя № 2748 в полисилоксановую матрицу характер флуоресценции молекулярной формы родаминового хромофора с максимумом в области 595–600 нм практически не изменяется (это следует из сравнения спектров, показанных на рисунках 5, 11 и 12).

5. Характер возбуждения флуоресценции красителя № 2748 в полисилоксановой матрице (т.е. возбуждение в полосу поглощения хромофора при 574 нм или возбуждение в максимум погло-

щения квантовых точек Au при 540 нм) не изменяет природу влияния квантовых точек на интенсивность свечения: их присутствие в обоих случаях снижает эту интенсивность.

Список литературы

- 1 *Brust M., Kiely C.J.* Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver: a short topical review // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* — 2002. — Vol. 202, No. 2–3. — P. 175–186.
- 2 *Henglein A.* Physicochemical properties of small metal particles and the atom-to metal transition // *J. Phys. Chem.* — 1993. — Vol. 97, No. 21. — P. 5457–5471.
- 3 *Daniel M.C., Astruc D.* Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size related properties, and applications toward biology, catalysis and nanotechnology // *Chem. Rev.* — 2004. — Vol. 104, No. 1. — P. 293–346.
- 4 *Schon G., Simon U.* A fascinating new field in colloid science: small ligand-stabilized metal clusters and their possible application in microelectronics // *Colloid Polym. Sci.* — 1995. — Vol. 273, No. 3. — P. 202–218.
- 5 *Hirai H., Wakabayashi H., Komiya M.* Polymer-protected copper colloids as catalysts for selective hydration of acrylonitrile // *Chem. Lett.* — 1983. — Vol. 12, No. 7. — P. 1047–1050.
- 6 *Bhargava S.K., Booth J.M., Agrawal S., Coloe P., Kar G.* Gold nanoparticle formation during bromoaurate reduction by amino acids // *Langmuir*. — 2005. — Vol. 21, No. 13. — P. 5949–5956.
- 7 *Pan A., Yang H., Liu R., Yu R., Zou B., Wang Zh.* Color-tunable photoluminescence of alloyed CdSe_xSe_{1-x} nanobelts // *J. Am. Chem. Soc.* — 2005. — Vol. 127, No. 45. — P. 15692–15693.
- 8 *Peyser L., Vinson A., Bartko A., Dickinson R.* Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters // *Science*. — 2001. — Vol. 291. — P. 103–106.
- 9 *Haes A., Haynes C., McFarland A., Schatz G., Van Duyne R., Zhou S.* Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy // *MRS Bull.* — 2005. — Vol. 30, No. 5. — P. 368–375.
- 10 *Jin R., Cao Y., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.C., Zheng J.G.* Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science*. — 2001. — Vol. 294. — P. 1901–1903.
- 11 *Nikoobakht B., Wang M., El-Sayed J.* Self-assembly of gold nanorods // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104, No. 36. — P. 8635–8640.
- 12 *Yee C., Jordan R., Ulman A., White H., King A., Rafailovich M.* Novel one-phase synthesis of thiol-functionalized gold, palladium, and iridium nanoparticles using superhydride // *Langmuir*. — 1999. — Vol. 15, No. 10. — P. 3486–3491.
- 13 *Warren S., Jackson A., Cater-Cyker Z., DiSalvo F., Wiesner U.* Nanoparticle synthesis via the photochemical polythiol process // *J. Am. Chem. Soc.* — 2007. — Vol. 129, No. 33. — P. 10072–10073.
- 14 *Wang J., Ihn K., Kang Y.* Gold nanoparticle patterns on polymer films in the presence of poly(amidoamine) dendrimers // *Langmuir*. — 2002. — Vol. 18, No. 21. — P. 8246–8249.
- 15 *Linnert T., Mulvaney P., Henglein A., Weller H.* Nonmetallic silver clusters in aqueous solution: preparation and photolysis // *J. Am. Chem. Soc.* — 1990. — Vol. 112, No. 12. — P. 4657–4664.
- 16 *Yeung S., Hobson R., Biggs S., Grieser F.* Formation of gold sols using ultrasound // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1993. — Vol. 24, No. 23. — P. 378–379.
- 17 *Wokaum A., Lutz H.-P., King A.P., Wild U.P., Ernst R.R.* Energy transfer in surface enhanced luminescence // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 79. — P. 509.
- 18 *Chance R.R., Prock A., Silbey R.* Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces // *Adv. Chem. Phys.* — 1973. — Vol. 37. — P. 1–65.
- 19 *Lakowicz J.R., Shen Y., D'Auria S., Malicka J., Fang J., Gryczynski Z., Gryczynski I.* Radiative Decay Engineering: 2. Effects of Silver Island Films on Fluorescence Intensity, Lifetimes, and Resonance Energy Transfer // *Anal. Biochem.* — 2002. — Vol. 301. — P. 261–277.
- 20 *Chen Y., Munechika K., Plante I.J., Munro A.M., Skrabalak S.E., Xia Y., Ginger D.S.* Excitation enhancement of CdSe quantum dots by single metal nanoparticles // *App. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 93. — P. 53–106.
- 21 *Tam F., Goodrich G.P., Johnson B.R., Halas N.J.* Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7. — P. 496–501.
- 22 *Musken O.L., Giannini V., Sánchez-Gil J.A., Rivas J.G.* Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7. — P. 2871–2875.
- 23 *Buffa M. et al.* Dye-doped polysiloxane rubbers for luminescent solar concentrator systems // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. — 2012. — P. 114–118.
- 24 *Noginov M.A., Zhu G., Gavrilenco V.I.* Sensitized nonlinear emission of gold Nanoparticles // *Optics Express*. — 2007. — Vol. 15, No. 24. — P. 15648.
- 25 *Boyd G.T., Yu Z.H., Shen Y.R.* Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33. — P. 7923–7936.
- 26 *Sen T., Patra A.* Formation of Self-Assembled Au Nanoparticles and the Study of Their Optical Properties by Steady-State and Time-Resolved Spectroscopies // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — Vol. 113. — P. 13125–13132.

Н.Н.Барашков, А.А.Алдонгаров, И.С.Иргибаева, А.И.Мантель

**Органикалық бояғыштардың полимерлі композиттерінің
люминесцентті қасиеттеріне алтын нанобөлшектерінің әсері**

Полисилоксан, органикалық бояғыштар (№ 2416 және 2748) мен алтын нанобөлшектерінің негізінде полимерлер композиттері алынды. Олардың жұту және шағылу спектрлері өлшенген. Бояғыш № 2416-ға алтын нанобөлшектерін қосқанда, алтын нанобөлшектерінің толқын ұзындығы максимум қозудағы жұтуында шағылу қарқындылығы өсуіне алып келеді, ал алтын нанобөлшектерін бояғыштың № 2748 полимер еріткіштеріне қосқанда, тек кванттық шағылуының кемуі байқалады.

N.N.Barashkov, A.A.Aldongarov, I.S.Irgibayeva, A.I.Mantel

**Effect of gold nanoparticles on luminescent properties
of polymer compositions of organic dyes**

Polymer compositions were obtained based on polysiloxane, organic dyes (No. 2416 and 2748) and gold nanoparticles. The spectra of absorption and emission of the obtained compositions were measured. It was shown that addition of gold nanoparticles to the composition of dye No. 2416 could lead to an increase of luminescence intensity under excitation wavelength corresponding to the maximum of gold nanoparticles absorption. In case of polysiloxane composition of the dye No. 2748 presence of gold nanoparticles leads only to decrease in the quantum yield of luminescence.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ НЕООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

UDC 547.314

N.Merkhatuly¹, P.Vojtíšek², S.B.Abeuova¹, G.Bakytzhan¹, Z.S.Suleimbekova¹

¹Ye.A.Buketov Karaganda State University;

²Charles University, Prague, Czech Republic

(E-mail: merhatuly@ya.ru)

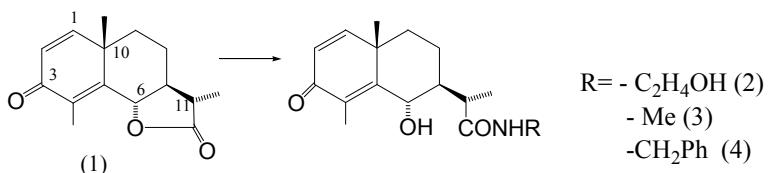
Synthesis and biological activity of nitrogen-containing derivatives of α -santonin

The reactions of eudesmanolide α -santonin with primary and secondary amines were investigated. It was shown that the reactions occurred regioselectively at the carbonyl group of γ -lactone ring with formation of the products of aminolysis — hydroxyamides. Furthermore, it was found that the reaction of santonin with semicarbazide and phenylhydrazine flowed through carbonyl group of cross-conjugated cyclodienone to form condensation products and the reaction of santonin with hydroxylamine flowed to give tandem reactions products of Michael-type and condensation. It was revealed that synthetic nitrogen-containing derivatives of α -santonin had antibacterial and antioxidant activity.

Key words: sesquiterpene lactone, eudesmanolide, cross-conjugation, cyclodienone, santonin, Michael reaction, tandem reaction, desmotropsantoin.

The sesquiterpene γ -lactone eudesmanolide α -santonin induces interest for study of nucleophilic addition reactions of amines and synthesis of new potentially biologically active nitrogen-containing derivatives [1, 2]. The cross-conjugated cyclodienonic system of santonin tends to aromatization. For example, it is easily exposed to Wagner-Meerwein dienone-phenol rearrangement with the formation of desmotropsantoin [3, 4].

In this article the reactions of α -santonin (1) with different aliphatic and aliphatic-aromatic amines were investigated. Interaction of α -santonin (1) with primary amines as monoethanolamine, methylamine and benzylamine in ethanol medium at reflux gave only 6-hydroxy-amides, (2) in 81 % yield, (3) in 74 % yield and (4) in 50 % yield. The 6-hydroxy-amides are α -santonin lactone ring aminolysis products (¹H-NMR spectrum data are shown in Table 1). Apparently, low yield of amide (4) is a cause of weak-base properties of benzylamine in comparison with primary aliphatic amines.



In the above conditions the reaction of compound (1) with secondary aliphatic amines like diethanolamine and diethylamine generally leads to γ -lactone ring aminolysis products — amides (5) and (7), in 53 and 58 % yields, and the products of Michael conjugate addition to the cyclodienone system — adducts (6) and (8) in 14 and 15 % yields.

On the one hand formation of Michael reaction products confirms the hypothesis about cross-conjugated nature of α -santonin cyclodienone system (not the predominant aromatic character) and from the other hand the high reactivity with manifestation of the properties of the secondary aliphatic amines boundary bases. Strong evidence about cross-conjugation of α -santonin cyclodienone system obtained in reactions (1) with hydroxylamine, phenylhydrazine and semicarbazide is presented below.

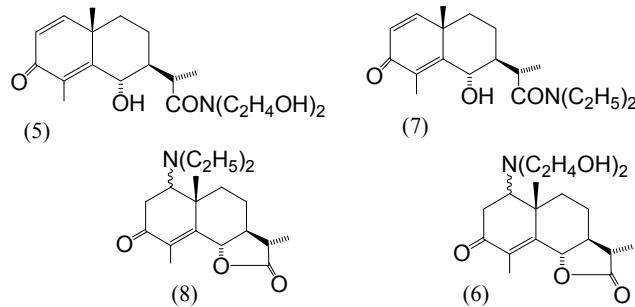
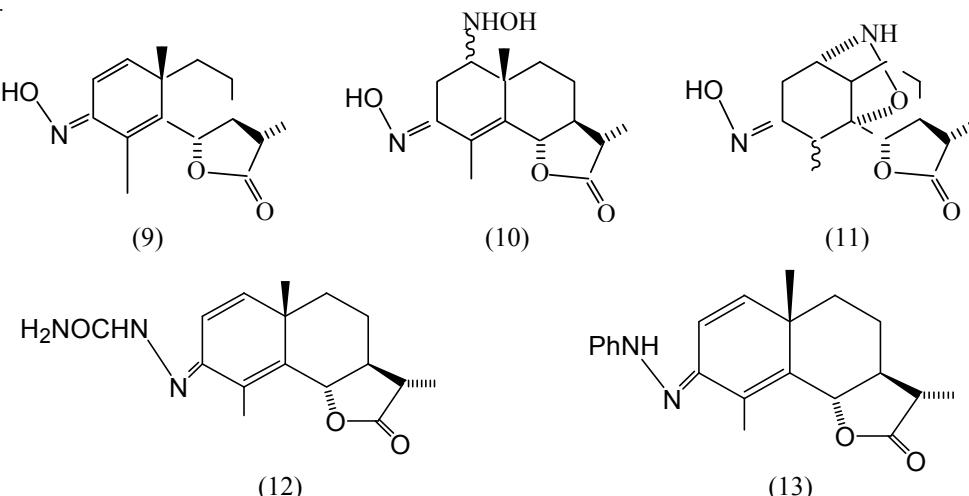


Table 1

Chemical shifts (δ , ppm) and spin-spin interaction constants (in Hz) of santonin and its derivatives (2)-(4)

Protons	Compounds			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Me-4	2,15 broad singlet	2,61 s.	2,69 s.	2,70 s.
Me-10	1,33 s.	1,03 s.	1,04 s.	1,04 s.
H-1	6,28 d. (10)	6,32 d. (10)	6,34 d. (10)	6,34 d. (10)
H-6	4,80 broad singlet (11)	4,77 broad singlet (11)	4,76 d. (10)	4,72 d. (10)
Other protons	—	CONH(CH ₂) ₂ OH: 3,55 qui. (1H, 7,5; 4Hz); 3,78 qui. (1H, 12,5; 5 Hz); 4,01 t. (1H, 5Hz); 5,05 broad singlet (1H)	—CONHCH ₃ — 3,51 qui. (1H, 6,5; 4Hz); 2,92 d. (3H, 5Hz)	—COCH ₂ Ph— 3,50 d. (2H, 6,5 Hz); Aromatic nucleus 7,06 broad singlet (5H)

It is known that the reaction of α -santonin oximation with hydroxylamine hydrochloride leads to the formation of not only the final E-oxime (9) in 20 % minor yield, but also two products of tandem Michael-type reactions and condensation — compounds (10) and (11) [5]. The reaction is carried out in the presence of sodium methoxide in methanol or ethanol in the presence of sodium acetate at reflux (10–12 hours). Presumably the formation of the reaction products occurred as a result of the Michael conjugated addition and then only by the condensation reaction. The dominant implementation of the Michael reaction results in the conjugated addition products (10) and (11). It supports the hypothesis that hydroxylamine is a border basis. Phenylhydrazine and semicarbazide (analogs of hydroxylamine) are more strong bases because of their interaction with α -santonin (1) at the above conditions, leading to condensation products: E-semicarbazone (12) and E-phenylhydrazone (13) in 60 and 65 % yields (¹H-NMR spectrum data are shown in Table 2).



For high yield synthesis of the oxime (9), which is a key molecule in the synthesis of new nitrogen-containing derivatives, it was necessary to increase basicity of hydroxylamine.

A single-step preparative method of synthesis of E-oximesantonin (9) was developed as a result of numerous experiments. According to this method the reaction of α -santonin (1) is carried out with hydroxylamine hydrochloride in pyridine at reflux for 4–5 hours. Finally, E-oximesantonin (9) forms in 96–98 % quantitative yield.

Table 2

**Chemical shifts (δ , ppm) and spin-spin interaction constants (in Hz)
of santonin and its derivatives (9), (10), (12) and (13)**

Protons	Compounds				
	(1)	(9)	(10)	(12)	(13)
Me-4	2,15 broad singlet	2,06 s.	1,7 s.	2,43 s.	2,43 s.
Me-10	1,33 s.	—	—	1,14 s.	1,14 s.
H-1	6,28 d. (10)	5,96 d. (10)	5,19 d. (10)	6,05 d. (10)	6,05 d. (10)
H-6	4,80 broad singlet (11)	—	—	4,87 d. (10)	4,87 d. (10)
Other protons	—	=NOH; 9,21 broad singlet (1H)	CHNH-OH 3,5 t. (1H)	-HNCO-NH ₂ ; 5,04 broad singlet (3H)	-HN-NH ₂ ; 4,54 broad singlet (1H). Aromatic nucleus 7,02 broad singlet (5H)

Thus, it is shown that the interaction of the primary and secondary amines occurs at the carbonyl group of α -santonin γ -lactone ring regioselectively to form products of aminolysis — hydroxy amides. Reactions of α -santonin with semicarbazide and phenylhydrazine implemented by carbonyl group of cross-conjugated cyclodienone to form condensation products. The reaction of α -santonin with hydroxylamine generally leads to products of Michael tandem and condensation reactions. The single-step preparative method of oximesantonin synthesis was developed for the first time. The oximesantonin is a key molecule in the purposeful synthesis of practically important derivatives of natural compounds.

The biological activity of the synthesized nitrogen-containing derivatives of α -santonin (1) was studied. It was found that monoethanolamide (2), methylamide (3) and oxime (9) had antibacterial activity against 16 strains of gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*, *St. epidermidis* et al.), gram-negative bacteria (*Salmonella* spp., *Klebsiella* spp. et al.) and gram positive nonspore-forming anaerobic bacteria (*Propionibacterium* spp., *Eubacterium* spp.) and coccus (*Reptococeus* spp.) and also have fungicidal action against fungal strains of the genus *Candida albicans* and *Mucor*.

Furthermore, it was found that derivatives of santonin (2), (3), (9) and (13) have antioxidant activity. The relationship between their structure and biological activity was identified (Table 3).

Table 3

**Antioxidant activity of α -santonin (1) and its derivatives
(options of initiated chemiluminescence in the presence of synthesized compounds)**

No	Code and the number of compounds	H , arbitrary units	τ , min	$\text{tg, } \alpha$	H , arbitrary units
1	SN (1)	2,75±2,01	1,86±0,12	6,64±0,58	6,41±0,44
2	SN-NOH (9)	2,4±0,11	2,0±0,08	8,0±0,05	15,2±1,2
3	SN-MA (3)	3,6±0,09	1,0±0,08	9,0±0,08	43,75±2,1
4	SN-BA (4)	3,0±0,1	2,7±0,07	6,0±0,11	9,0±0,08
5	SN-MEA (2)	3,5±0,19	1,5±0,06	9,0±0,07	37,5±3,5
6	Ionol	2,17±0,13	7,64±0,15	2,69±0,13	6,34±0,51
7	Control	2,6±0,1	2,0±0,09	3,5±0,29	7,1±0,55

Derivatives of (2), (3) and (9) have intensification of pro-oxidant effect when methylamide (3) in the structure of molecule has the methyl group. In this case the emission intensity of methylamide (3) increases in 6.16 times compared with the control slowly. A similar effect of initiated emission growth is detected for monoethanolamide (2) where a hydroxyethyl moiety existed. Moreover, among all the studied substances a new property was detected. It is not characteristic for exogenous anti — and pro-oxidants. This property is preservation of the latent period value.

Thus, synthesized biologically active nitrogen-containing derivatives of α -santonin are interesting for investigating their pharmacological activity and creating effective new drugs.

References

- 1 Blay G., Cardona L., Garcia B. Ring Opening Aminolysis of Sesquiterpene Lactones: An Easy Entry to Bioactive sesquiterpene Derivatives // *Tetrahedron*. — 1996. — Vol. 52, No. 31. — P. 10507–10518.
- 2 Мерхатұлы Н., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю. Реакции нуклеофильного присоединения спиртов к (−)- α -сантонину // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2010. — № 4(40). — С. 47–50.
- 3 Flohlich A., Maura P., Ishikawa K., McMurry T.B.H., Ranc D. // Proc. r. Ir. Acad. — 1983. — Vol. 83. — P. 65–70.
- 4 Merkhatuly N., Zhokizhanova S.K., Balmagambetova L.T., Adekenov S.M. Reaction of the sesquiterpene γ -lactone α -santonin with alcoholic hydrogen chloride // Russ. J. Gen. Chem. — 2006. — Vol. 76. — P. 1347–1348.
- 5 Edward J.T., Davis M.J. Reaction of Santonin with Hydroxylamine // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43, No. 4. — P. 537–539.

Н.Мерхатұлы, П.Войтичек, С.Б.Әбеуова, Г.Бақытжан, З.С.Сүлеймбекова

α -Сантониннің азотқұрамды туындыларының синтезі және биологиялық белсенділігі

Мақалада эвдесманолид α -сантониннің біріншілік және екіншілік аминдермен реакциялары зерттелінді. Реакция региоселективті γ -лактон сақинасындағы карбонил тобы бойынша аминолиз өнімі — гидроксиамидтерді түзіп жүретіндігі көрсетілді. Сонымен қатар сантониннің семикарбазид және фенилгидразинмен әрекеттесуі циклодиенонның *кросс*-косарланған карбонилды тобы бойынша конденсация өнімін түзіп жүретіндігі, ал гидроксиламинмен әрекеттесуі Михаэль типі және конденсация тандемді реакция өнімдеріне әкелетіндігі анықталды. α -Сантониннің бірқатар азотқұрамды туындылары антибактериалды және антиоксидантты белсенділікке ие екендігі анықталды.

Н.Мерхатұлы, П.Войтичек, С.Б.Абеуова, Г.Бақытжан, З.С.Сүлеймбекова

Синтез и биологическая активность азотсодержащих производных α -сантонина

В статье изучены реакции эвдесманолида α -сантонина с первичными и вторичными аминами. Показано, что реакции протекают региоселективно по карбонильной группе γ -лактонного цикла, с образованием продуктов аминолиза — гидроксиамидов. Кроме того, установлено, что взаимодействие сантонина с семикарбазидом и фенилгидразином протекает по карбонильной группе *кросс*-сопряженного циклодиенона, с образованием продуктов конденсации, а взаимодействие с гидроксиламином приводит к продуктам тандемных реакций по типу Михаэля и конденсации. Выявлено, что ряд синтезированных азотсодержащих производных α -сантонина обладает антибактериальной и антиоксидантной активностью.

References

- 1 Blay G., Cardona L., Garcia B. *Tetrahedron*, 1996, 52, 31, p. 10507–10518.
- 2 Merkhatuly N., Balmagambetova L.T., Smolenkov Yu.Yu. *Bulletin of the Karaganda University, Chem. ser.*, 2010, 4(40), p. 47–50.
- 3 Flohlich A., Maura P., Ishikawa K., McMurry T.B.H., Ranc D. *Proc. r. Ir. Acad.*, 1983, 83, p. 65–70.
- 4 Merkhatuly N., Zhokizhanova S.K., Balmagambetova L.T., Adekenov S.M. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, 76, p. 1347–1348.
- 5 Edward J.T., Davis M.J. *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 4. p. 537–539.

Ш.Т.Таймасова¹, Д.Б.Гоголь¹, М.Р.Бисенғалиева¹, Т.Ә.Көкетай²

¹Жер қойнауын кешенди игеру проблемалары институты, Караганды;

²Е.А.Бекетов атындағы Караганды мемлекеттік университеті

(E-mail: shynar.taimassova@mail.ru)

Мыстың негізгі сульфаты антлерит пен мыстың гидрооксосульфаты брошантиттің тербелмелі қүйлері мен жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің есептемесі

Мақалада антлерит пен брошантит табиғи қосылыстары үлгілерінің тербелмелі және термодинамикалық қасиеттеріне сараптама жүргізілді. Зерттеу жұмысындағы минералдардың тербелмелі және термодинамикалық қасиеттерінің есептемесі кристалдық тор динамикасы теориясына негізделген, кристалдық торды есептеуге арналған LADY программасы көмегімен жүзеге асты.

Kiitot сөздер: термодинамикалық қасиеттер, тербелмелі қүйлер, антлерит, брошантит, кванттықхимиялық есептеулер.

Kiicispe

Кейінгі жылдары тау-кен байыту кешеніндегі маңызды мәселелердің ішінде тотықкан минералдар түрінде кездесетін мардымсыз және баланстан тыс мыс кендерді өнеркәсіптік игеру үлкен маңыздылыққа ие болып отыр. Ұқсас нысандарды байыту мен қайта өңдеудің технологиялық сұлбасын жасау мен жобалау кезінде олардың термодинамикалық және физика-химиялық қасиеттері жөнінде ақпараттар қажет. Осы қасиеттерді білу тотықкан мыс кендерін байыту процестерінің тиімділігін арттырады. Алайда қазіргі таңда табиғи тотықкан минералдардың тәжірибелік өлшеулер негізінде алынған термодинамикалық функциялары жөнінде мәліметтер қарастырылатын нысандардың барлығына дерлік анықталмаған. Бұл кемшілікті жеткілікті нақтылыққа ие заманауи есептік әдістер жояды, бірақ термодинамикалық функцияларды бағалау кезінде тәжірибелік әдістен аздаған кемшілік байқалды. Сондықтан есептік әдістердің нәтижелілігін арттыратын «құрам – құрылым – қасиет» тізбегіндегі байланыс пен негізгі занылдықтарды орнату маңызды әрі өзекті мәселе болып табылады.

Антлериттің кристалдық құрылымы [1] еңбекте зерттелген. Біз зерттеу жұмысында сүйенген *Ptma* кеңістіктік тобының мәліметтері [2] еңбекте анықталған. Күкірттің жалғыз атомы азап сығылған тетраэдрлік жағдайда оттегінің төрт атомымен қоршала орналасқан. Мыс сығылған тетраэдрлік жағдайда алты анионмен қоршалған екі позицияға ие. Антлериттің валенттік байланыс пен бұрыштарының сараптamasы екі әр түрлі Cu_ϕ октаэдрлерінің байланыс ұзындықтарының бірдей болғанына қарамастан, $\text{Cu}(1)$ октаэдрі, $\text{Cu}(2)$ октаэдріне қарағанда, үлкен бұрыштық сығылуға ие. Бұл бұрыштық сығылу, дұрыс октаэдрлері бар дәл осындай ортага қарағанда, $\text{Cu}-\text{Cu}$ арақашықтығынан едәуір үлкен.

Брошантиттің кристалдық құрылымы элементар ұяшықтың октаэдрінің орталығында орналасқан Cu катионы арқылы қосылған SO_4 тетраэдрлерінен құралған.

Антлериттің тербелмелі спектрлері брошантиттің спектрлерімен өте ұқсас, сол себепті [3] жұмыста олар бір-бірімен салыстырмалы түрде сарапталады. Антлериттің де, брошантиттің де элементар ұяшығында гидроксиль топ болғандықтан, сәйкесінше спектрлерінде осы фрагменттердің валенттік және деформациялық тербеліс модалары байқалады. Антлерит пен брошантиттің комбинациялық шашырау спектрінде 3580 мен 3480 cm^{-1} кезінде гидроксиль тобының валенттік тербелістерінің жолақтарын байқауға болады.

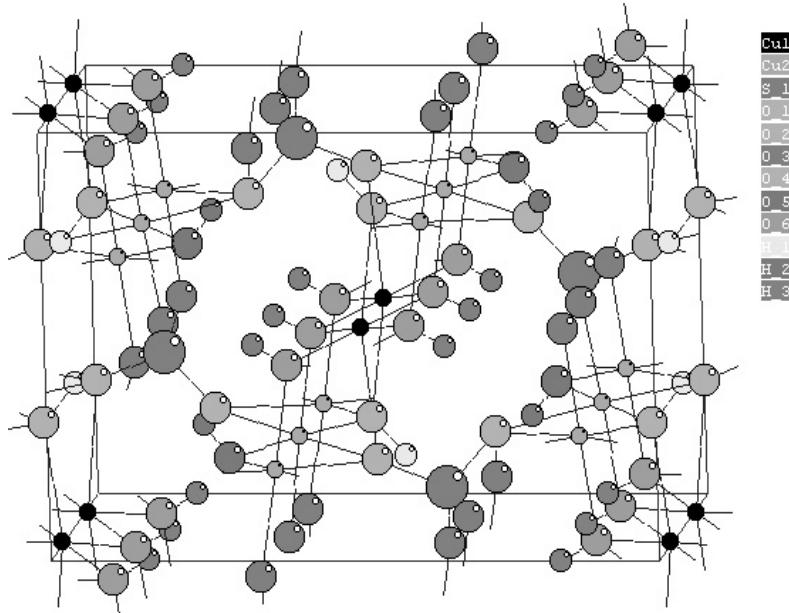
Әдебиеттерде антлериттің стандартты жылу сыйымдылығы мен энтропиясы жөнінде мәлімет жоқ, сондықтан энтропияны бағалау шамаларының қолданылуымен алынған ΔG^0 (298,15 K) Гиббстің еркін түзілу энергиясының мағлұматтарына біршама ұқыптылықпен қараған жөн. Брошантиттің термодинамикалық тұрақтылары жөнінде мәліметтер әдебиеттерде мұлдем кездеспейді.

Eсептеу жүргізу

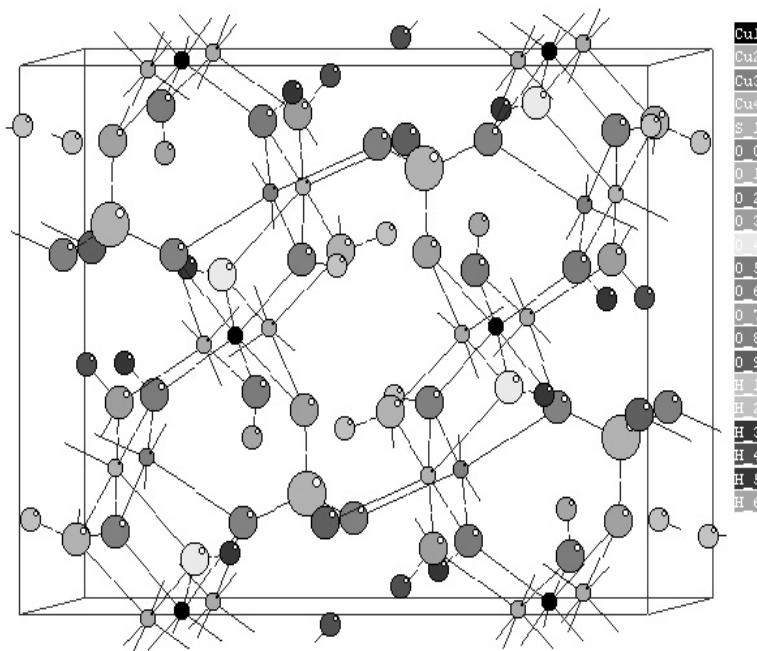
Антлерит *Ptma* кеңістіктік тобы бар орторомбық сингонияға жатады. Элементар ұяшығының параметрлері: $a = 8,244$, $b = 6,043$, $c = 11,987$, ұяшықтағы атомдар саны $Z = 64$ [1].

Брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ $P2_1/a$ кеңістіктік тобы бар моноклинді бета-сингонияга ие. Элементар ұяшығының параметрлері: $a = 13,087$, $b = 9,835$, $c = 6,015$, $\beta = 103,33^\circ$, ұяшықтағы атомдар саны $Z = 84$ [4].

Антлерит пен брошантит атомдарының элементар ұяшықтағы орналасуы LADY программасымен есептелді [5] (1, 2-сур.).



1-сурет. Антлерит құрылымындағы атомдардың элементар ұяшықта орналасуы



2-сурет. Брошантит құрылымындағы атомдардың элементар ұяшықта орналасуы

Антлериттің элементар ұяшығындағы атомдардың орналасуы жөнінде есептелген мәліметтер негізінде МОРАС 2002 v2.3 программалаш пакетінің қолданылуымен кванттықхимиялық есептеулер үшін ішкі координаталарда бастапқы матрицалар құрастырылды. Программа кристалдық құрылым үшін есептеулер жүргізуге мүмкіндік береді. Антлерит салыстырмалы түрде үлкен өлшемді элементарлы ұяшыққа ие болғандықтан, бастапқы кластер атомдық ансамбльдің ұлғаюы мен есептің нақты-

лығын жоғарылату үшін өзіне екіден көп емес элементар ұяшық енгізді. Себебі кванттықхимиялық есептеу атомдар саны 150-ден көп болса, есептеуге қажетті уақыттың айтарлықтай шығынымен байланысты.

Төменде 1-кестеде антлерит пен брошантиттің ИК және КШ спектрлерінің есептік шамалары тәжірибелік мәліметтермен [3, 6–8] салыстырмалы түрде көрсетілген.

Раман комбинациялық шашырау спектріндегі сывықтардың орналасуы мен қарқындылығы, инфракызыл спектрлерге қарағанда, тек қана осы тұрақтылармен ғана емес, сонымен қоса валенттік байланыс үшін поляризациялық параметрлермен де анықталады. Инфракызыл спектрлерде спектрдегі сывықтың орналасуына валенттік байланыс пен валенттік бұрыш үшін сывықтың күштік тұрақтылар, сонымен қатар валенттік бұрыш үшін сывықтың емес күштік тұрақтылар әсер етеді. Раман спектрлеріндегі шындардың салыстырмалы оқшауланышылық пен қарқындылықтарының біршама жоғарылығы оның түсіндірілуін және атом жұптарының тербелістерін анықталуын жеңілдетеді, алайда жықтаған параметрлердің үлкейтілген саны кейбір қызындықтарды туғызады.

Айта кетерлігі, кванттықхимиялық есептеулер нәтижесінде алынған спектрлер, нақты сывықтың қарағанда, негұрлым жолақтың құрылымға ие болады. Бұл құрылым есептегі элементар ұяшықтың санының артуына байланысты күрделенеді және жиілік бойынша спектрдің сывығының қарқындылығының гаусстық қалыпты бөлінісіне жауап береді. МОРАС спектрлерінің шынайы спектрдің жалпы суреттесін ғана беретініне қарамастан, алынған күштік тұрақтылар оларды LADY есебінде қолдану кезінде есептелген сывықтардың тәжірибелік спектрлермен жақсы сәйкестікке жетуге мүмкіндік береді [9].

1 - к е с т е

Антлерит пен брошантиттің тербелмелі спектрлерінің есептік және тәжірибелік шамалары

Антлерит								Брошантит								
КШ спектрі				ИК-спектр				КШ спектрі				ИК-спектр				
$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	[3]	$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	[6]	$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	[3]	$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	[8]	
148	A _g	131 141 146 151	125 208 146 223	B _{1u} B _{3u} B _{2u} B _{3u}				110 119 170 184	B _g A _g A _g A _g	124 141 149 172		160 191 198 201	A _u A _u A _u B _u			
187	B _{1g}	169	172	244	B _{1u}			186	B _g			204	B _u			
190	A _g			284	B _{2u}			194	B _g			238	A _u			
206	B _{3g}			293	B _{2u}			199	A _g			245	B _u			
217	B _{2g}			231	323	B _{3u}		205	A _g	213	195	248	A _u			
251	B _{2g}	259	249	339	B _{3u}			231	B _g	228		255	A _u			
252	B _{3g}			346	B _{2u}			243	A _g	238	233	257	B _u			
253	B _{1g}			354	B _{1u}			244	B _g	247	243	271	A _u			
266	A _g	265	266	369	B _{2u}			253	A _g			274	B _u			
275	B _{3g}			370	B _{1u}			255	B _g			277	A _u			
278	B _{1g}			392	B _{1u}			264	B _g			281	B _u			
288	B _{2g}	295	297	400	B _{3u}			265	A _g	265		289	B _u			
320	B _{2g}			409	B _{1u}			275	B _g			293	A _u			
324	B _{3g}			415	B _{3u}	420	418	280	A _g			305	B _u			
327	B _{1g}	330		451	B _{1u}			291	B _g			315	B _u			
335	A _g	335	339	462	B _{3u}	470	462	294	A _g	295		321	A _u			
340	B _{2g}			516	B _{1u}	490	496	318	B _g			343	A _u			
359	A _g			520	B _{3u}	520	517	326	B _g			359	B _u			
375	B _{3g}			603	B _{1u}			585	A _g	330		364	A _u			
378	B _{1g}			604	B _{3u}			612	345	B _g	340		380	B _u		
388	B _{2g}			624	B _{2u}	620	618	360	A _g			366	388	A _u		
396	A _g			626	B _{2u}	635	641	372	A _g			388	B _u			
403	A _g			650	B _{3u}			372	B _g			413	B _u			
404	B _{2g}	415	417	652	B _{1u}			387	B _g			422	A _u	425	421	
449	B _{2g}	440	444	656	B _{3u}			403	B _g			424	A _u			
455	A _g			669	B _{1u}	670	673	405	A _g	415	429	441	B _u	465		
461	B _{1g}	469	469	690	B _{1u}	690		414	A _g	442	478	B _u	475	473		
466	B _{3g}	485	483	693	B _{3u}			435	A _g	449	484	A _u	485	487		
514	B _{2g}		501	701	B _{2u}	710		441	B _g	442	491	B _u				
526	A _g			745	B _{3u}			472	B _g	467	501	A _u				

1 - к е с т е н ің жалғасы

Антлерит								Брошантит							
КШ спектрі				ИК-спектр				КШ спектрі				ИК-спектр			
$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{есеп}}, \text{cm}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{cm}^{-1}$
593	B _{3g}			751	B _{1u}			473	A _g			512	B _u		
598	B _{2g}	600		762	B _{3u}	760	760	485	A _g	482	483	513	A _u		
600	A _g	606	603	765	B _{2u}			485	B _g			575	A _u		
617	B _{1g}			770	B _{1u}			517	B _g	501	506	575	B _u		
639	A _g	629	629	808	B _{2u}	800	792	518	A _g	517		584	A _u		
644	B _{2g}	651		818	B _{2u}			552	B _g			590	B _u		
662	B _{2g}			820	B _{3u}			566	A _g			599	B _u		
665	A _g			823	B _{1u}			597	B _g			602	A _u	600	602
679	B _{3g}			852	B _{2u}			598	A _g	600	597	607	B _u		
682	B _{2g}			866	B _{1u}	860	857	608	B _g	608	611	623	B _u		
684	A _g			868	B _{3u}			615	A _g			625	A _u		
697	B _{1g}			884	B _{1u}	885	888	622	A _g			628	A _u	630	630
706				888	B _{3u}			629	B _g	629	621	640	A _u	640	
708	B _{1g}			908	B _{2u}			634	B _g			653	B _u	645	645
722	B _{1g}			1005	B _{3u}	1000	987–90	638	A _g			655	A _u		
725	B _{3g}			1006	B _{1u}			641	B _g			659	B _u		
728	A _g			1073	B _{1u}		1071–75	642	A _g			661	B _u		
735	B _{2g}			1074	B _{3u}			649	B _g			668	A _u		
743	B _{2g}			1111	B _{2u}	1120	1111–15	656	A _g			681	B _u		
755	B _{1g}	759	750	1163	B _{1u}	1160	1152–57	659	A _g			684	A _u	690	
763	B _{3g}			1164	B _{3u}			664	B _g			699	B _u	700	
775	A _g	786	785			1570	1635	680	B _g			728	A _u		
806	B _{1g}			2088	B _{2u}			693	A _g			733	A _u		
815	B _{3g}			2112	B _{3u}			696	B _g			736	B _u	740	734
843	B _{2g}			2141	B _{1u}			723	A _g			739	A _u		
844	A _g			2198	B _{1u}			732	A _g			746	B _u		
860	A _g			2198	B _{3u}			734	A _g			749	B _u		
870	A _g			2367	B _{1u}			735	B _g			754	A _u		
870	B _{2g}			2396	B _{3u}			743	B _g	749	730	755	B _u		
878	B _{2g}			2401	B _{2u}			750	A _g			766	A _u		
886	B _{3g}			2568	B _{2u}			752	B _g			775	A _u		
887	B _{1g}			2699	B _{3u}			758	B _g			775	B _u		
907	B _{3g}	902		2700	B _{1u}			768	A _g	770	769	785	B _u	785	780
910	B _{1g}			3351	B _{2u}			775	B _g			786	A _u		
1016	A _g	985				3484		777	A _g			820	A _u		
1017	B _{2g}	990	989			3578		786	A _g	786	785	834	B _u		
1079	A _g	1079	1078					786	B _g			837	B _u		
1079	B _{2g}							823	A _g			845	A _u		
1116	B _{1g}	1135	1133					832	B _g			850	A _u		
1118	B _{3g}	1148						845	B _g			861	B _u	865	850
1150	A _g	1173	1171					848	A _g			867	B _u		
1151	B _{2g}	1266						851	A _g			869	A _u	880	873
2088	B _{1g}	1905						861	B _g			885	B _u		900
2089	B _{3g}							869	A _g			942	A _u		
2112	A _g							871	B _g			944	B _u	950	944
2141	B _{2g}							882	A _g			981	A _u		988
2201	B _{2g}							886	B _g			991	984	1000	
2205	A _g							943	A _g			1090	A _u	1090	1088–95
2370	B _{2g}							945	B _g			1090	B _u		
2396	A _g							982	A _g			1090	B _u		
2413	B _{1g}							985	B _g	990	974	1120	B _u	1130	1119
2413	B _{3g}							1091	A _g	1078	1078	1122	A _u	1140	1128
2568	B _{1g}							1091	B _g			1098	1135	A _u	1185
2568	B _{3g}							1120	B _g	1135	1125	1135	B _u		
2701	A _g							1122	A _g	1173			1400	1395	
2702	B _{2g}							1135	A _g	1265			1430	1430	
3351	B _{1g}	3488	3487					1135	B _g			1814	A _u , B _u		1630
3352	B _{3g}	3580	3579					1826	A _g , B _g						

1 - к е с т е н ің жалғасы

Антлерит						Брошантит							
КШ спектрі			ИК-спектр			КШ спектрі			ИК-спектр				
$\nu_{\text{есеп}}, \text{см}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{есеп}}, \text{см}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{есеп}}, \text{см}^{-1}$	Терб. тобы	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{тәжір.}}, \text{см}^{-1}$		
[3]	[6]	[3]	[6]	[7]	[8]	[3]	[6]	[3]	[7]	[8]			
						1854 1923 1984 2045 2122 2196 2224 2540 2635 2681	A _g , B _g A _g , B _g	1906		1840 1926 1976 2049 2112 2156 2232 2535 2629 2682	A _u , B _u A _u , B _u		3180 3267 3382 3400 3564 3583
						3621	A _g , B _g	3252 3369 3489 3501 3580		3621	A _u , B _u		

Тербелмелі спектрлерінің есептесінде антлерит үшін $2000\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ кезіндегі және брошантит үшін $1800\text{--}3650 \text{ см}^{-1}$ кезіндегі сызықтар гидроксиль тобының валенттік және деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Антлерит пен брошантиттің тербелмелі спектрлеріндегі сәйкесінше 1079, 1116, 1118, 1150 мен 1151 см^{-1} және 1091, 1120, 1122 мен 1135 см^{-1} кезіндегі сызықтар сульфат-иондағы S–O байланысының антисимметриялық валенттік тербелістерге сәйкес. Антлеритте 840–1020 см^{-1} кезіндегі және брошантитте 820–990 см^{-1} кезіндегі сызықтар сульфат-иондағы симметриялық валенттік тербелістерге тиесілі болса, сәйкесінше 720–820 см^{-1} және 720–800 см^{-1} кезіндегі сызықтар OH-тобының деформациялық тербелістеріне қатысты болады. 590–710 см^{-1} кезінде антлерит үшін және 570–700 см^{-1} кезінде брошантит үшін сызықтар O–S–O валенттік бұрыштардың деформациялық тербелісінен сәйкес келеді. Антлерит үшін 400–530 см^{-1} аралығындағы және брошантит үшін 400–550 см^{-1} аралығындағы сызықтар сульфат-иондағы валенттік бұрыштардың деформациялық тербелістеріне тиесілі. Екі косылыс үшін де 400 см^{-1} төмен орналасқан сызықтар жиынтығы — Cu–O байланысының валенттік тербелістері мен O–Cu–O валенттік бұрыштардың деформациялық тербелістері, сонымен қатар оларды кристалдық тор тербелістеріне жатқызуға болады.

Нәтижелерді талдау

LADY мүмкіндіктерімен антлериттің және брошантиттің жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің шектеулі есептесі тек кванттықхимиялық есептеу жолымен жүргізді және тәжірибелік мәліметтермен [10, 11] ең жақсы сәйкестікті PM5 тәсілі көрсетті (2-кесте).

2 - к е с т е

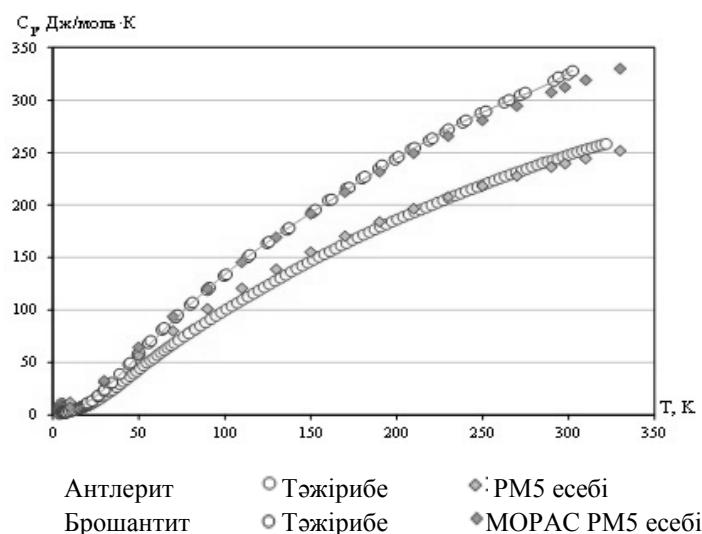
Антлерит пен брошантиттің термодинамикалық функцияларының есептік шамалары

T, K	Антлерит				Брошантит	
	MNDO есебі		PM5 есебі		PM5 есебі	
	$C_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^\circ_T - H^\circ_0, \text{Дж/моль}$	$C_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^\circ_T - H^\circ_0, \text{Дж/моль}$	$C_p, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$H^\circ_T - H^\circ_0, \text{Дж/моль}$
10	13,581	104,8	11,896	99,00	7,124	47,86
30	27,879	512,2	30,878	501,9	32,562	416,5
50	46,339	1249	56,456	1375	64,374	1388
70	67,204	2382	80,022	2745	93,519	2972
90	88,519	3939	101,14	4560	120,18	5112
110	109,04	5917	120,57	6779	145,33	7769
130	128,07	8291	138,59	9373	169,15	10916
150	145,28	11028	155,16	12313	191,49	14525
170	160,57	14090	170,26	15570	212,28	18566
190	174,05	17439	183,97	19114	231,51	23006

2 - кестенің жалғасы

T, K	Антлерит				Брошантит	
	MNDO есебі		PM5 есебі		PM5 есебі	
	C_p , Дж/моль·К	$H^\circ_T - H^\circ_0$, Дж/моль	C_p , Дж/моль·К	$H^\circ_T - H^\circ_0$, Дж/моль	C_p , Дж/моль·К	$H^\circ_T - H^\circ_0$, Дж/моль
210	185,91	21041	196,40	22920	249,26	27816
230	196,39	24866	207,71	26963	265,62	32967
250	205,72	28889	218,02	31222	280,69	38432
270	214,13	33088	227,48	35678	294,56	44187
290	221,79	37449	236,19	40316	307,32	50207
298,15	224,68	39235	239,48	42219	312,14	52685
310	228,85	41956	244,23	45121	319,07	56473
330	235,41	46599	251,69	50081	329,87	62964
350	241,55	51370	258,62	55185	339,81	69662

10-нан 300 K-ге дейінгі аралықта есептік нүктелер минералдардың жылу сыйымдылықтың магниттік құраушыларына [12] және 100 K төмен жылу сыйымдылықты өлшеу кезіндегі ауытқуларға алып келетін MOPAC жуықтауларының болуына қарамастан, тәжірибелік қисыққа (3-сур.) өте жақын суреттеме береді.



3-сурет. Антлерит пен брошантиттің тәжірибелік және есептік жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділіктері

Термодинамикалық шамалардың есептік шамаларын тәжірибелік мәліметтермен салыстыру нәтижесінде есептік әдістер тәжірибелік мәліметтермен жақсы сәйкестікте екендігі айқындалды (3-кесте).

3 - кесте

Антлерит пен брошантиттің жылу сыйымдылығының есептік және тәжірибелік шамаларының салыстырмалы мәліметтері

Минерал	$C_p^0(298,15 \text{ K})_{\text{тәжір.}}$, Дж/моль·К	$C_p(298,15 \text{ K})_{\text{есеп.}}$, Дж/моль·К	
		MNDO	PM5
Антлерит $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	$246,62 \pm 0,26$ [10]	224,68	239,48
Брошантит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	$328,30 \pm 1,8$ [13]	—	312,14

Жалпы алғанда, 3-суреттен, 2- және 3-кестеден көріп отырғандай, антлериттің жылу сыйымдылығының PM5 әдісі бойынша есебі тәжірибелік нәтижелермен жоғары сәйкестікте. Дегенмен, 50–150 K температура аралығында MNDO әдісі антлериттің жылу сыйымдылығының тәжірибелік мәліметтерімен толық сәйкес келеді.

Жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігінің 2012–2014 жж. арналған гранттық қаржыландаудырудың № 0615 гранты аясында жүргізілді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Hawthorne F.C., Groat L.A., Eby R.K. Antlerite, Cu₃SO₄(OH)₄, a heteropolyhedral wallpaper structure // Canad. Mineral. — 1989. — Vol. 27. — P. 205–209.
- 2 Finney J.J., Araki T. Refinement of the crystal structure // Nature. — 1963. — Vol. 197. — P. 70–77.
- 3 Martens W., Frost R.L., Kloporgge J.T., Williams P.A. Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates-implications for copper corrosion and «bronze disease» // J. Raman Spectroscopy. — 2003. — Vol. 34, No. 2. — P. 145–151.
- 4 Hellwell M., Smith J.W. Broshantite // Acta Crystall. — 1997. — Vol. 53C. — P. 1369–1371.
- 5 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. LADY: Software for Lattice Dynamics Simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. — Dubna, 2001. — E14–2001–159. — 34 p.
- 6 Bouchard M., Smith D.C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history of archaeology, especially on corroded metals and coloured glass // Spectrochimica Acta. — 2003. — Vol. 59A. — P. 2247–2266.
- 7 Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Недра, 1976. — 199 с.
- 8 Gadsden J.A. Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. — London: Butterworths, 1975. — 278 p.
- 9 Bissengaliyeva M.R., Bekturanov N.S., Agelmenev M.E., Gogol' D.B. Calculation of vibrational and thermodynamic properties of copper natural compounds in the row of sulfates and chlorides // XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). — Suzdal, 2007. — Vol. 1. — P. 12.
- 10 Бисенгалиева М.Р., Беспятов М.А., Гоголь Д.Б., Таймасова Ш.Т., Тажибаева С.Д. Низкотемпературные термодинамические свойства антлерита Cu₃(SO₄)(OH)₄ // Современные проблемы термодинамики и теплофизики: Тр. Всеросс. конф. (Новосибирск, 1–3 декабря). — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. — С. 52–54.
- 11 Бисенгалиева М.Р., Беспятов М.А., Гоголь Д.Б., Таймасова Ш.Т., Тажибаева С.Д. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции антлерита Cu₃SO₄(OH)₄ в интервале температур 5–320 К // Теплофизика и аэромеханика. — 2009. — Т. 16. Спец. вып. — С. 815–820.
- 12 Bekturanov N.S., Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol' D.B. Magnetic component of the heat capacity of brochantite in the range 4–55°K // Program & Abstracts of the 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT 2010. — Tsukuba, Japan, 2010. — P. 305.
- 13 Бисенгалиева М.Р., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. Термодинамические свойства брошантита // Минералогический журнал. — 1990. — Т. 12, № 6. — С. 51–58.

Ш.Т.Таймасова, Д.Б.Гоголь, М.Р.Бисенгалиева, Т.А.Кокетай

Расчет колебательных состояний и температурной зависимости теплоемкости основного сульфата меди антлерита и гидрооксосульфата меди брошантита

В статье проведен сравнительный анализ колебательных и термодинамических свойств природных минералов — антлерита и брошантита. Расчет колебательных и термодинамических свойств исследуемых минералов производился с помощью программы расчета кристаллических структур LADY, основанной на теории динамики кристаллической решетки.

Sh.T.Taimassova, D.B.Gogol', M.R.Bissengaliyeva, T.A.Koketai

Calculation of vibrational states and temperature dependence of heat capacity of antlerite and broshantite

In this work the comparative analysis of vibrational and thermodynamic properties of natural minerals — antlerite and broshantite is carried out. Calculation of vibrational and thermodynamic properties of investigate minerals was made by the LADY program for crystal structure calculation based on the crystal lattice dynamics theory.

References

- 1 Hawthorne F.C., Groat L.A., Eby R.K. *Canad. Mineral.*, 1989, 27, p. 205–209.
- 2 Finney J.J., Araki T. *Nature*, 1963, 197, p. 70–77.

- 3 Martens W., Frost R.L., Kloprogge J.T., Williams P.A. *J. Raman Spectroscopy*, 2003, 34, 2, p. 145–151.
- 4 Hellwell M., Smith J.W. *Acta Crystall*, 1997, 53C, p. 1369–1371.
- 5 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. *LADY: Software for Lattice Dynamics Simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research*, Dubna, 2001, E14–2001–159, 34 p.
- 6 Bouchard M., Smith D.C. *Spectrochimica Acta*, 2003, 59A, p. 2247–2266.
- 7 Boldyrev A.I. *Infrared spectrum of minerals*, Moscow: Nedra, 1976, 199 p.
- 8 Gadsden J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, London: Butterworths, 1975, 278 p.
- 9 Bissengaliyeva M.R., Bekturjanov N.S., Agelmenev M.E., Gogol' D.B. *XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007)*, Suzdal, 2007, 1, p. 12.
- 10 Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol' D.B., Taimassova Sh.T., Tazhibayeva S.D. *Materials of the All-Russian conference on modern problems of thermodynamics and thermal physics*, Novosibirsk, 2009, p. 273–274.
- 11 Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol D.B., Taimassova Sh.T., Tazhibayeva S.D. *Thermophysics and Aeromechanics. Special issue*, 2009, 17, p. 815–820.
- 12 Bekturjanov N.S., Bissengaliyeva M.R., Bespyatov M.A., Gogol D.B. *Program & Abstracts of the 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics ICCT 2010*, Tsukuba, Japan, 2010, p. 305.
- 13 Bissengaliyeva M.R., Kiselyova I.A., Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P. *Mineralogicheskii Zhurnal*, 1990, 6, p. 51–58.

Р.Ш.Еркасов¹, Р.М.Несмеянова², Р.Г.Рыскалиева³, Г.Г.Абдуллина², А.Колпек²¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;²Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова;³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

(E-mail: erkass@mail.ru)

Растворимость в системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °C

В статье методом растворимости изучены гетерогенные равновесия в четырёхкомпонентной системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при температуре 25 °C. Установлены концентрационные границы образования исходных твёрдых компонентов, эвтонических составов, состоящих из трёхкомпонентных систем, двойных соединений, существование которых установлено при изучении растворимости в системах карбамид – азотная кислота – вода и нитрат кальция – карбамид – вода, а также нового соединения, содержащего в своём составе одновременно нитрат кальция, карбамид и азотную кислоту.

Ключевые слова: метод растворимости, координационные соединения, четырёхкомпонентная система, соли *s*-металлов, карбамид, неорганические кислоты, амидокислоты.

В продолжение исследования взаимодействия компонентов в системах соль *s*-металла – карбамид – кислота – вода и продуктов, в процессе образующихся, изучена растворимость в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Метод изучения растворимости заключался в насыщении эвтонических растворов систем, содержащих три компонента — нитрат кальция, карбамид, воду и карбамид, азотную кислоту, воду с возрастающими количествами четвёртого компонента (HNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ соответственно). Равновесие в системах устанавливалось в течение суток (при непрерывном перемешивании). Пробы фаз анализировали на содержание нитрата кальция (прямое комплексонометрическое титрование трилоном Б) [1], карбамида (метод Кельдаля) [2], азотной кислоты (титрование 0,1 н. раствором NaOH). Кроме химических методов анализа, состав твёрдой фазы контролировали кристаллооптическим и рентгенофазовым методами.

Результаты по растворимости в указанной системе в % (мас.) приведены ниже в таблице и в виде центральной проекции пространственной изотермы на рисунке. Фигуративные точки на проекции диаграммы выражают солевой состав системы, для учёта содержания воды в системе рассчитаны значения водного числа.

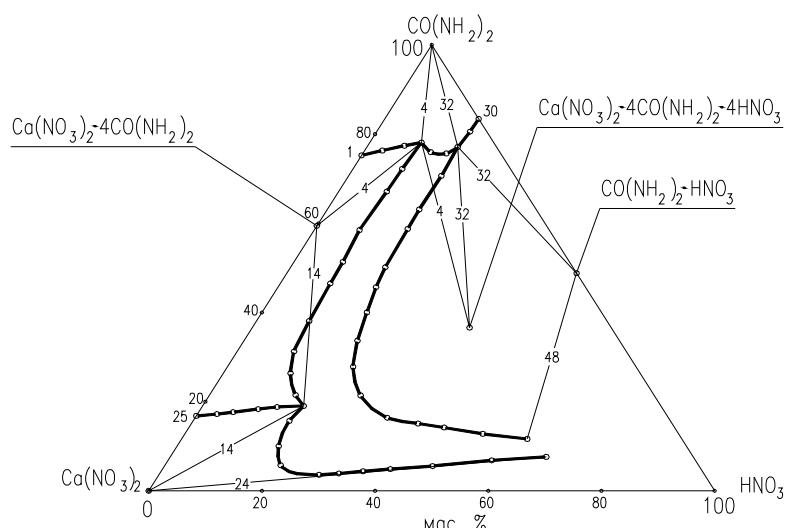


Рисунок. Центральная проекция изотермы растворимости в системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °C

Таблица

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

№ точки	Состав жидкой фазы, % (масс.)			Состав жидкой фазы в сухих компонентах, % (масс.)			Водное число, ϕ	Равновесная твёрдая фаза
	Ca(NO ₃) ₂	CO(NH ₂) ₂	HNO ₃	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	HNO ₃		
1	2	3	4	5	6	7	9	10
1	19,04	58,12	0,00	22,84	24,68	75,32	0,00	1,17
2	14,37	53,43	2,20	30,00	20,53	76,33	3,14	1,65
3	10,48	50,31	4,20	35,01	16,13	77,41	6,46	2,01
4	7,65	46,92	5,48	39,95	12,74	78,13	9,13	2,42
5	11,09	41,87	5,04	42,00	19,12	72,19	8,69	2,76
6	13,90	38,25	4,85	43,00	24,39	67,11	8,51	2,99
7	19,10	33,33	4,57	43,00	33,51	58,47	8,02	3,21
8	22,28	28,71	5,01	44,00	39,79	51,27	8,95	3,52
9	24,79	26,07	5,14	44,00	44,27	46,55	9,18	3,66
10	28,92	20,96	5,12	45,00	52,58	38,11	9,31	4,12
11	32,29	17,19	5,52	45,00	58,71	31,25	10,04	4,38
12	34,59	14,77	6,65	43,99	61,76	26,37	11,87	4,34
13	36,08	12,25	8,66	43,01	63,31	21,49	15,20	4,25
14	36,59	11,04	10,36	42,01	63,10	19,04	17,87	4,08
15	38,36	8,94	9,70	43,00	67,30	15,68	17,02	4,45
16	41,05	5,72	10,23	43,00	72,02	10,04	17,95	4,70
17	40,94	2,68	11,27	45,11	74,59	4,88	20,53	5,29
18	38,14	2,01	15,85	44,00	68,11	3,59	28,30	4,72
19	36,74	2,22	17,72	43,32	64,82	3,92	31,26	4,44
20	34,76	2,54	20,69	42,01	59,94	4,38	35,68	4,00
21	31,83	2,82	23,34	42,01	54,89	4,86	40,25	3,81
22	27,82	3,07	28,11	41,00	47,15	5,20	47,64	3,41
23	21,94	4,17	34,89	39,00	35,97	6,84	57,20	2,86
24	18,16	5,33	46,51	30,00	25,94	7,61	66,44	1,78
25	60,43	12,19	0,00	27,38	83,21	16,79	0,00	2,66
26	53,94	11,71	2,34	32,01	79,34	17,22	3,44	3,17
27	49,67	11,31	4,02	35,00	76,42	17,40	6,18	3,50
28	44,94	11,74	6,31	37,01	71,34	18,64	10,02	3,61
29	40,73	11,38	7,88	40,01	67,89	18,97	13,14	3,95
30	0,00	62,97	12,53	24,5	0,00	83,40	16,60	1,09
31	2,04	56,41	11,84	29,71	2,90	80,25	16,84	1,45

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
32	4,43	50,15	10,42	35,00	6,82	77,15	16,03	1,89	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3 +$ $+ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$
33	6,02	46,92	9,30	37,76	9,67	75,39	14,94	2,17	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$
34	7,94	45,73	7,34	38,99	13,01	74,95	12,03	2,34	" —
35	8,18	44,50	10,32	37,00	12,98	70,63	16,38	2,15	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
36	12,99	39,77	10,24	37,00	20,62	63,13	16,25	2,27	" —
37	15,41	34,42	10,17	40,00	25,68	57,37	16,95	2,68	" —
38	20,53	31,09	10,38	38,00	33,11	50,15	16,74	2,61	" —
39	22,56	27,88	10,57	38,99	36,98	45,70	17,33	2,81	" —
40	25,28	24,41	11,31	39,00	41,44	40,02	18,54	2,93	" —
41	27,77	20,21	12,02	40,00	46,28	33,68	20,03	3,19	" —
42	29,98	16,70	13,31	40,01	49,97	27,84	22,19	3,30	" —
43	32,04	11,82	15,40	40,74	54,07	19,95	25,99	3,55	" —
44	28,80	9,51	19,68	42,01	49,66	16,40	33,94	3,61	" —
45	26,62	9,38	24,01	39,99	44,36	15,63	40,01	3,17	" —
46	24,43	8,51	27,06	40,00	40,72	14,18	45,10	3,08	" —
47	22,67	8,05	34,22	35,06	34,91	12,40	52,69	2,39	" —
48	19,10	8,15	42,75	30,00	27,29	11,64	61,07	1,79	" —

Ветвь изотермы, проходящая через точки 1–4, отвечает насыщенному эвтоническому раствору системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – H_2O , находящемуся в равновесии с карбамидом и тетракарбамиднитратом кальция. В результате прибавления в данный эвтонический раствор всевозрастающих количеств азотной кислоты до концентрации 5,48 % наблюдается уменьшение количества в ней карбамида от 58,12 до 46,92 % и нитрата кальция от 19,04 до 7,65 %. При концентрации азотной кислоты 5,48 % наряду с карбамидом и тетракарбамиднитратом кальция в твердую фазу выделяется новое химическое соединение — тетракарбамидтетрагидронитрат нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$. Водное число в этих растворах с ростом концентрации азотной кислоты увеличивается от 1,17 до 2,42.

Ветвь изотермы, включающая точки 4–14, соответствует насыщению растворов тетракарбамидом нитрата кальция. Кристаллизация этого соединения сопровождается уменьшением содержания карбамида в жидкой фазе от 46,92 до 11,04 % и увеличением концентрации нитрата кальция от 7,65 до 36,59 %. Концентрация азотной кислоты в этих растворах находится в пределах 5,48–10,36 %, в начале ветви незначительно понижаясь до 4,57 %, а затем увеличиваясь. Водное число в целом увеличивается от 2,42 до 4,08, проходя через максимум 4,38 в точке 11. В точке 14, кроме соединения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, в твёрдую фазу начинает выделяться гексагидрат нитрата кальция.

При прибавлении в эвтонический раствор системы карбамид – нитрат кальция – вода, содержащей 12,19 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 60,43 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, возрастающих количеств азотной кислоты до концентрации 10,36 % получена ветвь изотермы, включающая точки 25–29 и 14, которая отвечает одновременному насыщению растворов тетракарбамидом нитрата кальция и гексагидратом нитрата кальция. Увеличение содержания азотной кислоты в растворе до 10,36 % снижает растворимость нитрата кальция от 60,43 до 36,59 %. Содержание карбамида при этом в жидкой фазе изменяется весьма незначительно от 12,19 до 11,04 %. По ходу ветви кристаллизации данного эвтонического состава водное число увеличивается от 2,66 до 4,08, что свидетельствует об уменьшении его растворимости с увеличением концентрации азотной кислоты.

Дальнейшее увеличение концентрации азотной кислоты от 10,36 до 46,51 % приводит к выделению из насыщенных растворов гексагидрата нитрата кальция (точки 14–24). Концентрация карбамида при этом уменьшается от 11,04 до 2,01 %, а затем вновь увеличивается до 5,33 %. Водное число в точках этой ветви изотермы увеличивается от 4,08 до 5,29, а затем уменьшается до 1,78, что указывает на сильное высаливающее действие азотной кислоты на растворимость этой соли.

Введение в эвтонический раствор системы карбамид – азотная кислота – вода, содержащей 62,97 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 12,53 % HNO_3 , возрастающих количеств нитрата кальция до концентрации 4,43 % сопровождается насыщением растворов карбамидом и его гидронитратом эквимолекулярного состава (точки 30–32). Кристаллизация этих твердых фаз при увеличении концентрации нитрата кальция приводит к уменьшению растворимости карбамида от 62,97 до 50,15 %, а также незначительному снижению содержания азотной кислоты от 12,53 до 10,42 %.

В точке 32 наблюдается образование новой тройной соли — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3$. Кристаллизация этого соединения происходит из растворов, содержащих карбамид, в интервале концентраций от 50,15 до 46,92 %, нитрат кальция — от 4,43 до 7,65 %, азотную кислоту — от 10,42 до 5,48 %. Растворимость тройного соединения увеличивается с ростом концентрации азотной кислоты, о чём свидетельствует уменьшение водного числа в этих растворах от 2,42 до 1,89.

Увеличение концентрации азотной кислоты от 10,42 до 42,75 % приводит к выделению в твердую фазу гидронитрата карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (точки 32, 35–48). Кристаллизация данной соли при росте концентрации азотной кислоты сопровождается уменьшением содержания карбамида в жидкой фазе от 50,15 до 8,15 %. Концентрация нитрата кальция на данной ветви изотермы растворимости вначале увеличивается от 4,43 до 32,04 %, а затем снижается до 19,10 %.

Анализируя описанную выше изотерму растворимости системы, можно отметить, что в четырёхкомпонентной системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при определённых соотношениях компонентов происходит кристаллизация практически всех известных ранее двойных соединений (существование их было установлено при изучении растворимости составляющих трёхкомпонентных систем). В изученной системе образуется также новое тройное соединение, содержащее в своём составе одновременно нитрат кальция, карбамид и азотную кислоту.

Кислотно-основное взаимодействие в изученной четырёхкомпонентной системе, приводящее к образованию нового координационного соединения, в составе которого одновременно присутствуют три исходных компонента, возможно в результате протекания следующих реакций:

- при прибавлении соли металла к эвтоническому раствору системы карбамид – кислота – вода:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3] = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3;$$
- при прибавлении кислоты к эвтоническому раствору системы нитрат кальция – карбамид – вода:

$$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{HNO}_3.$$

В изученной четырёхкомпонентной системе наблюдаются следующие закономерности взаимного влияния компонентов и их влияния на растворимость кристаллизующихся насыщенных растворов двойных и тройного соединений:

- введение возрастающих количеств кислоты в эвтонический раствор системы нитрат кальция – карбамид – вода оказывает всаливающее действие на растворимость эвтонических смесей, приводящих к кристаллизации нового координационного соединения;
- растворимость тройного координационного соединения с ростом концентрации кислоты увеличивается, что свидетельствует о всаливающем действии кислоты на его растворимость;
- введение возрастающих количеств нитрата кальция в эвтонический раствор системы карбамид – азотная кислота – вода приводит к увеличению водного числа, что указывает на высаливающее действие его на растворимость эвтонической смеси;
- растворимость гидронитрата карбамида при росте концентрации нитрата кальция в растворах указывает на его высаливающее действие.

Установленные закономерности взаимного влияния компонентов системы, ход ветвей кристаллизации дают возможность выбрать оптимальный концентрационный предел кристаллизации нового координационного соединения. Полученные закономерности могут служить теоретической основой получения других новых разнолигандных координационных соединений.

Известно, что соединения, образующиеся в результате взаимодействия солей *s*-металлов, карбамида и неорганических кислот, могут сочетать свойства исходных компонентов с новыми приобретёнными. Кроме того, координационные соединения на основе солей биометаллов, карбамида и неорганических кислот могут быть весьма перспективны в качестве органических и аналитических реагентов, а также исходных продуктов в химической технологии [3–6].

Список литературы

- 1 Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Наука, 1975. — 223 с.
- 2 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
- 3 Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Оралтаева А.С. Координационные соединения солей цинка с протонированным карбамидом и перспективы их применения // Современные направления теоретических и прикладных исследований — 2009: Материалы междунар. науч.-практ. конф., Одесса, 2009, 16–27 марта. — С. 67–71.
- 4 Манорик П.А. Разнолигандные биокоординационные соединения металлов в химии, биологии, медицине // АН Украины, Ин-т физ. химии им. Л.В.Писаржевского. — Киев: Наук. думка, 1991. — 270 с.
- 5 Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Унербаев Б.А., Кусепова Л.А. Биологически активные координационные соединения солей металлов с протонированным карбамидом и ацетамидом // Проблемы Центрального Казахстана. — Караганда, 1998. — С. 182–187.
- 6 Еркасов Р.Ш., Кусепова Л.А., Рыскалиева Р.Г., Карагаева З.М. Координационные соединения солей кобальта, никеля и кальция с протонированным карбамидом // Наука и образование — ведущий фактор Стратегии «Казахстан–2030»: Тр. междунар. науч. конф. — Караганда, 1998. — С. 801–804.

Р.Ш.Ерқасов, Р.М.Несмеянова, Р.Г.Рыскалиева, Г.Г.Абдуллина, А.Колпек

25 °С-дегі кальций нитраты – карбамид – азот қышқылы – су жүйесіндегі ерігіштік

25 °С кезіндегі кальций нитраты – карбамид – азот қышқылы – су төрткұраушы жүйесіндегі гетерогендік тепе-тәндік ерігіштік әдісімен зерттелді. Алғашқы қатты компоненттердің, эвтоникалық құрамдардың, үшкомпонентті жүйелердің құрастырушыларының карбамид – азот қышқылы – су және кальций нитраты – карбамид – су жүйелерді зерттегенде олардың болуы анықталған кос қосылыстардың, сонымен катар құрамында бір мезгілде кальций нитраты, карбамид және азот қышқылы бар жаңа қосылыстардың түзілуінің концентрациялық шекаралары анықталды.

R.Sh.Yerkassov, R.M.Nesmeyanova, R.G.Ryskaliyeva, G.G.Abdullina, A.Kolpek

Solubility in system calcium nitrate – carbamide – nitric acid – water at 25 °C

Heterogeneous equilibria in quaternary system calcium nitrate – carbamide – nitric acid – water at a temperature of 25 °C were studied by the solubility method. There were determined concentration limits of forming the initial solid components, the eutonic composition, the components of the three-component systems, double compounds, the existence of which was ascertained during the study of solubility in the system carbamide – nitric acid – water and calcium nitrate – carbamide – water, as well as two new compounds that simultaneously contain calcium nitrate, carbamide and nitric acid.

References

- 1 Klimova V.A. *Basic micromethods of organic compounds analysis*, Moscow: Nauka, 1975, 223 p.
- 2 Schwarzenbach G., Flaschka G. *Complexonometric titration*, Moscow: Khimiya, 1970, 360 p.
- 3 Yerkassov R.Sh., Nesmeyanova R.M., Oraltayeva A.S. *Modern trends in theoretical and applied research — 2009, International scientific-practical conf.*, Odessa, 2009, 16–27, March, p. 67–71.
- 4 Manorik P.A. *Ukrainian Academy of Sciences, Institute of Physical Chemistry named after L.V.Pisarzhevskiy*, Kiev: Naukova Dumka, 1991, 270 p.
- 5 Yerkassov R.Sh., Ryskaliyeva R.G., Unerbayev B.A., Kusepova L.A. *Problems of Central Kazakhstan*, Karaganda, 1998, p. 182–187.
- 6 Yerkassov R.Sh., Kusepova L.A., Ryskaliyeva R.G., Karatayeva Z.M. *Science and education — the leading factor in the Strategy «Kazakhstan – 2030»*, Proc. of the International Scientific Conf., Karaganda, 1998, p. 801–804.

А.Б.Сиязова, Ш.С.Сейтжанова, Х.Б.Омаров, З.Б.Әбсәт,
С.К.Алдабергенова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

*E.А.Бекетов атындағы Караганда мемлекеттік университеті
(E-mail: aseka5577@mail.ru)*

298,15 К және 101,3 кПа қысым жағдайында Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O жүйесінің Eh-pH координатасындағы термодинамикалық сараптамасы

Алғаш рет Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O жүйесінің 298,15 К және 101,3 кПа қысым жағдайындағы Eh-pH диаграммасы есептелді және түрғызылды. Бұл диаграмма көмегімен құрделі өнімнің тотығу ретін, қатты, сұйық фаза мен басқа да әр түрлі қосылыстың тұрақтылық аймағы мен тепе-тендік қатынасын және де үрдістің ықтималды бағытын жоғары дәлділікпен анықтап, Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O жүйесіндегі тотығу – тотықсыздану үрдісінің тиімді жағдайларын болжауға болады.

Kілт сөздер: мыс электролиті, кальций арсенаты, Eh-pH диаграммасы, метаарсенат, мышьяк, Пурбә диаграммасы.

Мыс электролизі үрдісі кезінде электролитте мышьяктың жиналуы катодты қалдықтардың ластануы мен қайта өндеуіне, электролит көлемінің ұлғаюына әкеп соғады. Осы мақсатта электролитте бес валентті күйде және қажетсіз қоспа түрінде болатын мышьяк (күшәла) құрамының өсуін тежеу қазіргі таңда өзекті мәселелеге айналып отыр.

Элементарлы мышьякты бес валентті күйге дейін тотықтыру механизмі бірнеше сатыдан тұрады. Бұл үрдісте As (III) тотығуы ауда оттегі қатысында жүреді, бірақ бір валентті мыс иондарымен As (III) түйісін тотықсыздану мүмкіндігін жоққа шығармайды.

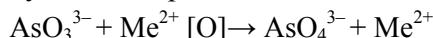
Элементарлы мышьяктың анодты тотығу үрдісінің жүйелік кезеңіне ұсынылған қосымша мәліметтер алу үшін, жүйеде As (III) химиялық тотығуы зерттелді: As (III)-MeSO₄-H₂O, As (III)-H₂SO₄-MeSO₄-H₂O, мұндағы Me — Cu, Ni, Co, Mn, Zn. Авторлармен [1] бірнеше параметрлерді, мысалы, үрдістің жұру ұзақтығы мен температуралы түрлендірумен тәжірибелер жүргізілді. Ерітіндіге ауаны үрлеу кезінде адсорбирлеуші беттің (Pt-тілімшесі) болған немесе болмаган жағдайында As (III) тотығуы зерттелді.

Барлық тәжірибелерде зерттелетін жүйеде оның кейбір санының бірден төмендеуіне әкелетін, As (III) «ретсіз» тотығуы байқалды. «Ретсіз» тотығатын мышьяктың саны ауыспалы металдар иондарының қатысында жоғарылады. Бұл күбылыс үш валентті мышьяк ерітіндісіне күкірт қышқылын қосқан кезде байқалады.



Үрдістің жалғасуы мен температура «ретсіз» тотығу үрдісінде айтартылғтай рөл атқармайды.

As (III)-нің As (V)-ге дейін тотығуы ең алдымен ерітіндіде еріген оттегінің болуымен және оның жылдамдығының өте төмендігімен түсіндіріледі. As (III)-нің тотығу дәрежесінің едәуір жоғарылауы оттегінің байланыстыруға және белсендіруге қабілетті кейбір ауыспалы металдардың иондарын (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) ерітіндігі қосу кезінде мүмкін бола алады.



As (III)-нің As (V)-ге дейін тотығу дәрежесінің жоғары мәніне зерттелетін жүйеде адсорбциялық беттің (Pt-тілімшесінің) болған жағдайында 60°C температурада жетуге болады. Сонымен, 3 сағаттың ішінде тотығу дәрежесі 55–60 %-ға, ал «ретсіз» тотығу эффектісі 30–35 %-ды құрайды.

Авторлардың алған мәліметтері [1] көрсеткендегі, зерттелген жүйеде мышьяктың валентті күйіне бірқатар факторлар әсер етеді, мысалы, еріген оттегі мен ауыспалы металл иондарының (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺) болуы, температуралы жоғарылауы As (III)-нің As (V)-ге ауысу жылдамдығын анықтайды.

Бұл үрдісте мышьяктың бес валентті күйіне ауысуы үшін қолайлар бар: ауыспалы металдардың болуы (мыс, никель), әрдайым жүретін үрдісте мыстың еруі (оттегінің металл иондарымен белсендірілуі олардың еруі кезінде жүреді), еріген оттегінің болуы (қалпына түсіретін былаулардың есебінен).

Термодинамикалық сілтемелер үрдістің ықтималды бағытын, күрделі өнімнің тотығу ретін, қаты және сұйық фаза мен басқа да әр түрлі қосылыстың тұрақтылық аймағы мен тепе-тендік қатынасын анықтауға көмектесетіні белгілі. $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесіндегі барлық осы сілтемелерді Eh–pH диаграммасы арқылы бағалай аламыз. Диаграмма негізінде тотығу-тотықсыздану үрдісін жүргізуінде тиімді жағдайларын көруге мүмкіндік аламыз. Тотығу-тотықсыздану потенциалы (Eh) мен ортаның pH көрсеткіші мышьякты фазаның түзілуі үшін маңызды факторлардың бірі болып табылады. Үқсас диаграмманы алғаш рет Пурбэ темір, мыс пен хром үшін есептеп, тұрғызған.

Eh–pH диаграммасын (Пурбэ диаграммасы) металл мен тотықтардың сулы ерітіндіде болу қасиетін зерттеу үшін қолданады. Пурбэ диаграммасы сол жүйенің тұрақтылығын және ондағы қандай да бір реакцияның (немесе бағытталған синтездің) жүру мүмкіндігін шешуге көмектеседі.

Негізі кальций арсенаттарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеудің теориялық қана емес, практикалық та маңызы зор, себебі мышьяк металтургиялық циклдан түсті металдар өндірісі қатысында шығарылады, сонымен қатар ағынды суларды мышьяктан тазалау суда ерімейтін кальций арсенаты түрінде залалсыздандырылады.

Кейбір арсенаттардың термиялық тұрақтылығын зерттеуге көптеген жұмыстар арналған [2, 3]. Зерттеу нәтижелері бойынша $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 1455 °C конгрюэнтті түрде балқиды, ал $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 800 °C бастап ыдырайтыны анықталды. $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ термиялық диссоциациясы 1190 °C температурада жүреді. $\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$ метаарсенат 500–600 °C температурада ыдырайды, ал 900 °C температурада $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$, мышьяк (III) тотығы мен оттек түзеді.

Суда еритін барлық арсенат иондары (арсенат, гидроарсенат, арсенит, гидроарсенит, бос күйіндегі мышьяк): H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} көрсетілген $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Eh–pH диаграммасы күшті қышқылдық ортада, яғни, мысты күкірт қышқылды электролитте мышьяк H_3AsO_4 түрде бес валентті күйде болатынын көрсетеді.

$\text{As}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің 25 °C мен жалпы қысымның 101,3 кПа жағдайындағы Eh–pH диаграммасы бірнеше ғалымдармен зерттеліп тұрғызылған болатын. Аталған диаграмманы тұрғызу үшін, алынған мәліметтерге сүйене отырып, сутегі ионының концентрациясына тәуелді ортомышьякты қышқылдың барлық күйінің мөлшері анықталды. Тотықтырғыш ортада pH = 0–2,19 аралығында негізгі мышьяктың күйі — H_3AsO_4 молекулалары ұсақ құрамдарға бөлініп ыдырамаған, pH = 2,19–6,79 аралығында H_2AsO_4^- pH = 6,79–11,51 мәнінде HAsO_4^{2-} -ионы үстем болады. pH = 11,51 жоғары болғанда AsO_4^{3-} -анионы үстем болады [4].

Тәжірибелік бөлім

Төмендегі суретте 25 °C және жалпы қысымның 101,3 кПа жағдайында $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Eh–pH диаграммасы көрсетілген. Диаграмманы тұрғызу барысында алғаш рет кальцийдің мышьякпен қосылыстарының Гиббс энергиясы, сонымен қатар диаграмманы тұрғызуудың негізі болып табылатын тотығу-тотықсыздану потенциалы есептелінді.

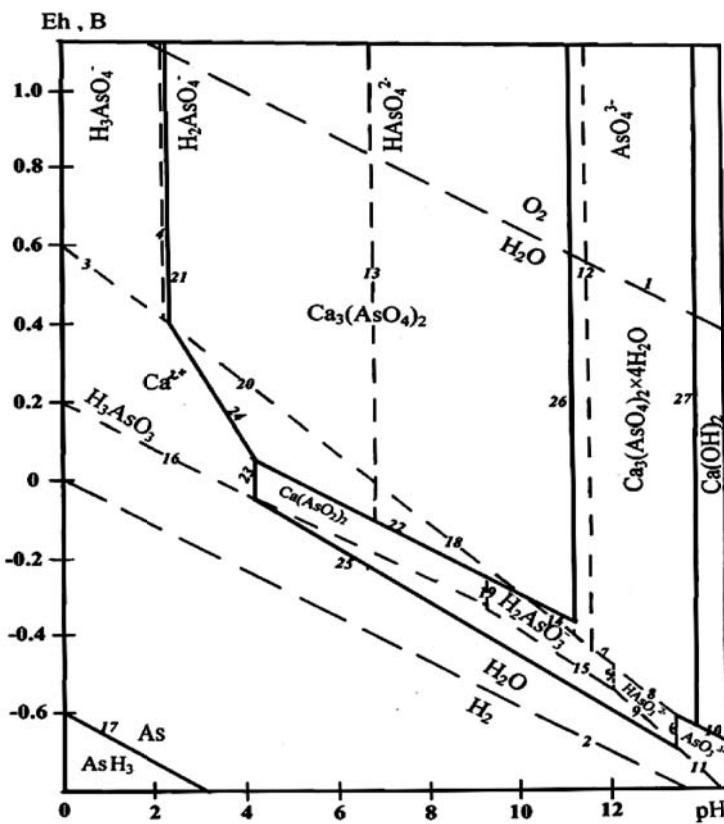
Диаграммада (сур. қара) 1, 2-сызықтар су тұрақтылығының жоғары және төменгі аймағын көрсетеді. 1-сызықтан жоғары орналасқан аймақ тотықтырғыш ортада, ал 2-сызықтан төмен орналасқан аймақ тотықсыздандырғыш ортага сәйкес келеді. Диаграмма тұрғызу үшін алынған мәліметтер төмендегі кестеде берілген және диаграммадағы сзықтардың номірі кестеде көрсетілген тендеулерге сәйкес келеді.

Қышқыл тотықсызданған ортада құрамында мышьяк бар тұрақты компонентті молекулалары ұсақ құрамдарға бөлініп ыдырамаған H_3AsO_3 — мышьяктылау қышқылы болып табылады, ол pH ортасы жоғары болғанда 7–9 тендеуіне сәйкес H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} және AsO_3^{3-} ауысады. Тотығу-тотықсыздану потенциалының мәндерінің өзгеруі кезінде H_3AsO_3 тотығуы H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- немесе HAsO_4^{2-} иондарының түзілуіне; ал H_2AsO_4^- ионы HAsO_4^{2-} мен AsO_4^{3-} және тағы басқасына дейін тотығу мүмкін.

Кристалды мышьяктың белсенділігі бірге тең болғандықтан, әрбір 9, 11, 15, 16, сонымен қатар 17 тендеуге бір сзық сәйкес келеді, ол қарастырылып отырган еріген компоненттің белсенділігі (10^{-1}) мәніне тең болатын кездегі қатынасты сипаттайды. Осылайша, аталған бес сзық кристалды мышьяктың аймағын анықтайды.

Сонымен қатар жоғарыда көрсетілген жұмыстың мәліметтері тотығу-тотықсыздану потенциалы (Eh) мен сулы ерітіндінің pH көрсеткіші көмегімен мышьякты қосылыстардың ерігіштігін және табиғатта таралуын анықтауға болатындығын көрсетеді. Мышьяк кендер мен әр түрлі концентраттарда кездескендіктен, кальций арсенаты үшін алынған термодинамикалық мәліметтері мен 25 °C мен жал-

пы қысымның 101,3 кПа жағдайында түркізылған $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Eh-pH диаграммасы мышьякты бөліп алumen байланысты технологиялық үрдісті физика-химиялық жобалау үшін қажет болып табылады.



Сурет. $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Eh-pH диаграммасы

К е с т е

25 °C температурадағы $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесіндегі әрекеттесулердің тендеулері

№	Химиялық реакция	Электродтық реакция
1	$\text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{O}_{2(r)} + 4\text{H}_{(c)}^+ + 4\bar{e}$	$E = 1,23 - 0,059\text{pH}$
2	$\text{H}_{2(r)} = 2\text{H}_{(c)}^+ + 2\bar{e}$	$E = -0,059\text{pH}$
3	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(c)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{H}_3\text{AsO}_{4(c)} + 2\text{H}_{(c)}^+ + 2\bar{e}$	$E = 0,586 + 0,029 \lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] - 0,029 \lg[\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,059\text{pH}$
4	$\text{H}_3\text{AsO}_{4(c)} = \text{H}_2\text{AsO}_{4-} + \text{H}_{(c)}^+$	$\lg K_p = \lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - \lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] - \text{pH}; \text{pH} = 2,19$
5	$\text{H}_2\text{AsO}_{3-} = \text{HAsO}_{3-} + \text{H}_{(c)}^+$	$\lg K_p = \lg[\text{HAsO}_{3-}] - \lg[\text{H}_2\text{AsO}_3] - \text{pH}; \text{pH} = 12,10$
6	$\text{HAsO}_{3-} = \text{H}_{(c)}^+ + \text{AsO}_{3-}$	$\lg K_p = \lg[\text{AsO}_{3-}] - \lg[\text{HAsO}_{3-}] - \text{pH}; \text{pH} = 13,41$
7	$\text{H}_2\text{AsO}_{3-} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_{4-} + 4\text{H}_{(c)}^+ + 2\bar{e}$	$E = 0,925 - 0,029 \lg[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] + 0,029 \lg[\text{AsO}_4^-] - 0,118\text{pH}$
8	$\text{HAsO}_{3-} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_4^- + 3\text{H}_{(c)}^+ + 2\bar{e}$	$E = 0,567 - 0,029 \lg[\text{HAsO}_3^-] + 0,029 \lg[\text{AsO}_4^-] - 0,088\text{pH}$
9	$\text{As}_{(k)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{HAsO}_{3-} + 5\text{H}_{(c)}^+ + 3\bar{e}$	$E = 0,647 + 0,019 \lg[\text{HAsO}_3^-] - 0,098\text{pH}$
10	$\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_4^- + 2\text{H}_{(c)}^+ + 2\bar{e}$	$E = 0,170 + 0,029 \lg[\text{AsO}_4^-] - 0,029 \lg[\text{AsO}_3^-] - 0,059\text{pH}$
11	$\text{As}_{(k)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_3^- + 6\text{H}_{(c)}^+ + 3\bar{e}$	$E = 0,912 + 0,0196 \lg[\text{AsO}_3^-] - 0,118\text{pH}$
12	$\text{HAsO}_4^- = \text{H}_{(c)}^+ + \text{AsO}_4^-$	$\lg K_p = \lg[\text{AsO}_4^-] - \lg[\text{HAsO}_4^-] - \text{pH}; \text{pH} = 11,51$
13	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- = \text{HAsO}_4^- + \text{H}_{(c)}^+$	$\lg K_p = \lg[\text{HAsO}_4^-] - \lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - \text{pH}; \text{pH} = 6,79$

Кестенін жалғасы

1	2	3
14	$H_2AsO_3^{-(c)} + H_2O_{(c)} = HAsO_4^{2-(c)} + 3H^+_{(c)} + 2\bar{e}$	$E = 0,585 + 0,029 \lg[HAsO_4^{2-}] - 0,029 \lg[H_2AsO_3^-] - 0,088pH$
15	$As_{(k)} + 3H_2O_{(c)} = H_2AsO_3^{-(c)} + 4H^+_{(c)} + 3\bar{e}$	$E = 0,4085 + 0,0196 \lg[H_2AsO_3^-] - 0,078pH$
16	$As_{(k)} + 3H_2O_{(c)} = H_3AsO_3^{(c)} + 3H^+_{(c)} + 3\bar{e}$	$E = 0,226 + 0,0196 \lg[H_3AsO_3] - 0,059pH$
17	$AsH_3(r) = As_{(k)} + 3H^+ + 3\bar{e}$	$E = -0,6268 - 0,059pH$
18	$H_3AsO_3^{(c)} + H_2O_{(c)} = HAsO_4^{2-(c)} + 4H^+_{(c)} + 2\bar{e}$	$E = 0,858 + 0,029 \lg[HAsO_4^{2-}] - 0,029 \lg[H_3AsO_3] - 0,118pH$
19	$H_3AsO_3^{(c)} = H_2AsO_3^{-(c)} + H^+_{(c)}$	$\lg K_p = \lg[H_2AsO_3^-] - \lg[H_3AsO_3] - pH; pH = 9,24$
20	$H_3AsO_4^{(c)} = H_2AsO_4^{-(c)} + H^+_{(c)}$	$\lg K_p = \lg[H_2AsO_4^-] - \lg[H_3AsO_4] - pH; pH = 2,19$
21	$3Ca^{2+} + 2H_3AsO_4 = Ca_3(AsO_4)_2 + 6H^+$	$\lg K_p = -3 \lg[Ca^{2+}] - 2 \lg[H_3AsO_4] - 6pH; pH = 2,37$
22	$3Ca(AsO_2)_2 + 8H_2O = Ca_3(AsO_4)_2 + 4H_3AsO_3 + 4H^+ + 4\bar{e}$	$E = 0,3354 - 0,059pH$
23	$Ca^{2+} + 2H_3AsO_3 = Ca(AsO_2)_2 + 2H_2O + 2H^+$	$\lg K_p = -\lg[Ca^{2+}] - 2 \lg[H_3AsO_3] - 2pH; pH = 4,26$
24	$3Ca^{2+} + 2H_3AsO_3 + 2H_2O = Ca_3(AsO_4)_2 + 10H^+ + 4\bar{e}$	$E = 0,97975 - 0,1475pH$
25	$Ca^{2+} + 2As + 4H_2O = Ca(AsO_2)_2 + 8H^+ + 6\bar{e}$	$E = 0,34983 - 0,07867pH$
26	$Ca_3(AsO_4)_2 + Ca^{2+} + 6H_2O = Ca_3(AsO_4)_2 \times 4H_2O + Ca(OH)_2 + 2H^+$	$\lg K_p = -\lg[Ca^{2+}] - 2pH; pH = 11,20$
27	$Ca_3(AsO_4)_2 \times 4H_2O + 2H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2AsO_4^{3-} + 6H^+$	$\lg K_p = 2 \lg[AsO_4^{3-}] - 6pH; pH = 14,20$

Осындай диаграмманы басқа элементтер үшін де тұрғызуға болады. Себебі оны қолдана отырып, сулы ерітіндіден әр түрлі аз еритін қосылышы түрінде бөліп алу мен бөліп алу жағдайларын және тұрақтылығын анықтауға болады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Омаров Х.Б., Жарменов А.А.* Исследование процесса перехода As (III) в As (V) в сернокислых растворах, содержащих ионы некоторых переходных металлов // Комплексное исследование минерального сырья. — 1999. — № 2. — С. 60–64.
- 2 *Касенов Б.К., Мустафин Е.С.* Фазовые равновесия, термохимия и термодинамические свойства арсенатов щелочноземельных металлов: Монография. — Караганда: Изд-во Карагандинского ГУ, 2010. — С. 14–17.
- 3 *Касенов Б.К., Ашиляева И.В., Бейлина А.З.* Фазовые равновесия в системе CaO–As₂O₅ // Доклады АН СССР. — 1990. — Т. 314, № 2. — С. 452–455.
- 4 *Копылов Н.И.* Проблемы мышьякосодержащих отвалов. — Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2012. — 15 с.

А.Б.Сиязова, Ш.С.Сейтжанова, Х.Б.Омаров, З.Б.Абсат,
С.К.Алдабергенова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

Термодинамический анализ системы $Ca(AsO_2)_2 - Ca_3(AsO_4)_2 - H_2O$ в координатах Eh–pH при 298,15 К и 101,3 кПа

В статье впервые была рассчитана и построена Eh–pH диаграмма системы $Ca(AsO_2)_2 - Ca_3(AsO_4)_2 - H_2O$ при 298,15 К и 101,3 кПа. С помощью данной диаграммы можно с высокой точностью определить вероятную направленность процесса, порядок окисления сложных продуктов, области устойчивости и равновесные соотношения твердых, жидких фаз и других различных соединений, также предсказать наиболее благоприятные условия проведения окислительно-восстановительных процессов в названной выше системе.

A.B.Siyazova, Sh.S.Seitzhanova, Kh.B.Omarov, Z.B.Absat,
S.K.Aldabergenova, N.Zh.Rakhimzhanova, A.B.Karimova

Thermodynamic analysis of the system $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ in coordinates Eh–pH at 298,15 K and 101,3 kPa

For the first time there was calculated and plotted Eh–pH diagram of the system $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 298,15 K and 101,3 kPa. A probable orientation of process, the order of oxidation of complex products, areas of stability and equilibrium correlation of solid, liquid phases and other various compounds are possible to determine with high accuracy by means of this diagram. It is also possible to predict optimum conditions of carrying out oxidation-reduction processes in the system $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

References

- 1 Omarov Kh.B., Zharmenov A.A. *A comprehensive study of mineral raw material*, 1999, 2. p. 60–64.
- 2 Kasenov B.K., Mustafin Ye.S. *Phase equilibria, thermochemistry and thermodynamic properties of alkaline-earth metal arsenates*, Karaganda: KarSU Publ., 2010, p. 14–17.
- 3 Kasenov B.K., Achlyaeva I.B., Beilina A.Z. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 1990, 314, 2, p. 452–455.
- 4 Kopylov N.I. *Problems of arsenic containing dumps*, Novosibirsk: Academic Publ. House «Geo», 2012, 15 p.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

UDC 662.75

M.I.Baikenov, A.B.Tateyeva, A.Zh.Matayeva, D.A.Balabekova,
B.O.Yessebayev, A.B.Tleubergenova, R.S.Berzhanova

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: mataeva_aisha@mail.ru)*

The impact of ultrasonic cavitation on the chemical transformations of model compounds

The effect of ultrasonic cavitation on various organic compounds in the presence of catalysts is investigated in order to identify the chemistry of reactions. In addition, practical applications of cavitation for cracking hydrocarbons in technological processes of oil-refining industry are considered and estimated. These findings indicate that the use of cavitation for destruction of organic compounds is effective for technological and economical aspects.

Key words: ultrasonic cavitation, destruction, isomerization of hydrocarbons, chemical transformation of model compounds.

Currently, due to the oil depletion and increase in prices of liquid fuel the interest in high-performance technology of oil is growing. At this point, the cavitation method is a great practical interest to processing of petroleum fuels. In general, cavitation can be defined as the phenomena of the formation, growth and subsequent collapse of microbubbles or cavities occurring in an extremely small interval of time (milliseconds) releasing large magnitudes of energy. The local effects of the cavitation phenomena can be given as generation of very high temperatures (of the order of 1000 to 5000 K) and pressures(100 to 5000 bar). The magnitudes of the pressures and temperatures are astrong function of the operating hydrodynamic and geometric constructional features of the reactor. Thus the resultant effects are really spectacular and such events simultaneously occur at millions of places in the reactor [1].

Many researchers, engaged in cavitation processing of different materials, have observed a number of physical and chemical transformations, especially in the ultrasonic cavitation. Approach to boosting the efficiency of cavitation is carried out by ultrasonic excitation in the presence of an electric field [2]. Electrostatic charge generated within the bubbles assists radical formation due to covalent bond breaking, which generate chain reactions in hydrocarbons with the end-result being low molecular-weight compounds and aromatics. The influence of the direct impact of cavitation on chemical reactions of alkanes is observed by cracking of hexadecane ($C_{16}H_{34}$) under the action of ultrasound. In this case, the gaseous products were H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 [3]. Only the first steps have been done in the learning of cavitation's effect on the physico-chemical transformations in liquids, because in many cases a clear explanation of the observed phenomena have not found yet [4].

Thus the aim of this study is to investigate the effect of cavitation on a variety of organic compounds in the presence of catalysts with the identification of the reactions' chemistry, as well as clarification of possible practical applications of cavitation for cracking hydrocarbons in oil refining.

The compounds of different nature, accordingly, different reactivity are selected as research objects for more detailed study about organic compounds' chemistry by cavitation processing. Linear alkanes — hexane, decane, and more stable against degradation of polyaromatic hydrocarbon- anthracene are used as initial organic substrates. These compounds are assumed to display different reactivity to cracking process allowing

to make rigorous scientific basis for discussion about impact of cavitation on chemical conversion of model compounds.

Experimental part

Experimental studies were carried out in air atmosphere using the ultrasonic cavitation which allows to conduct the high-intensity processing of small volumes of liquid with a capacity about 600 watts. The intensity of the ultrasound processing — 250 W/cm², the operating frequency is ±22 kHz.

To study the influence of cavitational processing on model compounds chemically pure decane, decane–hexane, toluene–antracene–hexane were investigated in the presence of various catalysts. The catalysts were FeS₂, NiO and iron nanoparticles Fe₂O₃, prepared according to the procedure [5]. The processing time was 1 min 30 sec, the volume of processed samples — 50 ml, the ratio of compounds in the mixture were 1:1.

The qualitative and quantitative analysis of liquid organic compounds were done by gas chromatograph HP 5890/5972 MSD firm Agilent (USA). Conditions of chromatograph: column — DB — (5.30 m × 0.25 mm × X 0.5 mkm), gaz — helium, 0.8 ml/min, thermostating 50 °C — 4 min, 50–150 °C — 10 °C/min, 150–300 °C — 20 °C/min, 300 °C — 4 min at vaporizer's temperature 250 °C.

Identification of compounds were produced by the mass spectral database NIST 98.

Discussion of Results

The contents of compounds detected in the model liquids after the cavitational processing in the presence of catalysts are given in the Tables 1 and 2.

Table 1

The contents of compounds detected in the hexane after the cavitation processing

Without catalyst		In the presence of NiO		In the presence of nanoparticles Fe ₂ O ₃	
Compounds	Mass conc., %	Compounds	Mass conc., %	Compounds	Mass conc., %
3-Ethyl-4-methyl-hexane	1.65	4-Methylpentene-2	0.03	3-Ethyl-4-methyl-hexane	0.01
3,5-Dimethyloctane	6.79	Decane	70.17	Nonane	1.04
Decane	50.16	3-Methyldecane	2.26	Decane	94.15
3-Methyldecane	0.62	Undecane	12.42	3-Methyldecane	0.02
6-Ethyl-2-methyl-decane	2.92	4,6-Dimethylundecane	11.28	Undecane	3.25
2,4,6-Triethyldecane	2.5	Dodecane	0.62	4,6-Dimethylundecane	0.19
Undecane	12.6	Tridecane	0.25	Dodecane	0.11
4,6-Dimethylundecane	15.11			Tridecane	0.05
Dodecane	0.56			Tetradecane	0.08
Tridecane	0.19			Hexadecane	0.3
Hexadecane	1.94				
Oxygen-containing compounds					
2-Nonanone	0.05	2-Nonanone	0.48	2-Nonanone	0.27
2-Decanone	0.96	2-Decanone	0.9	2-Decanone	0.2
4-Decanone	0.9	4-Decanone	0.93	4-Decanone	0.16
3-Decanone	0.63	3-Decanone	0.66	3-Decanone	0.15
2-Methylheptanone-4	0.52				
Isooctane, (ethoxyloxy)	1.9				

Analysis by gas chromatography-mass spectroscopy detects the contents of paraffin hydrocarbons from C₆ to C₁₇ in the model compounds, both normal and isomers. The isomerization proceeds on freely radical mechanism. There are more isomers in case cavitational processing without catalysts. About 6.79 % of 3,5-dimethyloctane, 3-ethyl-4-methylhexane, also 12.6 % of undecane, 15.11 % of 4,6-dimethylundecane are formed in case cavitational processing without catalysts. In the presence of NiO the contents of undecane is 12.42 % and 4,6-dimethylundecane — 11.28 %. The 1.04 % of nonane and 3.25 % of undecane are formed in the presence of Fe₂O₃. Also oxygen-containing compounds are detected after cavitation processing and

their contents depend on concentration of dissolved oxygen in the liquid. Such auto-oxidation processes are typical for heating of organic liquids, the cavitation is accompanied by heating.

Table 2

The contents of compounds detected in the mixture of decane and hexane after the cavitation processing

Without catalyst		In the presence of NiO		In the presence of nanoparticles Fe ₂ O ₃	
Compounds	Mass conc., %	Compounds	Mass conc., %	Compounds	Mass conc., %
3,5-Dimethyloctane	22.55	Decane	82.77	2,2,3-Trimethylbutane	0.7
Decane	59.91	3-Methyldecane	0.39	2,3-Dimethylbutane	3.1
3-Methyldecane	0.4	2-Methyldecane	0.98	2,3-Dimethylpentane	42.98
Undecane	11.53	Undecane	12.69	Hexane	4.67
Dodecane	0.28	Dodecane	0.38	Decane	43.01
Tridecane	0.11	Tridecane	0.09	Undecane	1.85
				Dodecane	0.12
				Tridecane	0.23
Oxygen-containing compounds					
2-Methyl-2-pentyl-oxirane	0.25	2-Nonanone	0.13	2-Methoxyoctene	0.12
2-Nonanone	0.23	3-Decanone	0.62	2-Nonanone	0.23
3-Decanone	0.57	5-Decanone	0.56	3-Decanone	0.09
5-Decanone	0.5	2,5,8-Trimethyl-nonanedione-4,6	0.58	5-Decanone	0.09
1,1'-Oxybisdecane	3.58			1,1'-Oxybisdecane	2.81
Hexanoic acid	0.09				

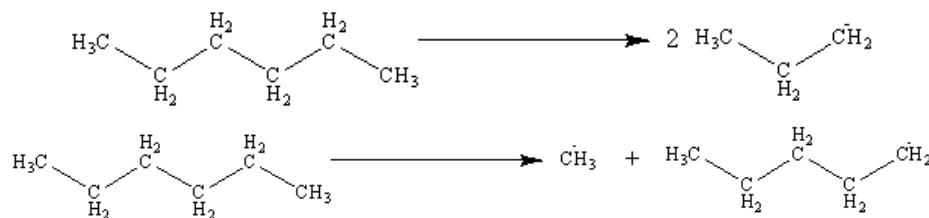
About 22.55 % of 3,5-dimethyloctane, 11.53 % of undecane are formed in case cavitation processing without catalysts. In the presence of NiO the contents of undecane is 12.69 %. The 42.98 % of 2,3-dimethylpentane and 3.1 % of 2,3-dimethylbutane, 1.85 % of undecane are formed in the presence of Fe₂O₃. The cavitation processing of model liquids consisting of decane and hexane is more effective in the presence of Fe₂O₃ and without catalyst.

The obtained findings allow to conclude that reactions of degradation are occurred intensively in the process of cavitation. As a result of these processes «activated» particles accumulate in the system [6].

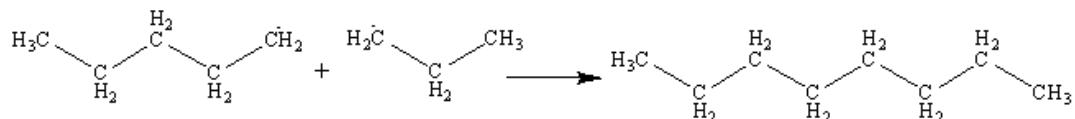
Usually lifetime of activated formation is short. However, some of these formations possess the determined stability and are capable to exist for definitive time. Process of radicals' disappearance takes place by two ways: as a result of disproportionation and recombination.

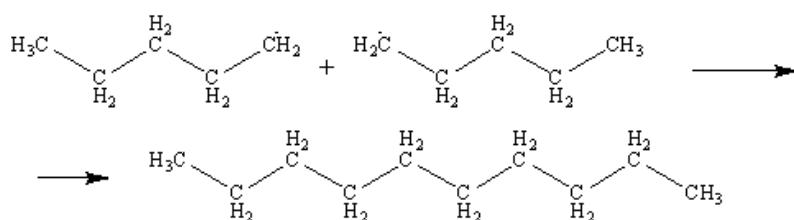
Describing the destruction of decane and hexane by ultrasonic cavitation it can be compared with the findings of research [7].

1. Originally, destruction of model compounds' proceeds on freely radical mechanism, initiated by the cavitation phenomenon. The bond breakage C-C occurs more intensively in the middle and at the first carbon atom of a molecule:



2. Lifetime of formed radicals extremely short, the break of a kinetic chain proceeds according to the following scheme:





As a result of repeating stages of growth and chain breakage the number of *n*-alkanes accumulates in the reaction system.

In the system of antracene–toluene–hexane about 3 % of 9,10-dihydroanthracene and 1 % of phenanthrene are formed without catalyst. In the presence of the FeS₂ the content of 9,10-dihydroanthracene is 3.61 %, phenanthrene — 2.38 % and 1,2,3,4-tetrahydroanthracene — 0.75 %. It can be concluded that anthracene is hydrogenated in the presence of hexane which can be hydrogen donor. It is obvious that the obtained contents is not limiting and it is possible to increase it by selection of optimum conditions.

The obtained experimental findings show the positive impact of cavitation. Cavitated processing of liquid products can be used in technological processes of oil-refining industry, particular for receiving light fractions from heavy oil and increasing the octane number of oil fuel by an isomerization.

References

- 1 Промтров М.А. Кавитационная технология для улучшения качества топлива // Химическая и нефтехимическая технология. — 2008. — № 1–2. — С. 44.
- 2 Бесов А.С., Колтунов К.У., Брулев С.О., Кириленко В.Н., Кузьменков С.И., Пальчиков Е.И. Деструкция углеводородов в кавитационной области при активации электрическим полем // Письма в ПЖФ. — 2003. — № 5. — С. 71–76.
- 3 Яковлев В.А., Заварухин С.Г., Кузавов В.Т. и др. Химические превращения органических соединений при кавитационном воздействии. — 2010. — № 3. — С. 43–51.
- 4 Параг Р., Анирудха Б. Гидродинамический кавитатор. — 2001. — № 1. — С. 9–12.
- 5 Синтай Су, Фэнзи Ма, Татеева А.Б. Ожижение угля в присутствии катализаторов на основе железа // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2011. — № 4(64). — С. 60–64.
- 6 Федоткин И.М., Немчин А.Ф. Применение кавитации в технологических процессах. — Киев: Высш. шк., 1984. — С. 59.
- 7 Дудкин Д., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н. Превращения углеводородов при механохимическом воздействии // Химия и технология топлив и масел. — 2012. — № 2. — С. 39–41.

М.И.Байкенов, А.Б.Татеева, А.Ж.Матаева, Д.А.Балабекова,
Б.О.Есебаев, А.Б.Тлеубергенова, Р.С.Бержанова

Ультрадыбыстық кавитацияның модельдік қосылыстардың химиялық айналымдарына әсері

Ультрадыбыстық кавитацияның әр түрлі органикалық қосылыстардың химиялық айналымдарына түрлі катализаторлардың катысында әсері зерттелген. Сонымен қатар кавитацияның мұнай өндіре саласында көмірсутектердің крекинг үрдісін жүргізуге мүмкіндігі бағаланған. Алынған мәліметтер бойынша, органикалық қосылыстардың деструкция үрдісінде кавитацияны қолдану технологиялық және экономикалық түрғыдан тиімді.

М.И.Байкенов, А.Б.Татеева, А.Ж.Матаева, Д.А.Балабекова,
Б.О.Есебаев, А.Б.Тлеубергенова, Р.С.Бержанова

Воздействие ультразвуковой кавитации на химические превращения модельных соединений

Исследовано влияние ультразвуковой кавитации на различные органические соединения в присутствии катализаторов с выявлением химизма превращений, а также выяснение возможности практического применения кавитации для крекинга углеводородов в нефтепереработке. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что использование кавитации для деструкции органических соединений является технологически эффективным и экономически выгодным.

References

- 1 Promtov M.A. *Chemical and petroleum engineering*, 2008, 1–2, p. 44.
- 2 Besov A.S., Koltunov K.U., Brulev S.O., Kirilenko V.N., Kuzmenkov S.I., Palchikov E.I. *Letters to PZHF*, 2003, 5, p. 71–76.
- 3 Yakovlev V.A., Zavarukhin S.G., Kuzavov V.T. et al. *Chemical physics*, 2010, 3, p. 43–51.
- 4 Parag R., Aniruddha B. *Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review*, 2001, 17, 1, p. 9–12.
- 5 Xintai Su, Fengyu Ma, Tateyeva A.B. *Bulletin of Karaganda State University, Chem. ser.*, 2011, 4(64), p. 60–64.
- 6 Fedotkin I.M., Nemchin A.F. *The use of cavitation on the technological processes*, Kiev: Vysshaya Shkola, 1984, p. 59.
- 7 Dudkin D., Kulkov M.G., Shestakova Ye.N. *Chemistry and technology of fuel and oil*, 2012, 2, p. 39–41.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdullina, G.G.** — Associate Professor Candidate of chemical sciences, Pavlodar State University named after S.Toraigyrov.
- Abeuova, S.B.** — PhD-student, Inorganic and technical chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Absat, Z.B.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Aldabergenova, S.K.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Aldongarov, A.A.** — Assistant professor PhD, «Luminescent materials Research Centre» LLP, Astana.
- Baikenov, A.M.** — Student, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Baikenov, M.I.** — Head of the Chair of chemical technology and ecology Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Bakytzhan, G.** — Master-student, Inorganic and technical chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Balabekova, D.A.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Barashkov, N.N.** — Director of research and development, Doctor of science in chemistry, Microtracers Inc., San Francisco, CA, USA.
- Berzhanova, R.S.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Bissengaliyeva, M.R.** — Scientific deputy of director Doctor of chemical sciences, Professor, Institute of complex development of mineral resources, Karaganda.
- Borsynbayev, A.S.** — 2nd year Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Burkeyev, M.Zh.** — Head of Institute of chemical problems Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Gogol', D.B.** — Leading researcher Candidate of chemical sciences, Institute of complex development of mineral resources, Karaganda.
- Idrissov, A.N.** — Master student, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Irgibayeva, I.S.** — Professor Doctor of science in chemistry, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Karimova, A.B.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kazhmuratova, A.T.** — Docent of the chair of organic chemistry and polymers Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Docent of the chair of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Khassenova, G.T.** — MSc student, Department of chemistry, Organic chemistry and polymers chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Koketai, T.A.** — Director of Institute of technical physics and ecological problems Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Kolpek, A.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Pavlodar State University named after S.Toraigyrov.

- Kreuter, J.** — Doctor, Professor, Institute of Pharmaceutical Technology, Johann Wolfgang Goethe University, Frankfurt/Main, Germany.
- Mantel, A.I.** — Head of the laboratory of physical and quantum chemistry, PhD, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Matayeva, A.Zh.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Merkhatuly, N.** — Head of Inorganic and technical chemistry department Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Minayeva, Ye.V.** — Associate professor of organic chemistry and polymers chair, Department of chemistry, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Nesmeyanova, R.M.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Pavlodar State University named after S.Toraigyrov.
- Omarov, Kh.B.** — Prorector on research work Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Rakhimzhanova, N.Zh.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Ryskaliyeva, R.G.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Chair of inorganic chemistry, Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty.
- Sagatov, Ye.T.** — MSc student, Organic chemistry and polymers chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Salkeyeva, A.K.** — Associate professor of Physics chair Candidate of physical and mathematical sciences, Karaganda State Technical University.
- Salkeyeva, L.K.** — Head of organic chemistry and polymers chair, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Seitzhanova, Sh.S.** — Master Student, 2 course, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Siyazova, A.B.** — Master Student, 2 course, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Smakova, L.A.** — Senior teacher of Organic chemistry and polymers chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Suleymbekova, Z.S.** — Master-student, Inorganic and technical chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Taimassova, Sh.T.** — Junior researcher Master, Institute of complex development of mineral resources, Karaganda.
- Tayshibekova, Ye.K.** — PhD student, Organic chemistry and polymers chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tateyeva, A.B.** — Associate professor Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tazhbayev, Ye.M.** — Dean of Chemical department Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tleubergeranova, A.B.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Vojtíšek, P.** — RNDr., CSc, Associate professor of Department of inorganic chemistry, Faculty of science, Charles University, Prague, Czech Republic.
- Yerkassov, R.Sh.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Yessebayev, B.O.** — Master student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhaparova, L.Zh.** — Senior teacher of the chair of organic chemistry and polymers, PhD, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhortarova, A.A.** — MSc student, Department of chemistry, Organic chemistry and polymers chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhumagaliyeva, T.S.** — Docent of the chair of organic chemistry and polymers Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhunussova, S.M.** — 3rd year Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

**2013 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында»
жарияланған мақалалардың көрсеткіші.
«Химия» сериясы**

№ 6.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Ерқасов Р.Ш., Абдуллина Г.Г., Колпек А., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> 25 °C кезіндегі магний хлоридінің протондалған карбамидпен әрекеттесуі.....	2	47
<i>Ерқасов Р.Ш., Колпек А., Абдуллина Г.Г., Рысқалиева Р.Ф., Болысбекова С.М.</i> 25 °C кезіндегі кальций хлориді – карбамид – хлорсүтек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі.....	2	43
<i>Ерқасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Рысқалиева Р.Г., Абдуллина Г.Г., Колпек А.</i> 25 °C-дегі кальций нитраты – карбамид – азот қышқылы – су жүйесіндегі ерігіштік.....	4	49
<i>Көкібасова Г.Т., Садықов Т.М., Федина О.Г.</i> Химияны оқытудың тиімділігін арттыруда контекстілік есептерді колдану	1	34
<i>Мерхатұлы Н., Войтичек П., Әбеуова С.Б., Бақытжан Г., Сүлеймбекова З.С.</i> α-Сантониннің азотқұрамды туындыларының синтезі және биологиялық белсенділігі.....	4	37
<i>Өскембеков И.М., Шәрірова З.М., Бектүрганов Н.С., Мухамадиев Е.</i> Механикалық белсенділіген күкірттің физикалық-химиялық қасиеттері.....	2	38
<i>Сиязова А.Б., Сейтжанова Ш.С., Омаров Х.Б., Әбсәт З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.</i> 298,15 K және 101,3 kPa қысым жағдайында $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Eh–pH координатасындағы термодинамикалық сараптамасы	4	55
<i>Сотченко Р.К.</i> Алюминий күлінің карбонаттармен әрекеттесуін термодинамикалық модельдеу.....	3	43
<i>Таймасова Ш.Т., Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Көкетай Т.Ә.</i> Мыстың негізгі сульфаты антлерит пен мыстың гидрооксосульфаты брошантиттің тербелмелі күйлері мен жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінің есептемесі	4	41
<i>Шәрірова З.М., Елемесова З.С., Өскембеков И.М., Бектүрганов Н.С., Гейнц Л.В.</i> $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ жүйесінде әрекеттесуді термодинамикалық талдау	2	52

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Балтабаева Ж.Т., Әзімбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> <i>Arctium lappa</i> өсімдігінің спиртті экстрактілерінің химиялық құрамын газды-хроматографиялық әдіспен анықтау	3	10
<i>Бұркеев М.Ж., Сәрсенбекова А.Ж., Хамитова Т.О., Тажбаев Е.М., Кенжетаева С.О., Матаев М.М.</i> Полипропиленгликольмалеинат пен акриламид негізіндегі сополимерлердің синтезі мен зерттелуі	2	26
<i>Дюрягина А.Н., Кулёмина Е.А.</i> Оксоль олифасында полиэтиленполиаминнің адсорбция үрдістерін зерттеу.....	2	4
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажымұратова А.Т., Бектемісова А.У., Шейко Т.А.</i> Желатин мен аммоний нитрогуматының араласқан сулы жүйелері жайында.....	1	3
<i>Идрисов А.Н., Байкенов А.М., Мантель А.И., Иргибаева И.С., Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н.</i> Ұсақ дисперсті ұнтақтар алу үшін колданылатын меламин-толуолсульфонамид-формальдегидті шайырлардың физикалық қасиеттеріне реакция температурасының әсерін зерттеу	4	14
<i>Кенжетаева С.О.</i> 2-Амино-4-фенилтиазолдың жаңа күкіртқұрамды туындыларын синтездеу туралы	4	4
<i>Кенжетаева С.О., Әбдіғалимова С.Ш.</i> Металдардың экстракциялануына қышқылдардың табигаты мен концентрацияларының әсері	3	18
<i>Кройтер Й., Бұркеев М.Ж., Тәжбаев Е.М., Қажымұратова А.Т., Жұмагалиева Т.С., Жапарова Л.Ж., Борсынбаев А.С., Жунисова С.М.</i> Альбумин негізіндегі полимерлі нанобөлшектердің синтезі және сипаттамасы	4	20
<i>Кішібаев Қ.Қ., Ақжүсіев А.С., Қабулов А.Т., Тоқпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.Қ.</i> Фурфурол сополимері негізінде белсендінділігенн көмірдің алынуы және физика-химиялық сипаттамасы	3	23
<i>Мұсабаева Б.Х., Оразжанова Л.К., Яшқарова М.Ф.</i> Геланның поликарбон қышқылдарымен интерполимерлік комплекстері	2	15
<i>Мұсабаева Б.Х., Яшқарова М.Ф., Оразжанова Л.К.</i> Геллан негізінде композициялық гельдер алу.....	3	4

<i>Сапнаева Ж.Б., Фазылов С.Д., Мадрейімов А., Бекірова Р.Е., Тұрсынова А.К., Нұркенов О.А., Шұлғау З.Т.</i> Морфолиннің пиразолды туындыларының синтезі мен биологиялық белсенділігі	2	21
<i>Салкеева Л.Қ., Войтичек П., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Жұмашева Қ.А., Смақова Л.А., Салкеева А.Қ., Сагатов Е.Т.</i> Малон эфирінің фосфорилденген туындыларының антипирендік қасиеттерін зерттеу	2	10
<i>Салкеева Л.Қ., Хасенова Г.Т., Минаева Е.В., Тайшибекова Е.К., Жортарова А.А., Смақова Л.А., Сагатов Е.Т., Салкеева А.Қ.</i> Фосфорорганикалық қосылыстар негізінде резенкелер үшін жаңудың тәжеушілері	4	9

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Әмерханова Ш.К.</i> Хром (III, VI) иондарын анықтауға арналған қатты потенциометрлік электрод.....	1	29
<i>Әмерханова Ш.К., Шәріпова З.М., Ұәли А.С., Дүйсенбаева А.Қ.</i> Қылқан жапырақ ағаш негізіндегі көміртекті сорбентті алу және оның қасиеттері	1	21
<i>Әмерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Ұәли А.С.</i> Көмірсутекті шикізатты өндеду процесіндегі кобальт (II) иондарымен түрленген цеолитті катализаторлардың реакциялық қабілеттілігі.....	1	16
<i>Бараиков Н.Н., Алдонгаров А.А., Иргибаева И.С., Мантель А.И.</i> Органикалық бояғыштардың полимерлі композиттерінің люминесцентті қасиеттеріне алтын нанобөлшектерінің әсері	4	28
<i>Дюрягина А.Н., Сидоренко Ю.С., Исмагамбетова Д.Н., Островной К.А., Кондратов А.А.</i> Түрлендірілген дисперстік жүйелерде пигменттердің дезагрегациялану үрдістерін зерттеуге компьютерлік технологияларды колдану	2	31
<i>Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Пустолайкина И.А., Тур А.А.</i> Алифаттық оксирадикалдардың протолиттік реакциялық қабілеттілігін кванттыхимиялық зерттеу	1	10
<i>Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Тур А.А., Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И.</i> 3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилмен әр түрлі молекулалардың протонирлеу реакция механизмін кванттыхимиялық зерттеу	3	34
<i>Никольский С.Н., Корольков И.В., Тур А.А., Стадник И.Л., Масалимов А.С.</i> 3,6-Ди-үш.бутил-2-оксифеноксил спиндік зондмен фенилсірке қышқылының сусыз ортадағы протолиттік қасиеттерін ЭПР-спектроскопиялық зерттеу	1	24
<i>Пустолайкина И.А., Висурханова Я.А., Құтжанова К.Ж.</i> Аминдердің негіздік қасиеттерін кванттыхимиялық бағалау	3	26

ХИМИАЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Абдураева Г.Е., Торобеков Б.Т.</i> Көктайғаққа қарсы реагенттер және оларға қойылатын негізгі талаптар.....	1	40
<i>Әмерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Ұәли А.С.</i> Мұнайды айдау процесіндегі ректификациялық бағандың өнімділігіне әр түрлі факторлар әсерін бағалау	3	60
<i>Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Балабекова Да.А., Есебаев Б.О., Глеубергенова А.В., Бержанова Р.С.</i> Ультрадыбыстық кавитацияның модельдік қосылыстардың химиялық айналымдарына әсері	4	60
<i>Кочегина Е.В., Халикова З.С., Әбсәт 3.Б., Қарімова А.Б., Рахымжанова Н.Ж., Түсінхан А.</i> Сұйық көмірсутегі қатысындағы гравитационды-магниттік концентратының магнетизирленген облысының кинетикасы	3	64
<i>Мағән Юнь, Ахметқарімова Ж.С., Байкенов М.И., Гудун К.А., Түсінхан А.К., Мейрамов М.Ф., Реметова Н.С., Мусина А.</i> Біріншілік тас көмірлі шайыр фракциясы және модельді обьектілердің гидрогенизациясы	1	44
<i>Мағән Юнь, Ксінтай Су, Татеева А.Б., Ахметқарімова Ж.С., Балабекова Да.А., Бержанова Р.С., Мейрамов М.Ф.</i> Модельді обьектінің нанокатализаторлар катынасындағы гидрогенизациясы ..	3	57
<i>Мейрамов М.Ф., Хрупов В.А., Ордабаева А.Т., Бекірова Р.К.</i> Көмір сорбентіне енгізілген темірсульфид катализаторының көмір пиролизі кезіндегі жеңіл өнімнің шығымына әсері.....	3	51
<i>Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Біләлев С.А., Қайкенов Да.А., Айнабаев А.А., Әйтімов А.К.</i> Шұбаркөл кен орыны тасқомірінің шайырынан жол битумын алу технологиясы	1	49
<i>Николов Р., Спасова И., Христова М.</i> NO-ны көміртек монооксидімен тотықсыздандыру процесінде белсендерілген көміртек негізді мыс катализаторларының каталитикалық қасиеттеріне импрегнациянды ортандың ықпалы	2	56

**Указатель статей, опубликованных
в «Вестнике Карагандинского университета» в 2013 году.
Серия «Химия»**

№ с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Merkhatuly N., Vojtíšek P., Abeuova S.B., Bakytzhan G., Suleimbekova Z.S.</i> Synthesis and biological activity of nitrogen-containing derivatives of α -santonin.....	4	37
<i>Sotchenko R.K.</i> Thermodynamic modeling of interaction of aluminous ashes with carbonates.....	3	43
<i>Еркасов Р.Ш., Абдуллина Г.Г., Колпек А., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> Взаимодействие хлорида магния с протонированным карбамидом при 25 °C	2	47
<i>Еркасов Р.Ш., Колпек А., Абдуллина Г.Г., Рыскалиева Р.Г., Болысбекова С.М.</i> Растворимость в системе хлорид кальция – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °C	2	43
<i>Еркасов Р.Ш., Несмейanova Р.М., Рыскалиева Р.Г., Абдуллина Г.Г., Колпек А.</i> Растворимость в системе нитрат кальция – карбамид – азотная кислота – вода при 25 °C.....	4	49
<i>Кокибасова Г.Т., Садыков Т.М., Федина О.Г.</i> Использование контекстных задач для повышения эффективности обучения химии	1	34
<i>Оскембеков И.М., Шарипова З.М., Бектурганов Н.С., Мухамадиев Е.</i> Физико-химические свойства механоактивированной серы	2	38
<i>Сиязова А.Б., Сейтжанова Ш.С., Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.</i> Термодинамический анализ системы $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ в координатах Eh–pH при 298,15 К и 101,3 кПа	4	55
<i>Таймасова Ш.Т., Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Кокетай Т.А.</i> Расчет колебательных состояний и температурной зависимости теплоемкости основного сульфата меди антлерита и гидрооксо-сульфата меди брошантита	4	41
<i>Шарипова З.М., Елемесова З.С., Оскембеков И.М., Бектурганов Н.С., Гейнц Л.В.</i> Термодинамический анализ взаимодействия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{HF}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2	52

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Kreuter J., Burkeyev M.Zh., Tazhbayev Ye.M., Kazhmuratova A.T., Zhumagalieva T.S., Zhaparova L.Zh., Borsynbayev A.S., Zhunussova S.M.</i> Synthesis and characterization of polymeric nanoparticles based on albumin	4	20
<i>Salkeyeva L.K., Khassenova G.T., Minayeva Ye.V., Tayshibekova Ye.K., Zhortarova A.A., Smakova L.A., Sagatov Ye.T., Salkeyeva A.K.</i> Rubber flame retardants based on organophosphorus compounds	4	9
<i>Salkeyeva L.K., Vojtíšek P., Taishybekova Ye.K., Minayeva Ye.V., Zhumashева K.A., Smakova L.A., Salkeyeva A.K., Sagatov Ye.T.</i> Investigation of flame retardant properties of malonic ester phosphorylated derivatives.....	2	10
<i>Балтабаева Ж.Т., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Определение химического состава спиртовых экстрактов растения <i>Arctium lappa</i> газово-хроматографическим методом	3	10
<i>Буркеев М.Ж., Сарсенбекова А.Ж., Хамитова Т.О., Тажбаев Е.М., Кенжетаева С.О., Маматев М.М.</i> Синтез и исследование сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриламидом	2	26
<i>Дюрягина А.Н., Кулёмина Е.А.</i> Исследование процессов адсорбции полиэтиленполиамина в олифе оксоль.....	2	4
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Кажмуратова А.Т., Бектемисова А.У., Шейко Т.А.</i> О смешанных водных системах желатины и нитрогумата аммония	1	3
<i>Идрисов А.Н., Байкенов А.М., Мантель А.И., Иргибаева И.С., Алдонгаров А.А., Барашков Н.Н.</i> Изучение влияния температуры реакции на физические свойства получаемых меламино-толуолсульфонамило-формальдегидных смол, используемых для получения мелкодисперсных порошков	4	14
<i>Кенжетаева С.О.</i> О синтезе новых серосодержащих производных 2-амино-4-фенилтиазола	4	4
<i>Кенжетаева С.О., Абдыгалимова С.Ш.</i> Влияние природы и концентраций кислот на экстракцию металлов	3	18

Указатель статей

Кишибаев К.К., Аккужисеев А.С., Кабулов А.Т., Токпаев Р.Р., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение и физико-химические характеристики активных углей на основе со- полимеров фурфурола	3	23
Мусабаева Б.Х., Оразжанова Л.К., Яшарова М.Г. Интерполимерные комплексы геллана с поли- карбоновыми кислотами	2	15
Мусабаева Б.Х., Яшарова М.Г., Оразжанова Л.К. Получение композиционных гелей на основе геллана	3	4
Сапнаева Ж.Б., Фазылов С.Д., Мадреимов А., Бакирова Р.Е., Турсынова А.К., Нуркенов О.А., Шульгай З.Т. Синтез и биологическая активность пиразольных производных морфолина	2	21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Amerkhanova Sh.K. The solid potentiometric electrode for determination of chromium (III, VI) ions	1	29
Амерханова Ш.К., Шарипова З.М., Уали А.С., Дуйсенбаева А.К. Получение и свойства углеродного сорбента на основе хвойной древесины	1	21
Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С. Реакционная способность цеолитных катализаторов, допированных ионами кобальта (II), в процессе переработки углеводородного сырья	1	16
Барашков Н.Н., Алдонгаров А.А., Иргибаева И.С., Мантель А.И. Влияние наночастиц золота на люминесцентные свойства полимерных композиций органических красителей	4	28
Дюрягина А.Н., Сидоренко Ю.С., Исмагамбетова Д.Н., Островной К.А., Кондратов А.А. Исполь- зование компьютерных технологий при исследовании процессов дезагрегации пигментов в модифицированных дисперсных системах	2	31
Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Пустолайкина И.А., Тур А.А. Квантовохимическое исследование протолитической реакционной способности алифатических оксирадикалов	1	10
Масалимов А.С., Ергалиева Э.М., Тур А.А., Рахимов Р.Р., Прокофьев А.И. Квантовохимическое исследование механизма реакций протонирования различных молекул 3,6-ди-трет.бутил-2-оксиленоксилом	3	34
Никольский С.Н., Корольков И.В., Тур А.А., Стадник И.Л., Масалимов А.С. ЭПР-спектро- скопическое исследование протолитических свойств фенилуксусной кислоты спиновым зондом 3,6-ди-трет.бутил-2-оксиленоксилом в неводной среде	1	24
Пустолайкина И.А., Висурханова Я.А., Кутжанова К.Ж. Квантовохимическая оценка основности аминов	3	26

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Influence of various factors on productivity of distillation column in distillation process of oil	3	60
Baikenov M.I., Tateyeva A.B., Matayeva A.Zh., Balabekova D.A., Yessebayev B.O., Tleubergeranova A.B., Berzhanova R.S. The impact of ultrasonic cavitation on the chemical transformations of model compounds	4	60
Fengyun Ma, Xintai Su, Tateyeva A.B., Akhmetkarimova Zh.S., Balabekova D.A., Berzhanova R.S., Meyramov M.G. Hydrogenation of the model object in the presence of nanocatalysts	3	57
Kochegina E.V., Khalikova Z.S., Absat Z.B., Karimova A.B., Rakimzhanova N.Zh., Tusipkhan A. Kinetics of magnetizing field of gravitational-magnetic concentrate in the presence of liquid hydrocarbon	3	64
Nickolov R., Spassova I., Khristova M. Influence of the impregnation media on the catalytic properties of carbon-supported copper catalysts in NO reduction with CO	2	56
Абдураева Г.Е., Торобеков Б.Т. Противогололедные реагенты и основные требования к ним	1	40
Ма Фэн Юнь, Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Гудун К.А., Тусипхан А., Мейрамов М.Г., Реметова Н.С., Мусина А.К. Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы	1	44
Мейрамов М.Г., Хрупов В.А., Ордабаева А.Т., Бакирова Р.К. Влияние железосульфидного катализатора, нанесенного на угольный сорбент, на выход легких продуктов в процессе пиролиза угля	3	51
Мустафин Е.С., Касенов Р.З., Блялев С.А., Кайкенов Да.А., Айнабаев А.А., Айтыймов А.К. Технология получения дорожного битума из каменноугольной смолы Шубаркольского разреза	1	49