

ҚАРАҒАНДЫ  
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ  
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК  
КАРАГАНДИНСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы  
№ 3(63)/2011  
Серия ХИМИЯ

Шілде–тамыз–қыркүйек  
1996 жылдан бастап шығады  
Жылына 4 рет шығады

Июль–август–сентябрь  
Издается с 1996 года  
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП Карагандинский государственный университет  
имени Е.А.Букетова

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

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

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>

Редактор Ж.Т.Нұрмұханова  
Техн. редакторы В.В.Бутяйкин

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

Басуға 22.09.2011 ж. қол қойылды.  
Пішімі 60×84 1/8.  
Офсеттік қағазы.  
Көлемі 7,12 б.т.  
Таралымы 300 дана.  
Бағасы келісім бойынша.  
Тапсырыс № 639.

Подписано в печать 22.09.2011 г.  
Формат 60×84 1/8.  
Бумага офсетная.  
Объем 7,12 п.л. Тираж 300 экз.  
Цена договорная. Заказ № 639.

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

© Карагандинский государственный университет, 2011

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

## МАЗМҰНЫ

### ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

|                                                                                                                                        |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <i>Пустолайкина И.А.</i> ОН-қышқылдар қатарының протолиттік қабілеттілігін <i>ab initio</i> әдістерімен кванттық химиялық бағалау..... | 3 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

### БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Мұсабаева Б.Х., Кливенко А.Н.</i> Гидрогель-иммобилиденген платина нанобөлшектерінің синтезі және оның қасиеттері..... | 9  |
| <i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспалардың әсері.....                                     | 14 |

### ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Аяпбергенов Қ.А.</i> Қайтымды реакциялардың кинетикалық сипаттамаларын теориялық жолмен анықтау.....                                                                                                         | 18 |
| <i>Байсалова Г.Ж., Ерқасов Р.Ш., Урбисинов Ж.К.</i> <i>Halimodendron halodendron</i> Voss.-тың майлы және аминқышқылды құрамы.....                                                                              | 23 |
| <i>Ван-Херк А., Бүркеев М.Ж., Мағзұмова А.К., Бүркеева Г.К., Тәжбаев Е.М., Жақыпбекова Э.Ж.</i> Қанықпаған полиэфир шайырының акрил қышқылды және акриламидпен терполимерлерінің ісінуіне рН ортаның әсері..... | 26 |
| <i>Ван-Херк А., Бүркеев М.Ж., Мағзұмова А.К., Бүркеева Г.К., Тәжбаев Е.М., Жақыпбекова Э.Ж., Каретина А.К.</i> Қанықпаған полиэфир шайырының негізіндегі ион-сезімтал терполимерлер.....                        | 30 |
| <i>Казанцев А.В., Кривошлыкова Д.А.</i> Карборанилқұрамды гидриндондардың синтезі, қасиеттері және кейбір ауысулары.....                                                                                        | 34 |
| <i>Мұсабаева Б.Х.</i> Гель-иммобилиденген катализаторлар қатысында циклогексанның тотығуы.....                                                                                                                  | 41 |
| <i>Байсалова Г.Ж., Ерқасов Р.Ш., Урбисинов Ж.К.</i> Қазақстанда өсетін <i>Haloxylon</i> тамырының май және аминқышқылды құрамы.....                                                                             | 45 |
| <i>Мұсабаева Б.Х.</i> Гель-иммобилиденген катализаторлардың сутек пероксидін ыдыратуы.....                                                                                                                      | 48 |
| <i>Сәлкеева Л.К., Шибаева А.К., Нұрмағанбетова М.Т., Жұмағұлова Г.М., Сәлкеева А.К.</i> 2,4-Динитрохлорбензолдың фосфорлы қышқылдар эфирімен синтезі және химиялық модификациясы.....                           | 52 |
| АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....                                                                                                                                                                                 | 56 |

## СОДЕРЖАНИЕ

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                               |   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <i>Пустолайкина И.А.</i> Квантовохимическая оценка протолитической способности ряда ОН-кислот <i>ab initio</i> -методами..... | 3 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Мусабаева Б.Х., Кливенко А.Н.</i> Синтез и свойства гидрогель-иммобилизованных наночастиц платины..... | 9  |
| <i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Влияние минеральных примесей на термическую деструкцию углей.....                      | 14 |

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Аяпбергенов К.А.</i> Теоретический подход к определению кинетических характеристик обратимой реакции.....                                                                                                                | 18 |
| <i>Байсалова Г.Ж., Ерқасов Р.Ш., Урбисинов Ж.К.</i> Жирно- и аминокислотный состав <i>Halimodendron halodendron</i> Voss.....                                                                                               | 23 |
| <i>Ван-Херк А., Бүркеев М.Ж., Мағзұмова А.К., Бүркеева Г.К., Тәжбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж.</i> Влияние рН среды на набухание терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом..... | 26 |
| <i>Ван-Херк А., Бүркеев М.Ж., Мағзұмова А.К., Бүркеева Г.К., Тәжбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж., Каретина А.К.</i> Ион-чувствительные терполимеры на основе терполимеров ненасыщенной полиэфирной смолы.....                    | 30 |
| <i>Казанцев А.В., Кривошлыкова Д.А.</i> Синтез, свойства и некоторые превращения карборанилсодержащих гидриндонов.....                                                                                                      | 34 |
| <i>Мусабаева Б.Х.</i> Окисление циклогексана в присутствии гель-иммобилизованных катализаторов.....                                                                                                                         | 41 |
| <i>Baisalova G.Zh., Yerkašov R.Sh., Urbisinov Zh.K.</i> Amino- and fatty acid composition of roots of the <i>Haloxylon</i> species from Kazakhstan.....                                                                     | 45 |
| <i>Мусабаева Б.Х.</i> Разложение пероксида водорода гель-иммобилизованными катализаторами ...                                                                                                                               | 48 |
| <i>Сәлкеева Л.К., Шибаева А.К., Нұрмағанбетова М.Т., Жұмағұлова Г.М., Сәлкеева А.К.</i> Синтез и химическая модификация 2,4-динитрохлорбензола эфирами фосфористой кислоты.....                                             | 52 |
| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....                                                                                                                                                                                                    | 56 |

УДК 541.515

И.А.Пустолайкина

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: irinamoroza@mail.ru)

### Квантовохимическая оценка протолитической способности ряда ОН-кислот *ab initio*-методами

На модельном ряде ОН-кислот произведена квантовохимическая оценка величины показателя кислотности. Величина  $pK_a$  оценивалась на основании расчета энергии депротонирования кислоты  $\Delta E$  как разности полных энергий нейтральной молекулы кислоты и ее аниона. Расчеты полных энергий частиц выполнены в программе Gaussian-2003 *ab initio*-методами в базисах STO-3G и 6-31G. Показана высокая корреляция между расчетными и экспериментальными значениями показателя кислотности  $pK_a$ . Отмечена более высокая точность квантовохимической оценки величины  $pK_a$  *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G. Сделано предположение о прямой взаимосвязи между точностью квантовохимической оценки величины  $pK_a$  и точностью расчета энергии депротонирования кислоты. Для повышения точности расчета энергии депротонирования кислоты предложено проводить расчеты *ab initio*-методами в максимально возможном базисе с учетом сольватации.

**Ключевые слова:** протолитическая способность, ОН-кислоты, *ab initio*-методы, энергия депротонирования.

Ранее [1] было показано, что оценка кислотности химических соединений полуэмпирическими методами квантовой химии позволяет достичь хорошей сходимости расчетных результатов величины  $pK_a$  с экспериментальными данными для кислот средней силы и слабых кислот. Представлялось интересным оценить величину  $pK_a$  того же модельного ряда ОН-кислот [1], но уже на основании *ab initio*-расчетов.

Величину  $pK_a$  предполагалось оценивать на основании расчета энергии депротонирования кислоты  $\Delta E$  как разности полных энергий нейтральной молекулы кислоты  $HA$  и ее аниона  $A^-$  по формуле

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = \frac{1}{2,3RT} \left( \Delta E - \frac{5}{2} RT - 260,5 \text{ ккал/моль} \right), \quad (1)$$

где 260,5 ккал/моль — энергия сольватации протона в водной среде при комнатной температуре [2].

*Ab initio*-расчеты полных энергий нейтральной молекулы кислоты  $HA$  и ее аниона  $A^-$  были произведены с помощью программы Gaussian-2003 [3] с полной оптимизацией геометрических параметров в базисах STO-3G и 6-31G без учета растворителя.

Энергии депротонирования исследуемого ряда ОН-кислот, оцененные как разница  $\Delta E$  между полной энергией кислот и их анионов *ab initio*-методом в базисе STO-3G, представлены в таблице 1. Здесь и далее кислоты расположены в порядке возрастания значения величины  $pK_a$ , экспериментальные значения величин  $pK_a$  для ряда исследуемых ОН-кислот взяты из справочника [4] (растворитель — вода, 25 °C).

Из представленных в таблице 1 данных видно, что между энергией депротонирования кислоты  $\Delta E$  и экспериментальным значением ее  $pK_a$  существует прямая пропорциональная зависимость: чем больше величина  $pK_a$  — тем больше энергия депротонирования кислоты. Наименьшей энергией депротонирования характеризуется наиболее сильная кислота — хлорная кислота, что является логич-

ным с точки зрения энергетики реакции, так как на отрыв протона от сильной кислоты требуется меньше энергии, чем от более слабой.

Т а б л и ц а 1

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования ( $\Delta E$ ) кислот, оцененные *ab initio*-методом в базисе STO-3G, и экспериментальные значения величины  $pK_a$

| №<br>п/п | Название кислоты         | Формула                         | $E_{\text{полн.}}$ , а.е. |         | $\Delta E$ , а.е. | $(pK_a)_{\text{эксп.}}$ |
|----------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------|-------------------|-------------------------|
|          |                          |                                 | молекула                  | анион   |                   |                         |
| 1        | Хлорная кислота          | $\text{HClO}_4$                 | -749,93                   | -749,29 | 0,63              | -10                     |
| 2        | Серная кислота ( $K_1$ ) | $\text{H}_2\text{SO}_4$         | -689,34                   | -688,65 | 0,69              | -3                      |
| 3        | Азотная кислота          | $\text{HNO}_3$                  | -275,66                   | -274,96 | 0,69              | -1,64                   |
| 4        | Муравьиная кислота       | $\text{HCOOH}$                  | -186,21                   | -185,45 | 0,76              | 3,75                    |
| 5        | Уксусная кислота         | $\text{CH}_3\text{COOH}$        | -224,80                   | -224,04 | 0,76              | 4,76                    |
| 6        | Хлорноватистая кислота   | $\text{HClO}$                   | -528,93                   | -528,21 | 0,72              | 7,53                    |
| 7        | Фенол                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | -301,73                   | -300,98 | 0,74              | 10                      |
| 8        | Пероксид водорода        | $\text{H}_2\text{O}_2$          | -148,76                   | -147,93 | 0,82              | 11,7                    |
| 9        | Метанол                  | $\text{CH}_3\text{OH}$          | -113,54                   | -112,70 | 0,84              | 16                      |

На рисунке 1 показан график зависимости между энергией депротонирования  $\Delta E$ , оцененной *ab initio*-методом в базисе STO-3G, и экспериментальными значениями величины  $pK_a$  для рассматриваемого ряда OH-кислот. Также приведены прямая, построенная путем линейной аппроксимации кривой, выполненной методом наименьших квадратов, и значение коэффициента корреляции Пирсона.

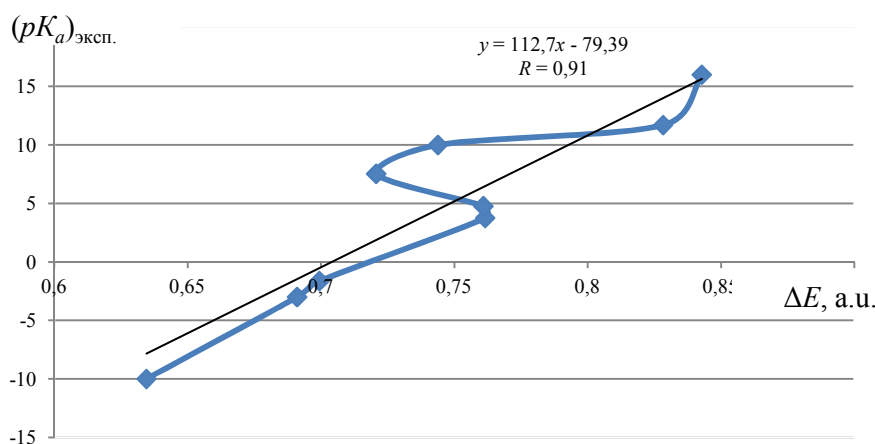


Рисунок 1. График зависимости экспериментального значения величины  $pK_a$  от энергии депротонирования  $\Delta E$ , оцененной *ab initio*-методом в базисе STO-3G, для исследуемого ряда OH-кислот

На основании рисунка 1 можно отметить существование сильной взаимосвязи (коэффициент корреляции  $R = 0,91$ ) между расчетными значениями энергии депротонирования  $\Delta E$  и экспериментальными значениями величины  $pK_a$ .

Аналогичные *ab initio*-расчеты полных энергий нейтральной молекулы кислоты  $\text{HA}$  и ее аниона  $\text{A}^-$  были проведены в расширенном базисе 6-31G. Полученные энергии депротонирования исследуемого ряда OH-кислот представлены в таблице 2.

Как видно из представленных в таблице 2 данных, между экспериментальными значениями величины  $pK_a$  и расчетными значениями энергии депротонирования  $\Delta E$  в случае применения расширенного базиса 6-31G наблюдается прямая пропорциональная зависимость. Необходимо отметить, что энергия депротонирования кислоты, оцененная *ab initio*-расчетами в расширенном базисе 6-31G, меньше для всего ряда исследуемых кислот по сравнению с  $\Delta E$ , полученной неэмпирическими расчетами в базисе STO-3G.

Т а б л и ц а 2

Полные энергии кислот и их анионов, энергии депротонирования ( $\Delta E$ ) кислот, оцененные *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G, и экспериментальные значения величины  $pK_a$

| №<br>п/п | Название кислоты         | Формула                         | $E_{\text{полн.}}, \text{ а.у.}$ |         | $\Delta E, \text{ а.у.}$ | $(pK_a)_{\text{эксп.}}$ |
|----------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------|--------------------------|-------------------------|
|          |                          |                                 | молекула                         | анион   |                          |                         |
| 1        | Хлорная кислота          | $\text{HClO}_4$                 | -758,77                          | -758,30 | 0,47                     | -10                     |
| 2        | Серная кислота ( $K_1$ ) | $\text{H}_2\text{SO}_4$         | -697,66                          | -697,17 | 0,48                     | -3                      |
| 3        | Азотная кислота          | $\text{HNO}_3$                  | -279,27                          | -278,76 | 0,51                     | -1,64                   |
| 5        | Муравьиная кислота       | $\text{HCOOH}$                  | -188,66                          | -188,09 | 0,57                     | 3,75                    |
| 6        | Уксусная кислота         | $\text{CH}_3\text{COOH}$        | -227,70                          | -227,12 | 0,57                     | 4,76                    |
| 7        | Хлорноватистая кислота   | $\text{HClO}$                   | -534,79                          | -534,23 | 0,56                     | 7,53                    |
| 8        | Фенол                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | -305,44                          | -304,85 | 0,59                     | 10                      |
| 9        | Пероксид водорода        | $\text{H}_2\text{O}_2$          | -150,71                          | -150,09 | 0,61                     | 11,7                    |
| 10       | Метанол                  | $\text{CH}_3\text{OH}$          | -114,98                          | -114,33 | 0,64                     | 16                      |

На рисунке 2 представлен график зависимости между энергией депротонирования  $\Delta E$ , оцененной *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G, и экспериментальными значениями величины  $pK_a$  для рассматриваемого ряда ОН-кислот, а также приведены прямая линейной аппроксимации и значение коэффициента корреляции Пирсона.

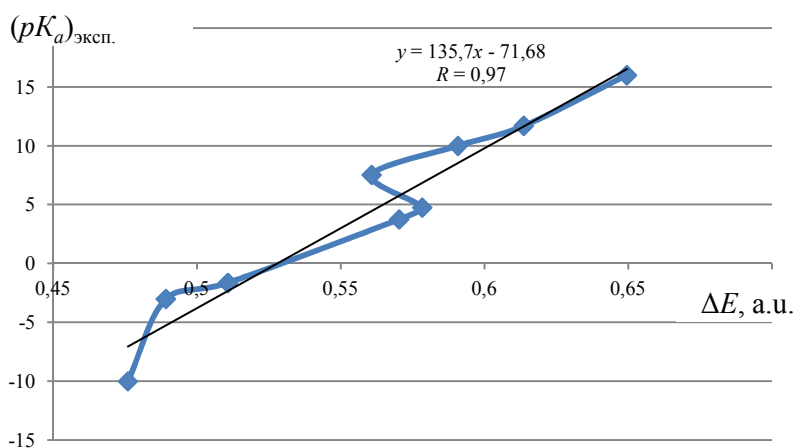


Рисунок 2. График зависимости экспериментального значения величины  $pK_a$  от энергии депротонирования  $\Delta E$ , оцененной *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G, для исследуемого ряда ОН-кислот

Сравнение прямых линейной аппроксимации на рисунках 1 и 2 позволяет отметить наличие большой корреляции между экспериментальными значениями величины  $pK_a$  и энергией депротонирования  $\Delta E$ , оцененной *ab initio*-методом в расширенном базисе 6-31G ( $R = 0,97$ ).

На основании энергии депротонирования кислоты  $\Delta E$  с учетом уравнения (1) и перейдя к атомным единицам (а.у.), можно произвести теоретическую оценку величины  $pK_a$  исследуемого ряда ОН-кислот:

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = (\Delta E - 0,415133229 - \frac{5}{2} \cdot 0,000943203) / (2,3 \cdot 0,000943203). \quad (2)$$

В таблице 3 приведены значения величины  $(pK_a)_{\text{расчет}}$  для ряда исследуемых кислот, полученные в результате подстановки величин  $\Delta E$  из таблиц 1 и 2 в уравнение (2).

Расчетные и экспериментальные значения величины  $pK_a$  для ряда исследуемых кислот

| №<br>п/п | Название кислоты         | Формула                         | $(pK_a)_{\text{эксп.}}$ | $(pK_a)_{\text{расчет}}$ |        |
|----------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------|
|          |                          |                                 |                         | STO-3G                   | 6-31G  |
| 1        | Хлорная кислота          | $\text{HClO}_4$                 | -10                     | 100,08                   | 26,96  |
| 2        | Серная кислота ( $K_1$ ) | $\text{H}_2\text{SO}_4$         | -3                      | 126,12                   | 33,06  |
| 3        | Азотная кислота          | $\text{HNO}_3$                  | -1,64                   | 129,97                   | 43,01  |
| 4        | Муравьиная кислота       | $\text{HCOOH}$                  | 3,75                    | 158,62                   | 70,45  |
| 5        | Уксусная кислота         | $\text{CH}_3\text{COOH}$        | 4,76                    | 158,32                   | 74,15  |
| 6        | Хлорноватистая кислота   | $\text{HOCl}$                   | 7,53                    | 139,79                   | 66,04  |
| 7        | Фенол                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 10                      | 150,45                   | 79,87  |
| 8        | Пероксид водорода        | $\text{H}_2\text{O}_2$          | 11,7                    | 189,38                   | 90,43  |
| 9        | Метанол                  | $\text{CH}_3\text{OH}$          | 16                      | 196,06                   | 106,96 |

Из представленных в таблице 3 данных видно, что точного количественного соответствия между расчетными и экспериментальными значениями величины  $pK_a$  не наблюдается. Однако существующая линейная зависимость между этими величинами (рис. 3) позволяет провести линейную аппроксимацию величины  $(pK_a)_{\text{расчет}}$  методом наименьших квадратов:

$$(pK_a)_{\text{теор.}} = a(pK_a)_{\text{расчет}} + b. \quad (3)$$

Здесь под  $(pK_a)_{\text{теор.}}$  подразумевается теоретически оцененное значение величины  $pK_a$ .

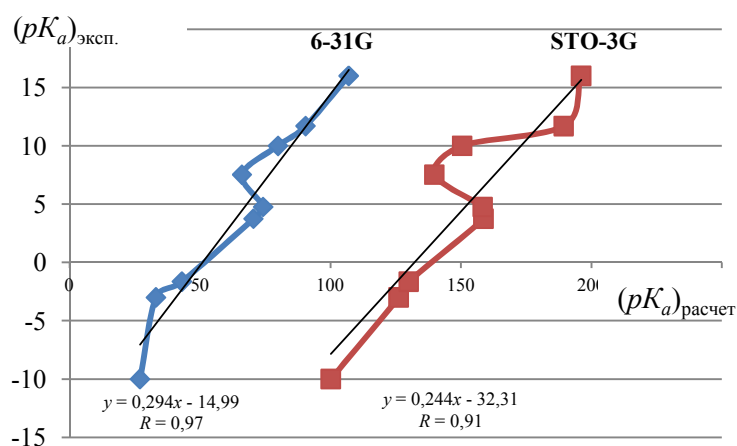


Рисунок 3. Графики зависимости экспериментального значения величины  $pK_a$  от рассчитанного *ab initio*-методами в базисах STO-3G и 6-31G для исследуемого ряда ОН-кислот

Обработка данных таблицы 3 методом наименьших квадратов дает следующие числовые значения коэффициентов  $a$  и  $b$  для уравнения (3) и коэффициенты корреляции Пирсона:

| Базис<br><i>ab initio</i> -расчетов | Уравнение<br>линейной аппроксимации (3)                                        | Коэффициент корреляции<br>Пирсона |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| STO-3G                              | $(pK_a)_{\text{теор.}} = 0,244 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 32,31 \quad (4)$ | $R = 0,91$                        |
| 6-31G                               | $(pK_a)_{\text{теор.}} = 0,294 \cdot (pK_a)_{\text{расчет}} - 14,99 \quad (5)$ | $R = 0,97$                        |

Оценка показателя кислотности исследуемого ряда соединений с учетом уравнений (4, 5) представлена в таблице 4.

**Теоретически оцененные и экспериментальные значения величины  $pK_a$   
для ряда исследуемых кислот**

| №<br>п/п | Название кислоты         | Формула                         | $(pK_a)_{\text{эксп.}}$ | $(pK_a)_{\text{теор.}}$ |       | Относительная погрешность, % |       |
|----------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|------------------------------|-------|
|          |                          |                                 |                         | STO-3G                  | 6-31G | STO-3G                       | 6-31G |
| 1        | Хлорная кислота          | $\text{HClO}_4$                 | -10                     | -7,88                   | -7,06 | 21,11                        | 29,36 |
| 2        | Серная кислота ( $K_1$ ) | $\text{H}_2\text{SO}_4$         | -3                      | -1,53                   | -5,26 | 48,78                        | 75,63 |
| 3        | Азотная кислота          | $\text{HNO}_3$                  | -1,64                   | -0,59                   | -2,34 | 63,68                        | 42,93 |
| 4        | Муравьиная кислота       | $\text{HCOOH}$                  | 3,75                    | 6,39                    | 5,72  | 70,51                        | 52,63 |
| 5        | Уксусная кислота         | $\text{CH}_3\text{COOH}$        | 4,76                    | 6,32                    | 6,81  | 32,77                        | 43,07 |
| 6        | Хлорноватистая кислота   | $\text{HOCl}$                   | 7,53                    | 1,79                    | 4,42  | 76,09                        | 41,22 |
| 7        | Фенол                    | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | 10                      | 4,40                    | 8,49  | 55,99                        | 15,05 |
| 8        | Пероксид водорода        | $\text{H}_2\text{O}_2$          | 11,7                    | 13,89                   | 11,59 | 18,80                        | 0,86  |
| 9        | Метанол                  | $\text{CH}_3\text{OH}$          | 16                      | 15,52                   | 16,45 | 2,94                         | 2,85  |
|          | <i>Среднее значение</i>  |                                 |                         |                         |       | 43,41                        | 33,73 |

Из представленных в таблице 4 данных видно, что относительная погрешность теоретической оценки величины  $pK_a$  варьируется от 0,86 % для пероксида водорода в расширенном базисе 6–31G до 76,09 % для хлорноватистой кислоты в базисе STO-3G. Это позволяет предположить, что решающее значение в данной методике теоретической оценки кислотности химических соединений имеет точность расчета энергии депротонирования кислоты. Поскольку данная реакция происходит в водной среде, то необходим учет влияния растворителя при выполнении квантовохимических расчетов. Следует отметить, что относительная погрешность оценки кислотности исследуемого ряда соединений *ab initio*-методом в расширенном базисе 6–31G составила 33,73 %, что почти на 10 % меньше, чем в базисе STO-3G (43,41 %). Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о необходимости проведения *ab initio*-оценки величины энергии депротонирования кислоты  $\Delta E$  как можно в более расширенном базисе, так как данная величина является достаточно маленькой и требуется максимально высокая точность ее расчета.

В целом, проведенные *ab initio*-расчеты в базисах STO-3G и 6-31G показали высокую корреляцию между энергией депротонирования исследованных кислот и экспериментальными значениями показателя кислотности  $pK_a$ . При этом нами была отмечена более высокая точность *ab initio*-оценки кислотности исследуемого соединения в расширенном базисе 6-31G. В дальнейшем представляется интересным сравнить точность квантовохимической оценки кислотности химических соединений полуэмпирическими, *ab initio*- и DFT-методами, а также с учетом влияния растворителя и без него.

### References

- 1 Pustolaikina I.A., Kurmanova A.F., Embergenova A.K. Evaluation of protolytic ability for the series of OH-acids by the semiempirical methods of quantum chemistry // Vestnik of KSU. Chemistry Series. — 2011. — № 1(61). — P. 4–9.
- 2 Bell R.P. The Proton in Chemistry. — London – New York: Chapman and Hall, 1973. — 396 p.
- 3 Gaussian 03, Revision C.01 / Frisch M.J., Trucks G.W. et al. — Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2003.
- 4 Lurie Y.Y. Handbook of Analytical Chemistry. — M.: Chemistry, 1979. — 480 p.

И.А.Пустолайкина

### **ОН-қышқылдар қатарының протолиттік қабілеттілігін *ab initio* әдістерімен кванттық химиялық бағалау**

ОН-қышқылдар қатарының қышқылдық көрсеткіштері шамасының кванттық химиялық бағалауы жүргізілді.  $pK_a$  шамасы қышқылдың бейтарап молекуласының және оның анионының толық энергиялары айырмасының, қышқылдың протонсыздану энергиясының есептеу негізінде бағаланды. Бөлшек-

тердің толық энергияларының есептеулері Gaussian-2003 бағдарламасында STO-3G және 6-31G базистерінде *ab initio* әдістерімен жүргізілді. рKa қышқылдығының көрсеткіші есептеліп, тәжірибелік мәндер арасындағы жоғары дәлдік көрсетілген. рKa шамасының кванттық химиялық бағалауының жоғары дәлдігі *ab initio* әдісімен 6-31G кеңейтілген базисінде табылған. рKa шамасының кванттық химиялық бағалауының дәлдігімен қышқылдың протонсыздану энергиясының есептеу дәлдігі арасындағы тура байланыс туралы болжау жасалды. Қышқылдың протонсыздану энергиясын есептеу дәлдігін жоғарылату үшін есептеулерді *ab initio* әдістерімен максималды мүмкін базисте сольватацияны ескеріп өткізуі ұсынылған.

I.A.Pustolaikina

### **Quantum chemistry evaluation of protolytic ability for the series of OH-acids by the *ab initio* methods**

Quantum chemical estimation of the acidity rate for the model series of OH-acids is conducted. The value of pKa was estimated on the basis of calculating of the acid deprotonation energy  $\Delta E$  as the difference between the total energies of the neutral acid molecule and its anion. Calculations of the particles total energy were performed in the program *Gaussian-2003* by the STO-3G and 6-31G *ab initio*-methods. A high correlation between the computed and experimental pKa is shown. More accurate theoretical estimation of pKa values by using the extended 6-31G *ab initio*-method is considered. The assumption about a direct dependence between the accuracy of quantum-chemical evaluation of pKa values and the accuracy of the calculating acid deprotonation energy is made. To improve of the calculating accuracy of the acid deprotonation energy is proposed to calculate by *ab initio*-methods taking into account solvation in the best possible basis.

УДК 541.6+678.744

М.Г.Яшкарлова, Л.К.Оразжанова, Б.Х.Мусабаева, А.Н.Кливенко

*Семипалатинский государственный университет им. Шакарима (E-mail: kafchem@semgu.kz)*

### **Синтез и свойства гидрогель-иммобилизованных наночастиц платины**

Полимерным методом стабилизации были получены наноразмерные частицы платины, стабилизированные акрилатом натрия. Осуществлена иммобилизация полученных наночастиц в сетку полиакриламидного гидрогеля. Исследованы объемно-фазовые характеристики синтезированных гидрогелей в зависимости от ионного окружения, состава смешанного растворителя (вода – этиловый спирт, вода – ацетон). Выявлено, что гидрогель ПАА-AkNa-Pt является pH-чувствительным. Определена динамика набухания гидрогеля в водных растворах. Изучен механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля. Диффузия воды в объем гидрогеля ПАА-AkNa-Pt подчиняется закону Фика.

*Ключевые слова:* наночастицы платины, полимерный метод стабилизации, гидрогель, акрилат натрия.

Одной из актуальных задач современной нанонауки (нанохимии, нанофизики, нанобиологии и т.д.) является создание структур, обладающих совершенно новыми физическими, химическими и биологическими свойствами. Наноразмерность частиц делает возможным конструирование макрообъектов с заданными свойствами, что выдвигает их в качестве перспективных материалов и реагентов, используемых практически во всех отраслях промышленности (машиностроении, вычислительной технике и электронике, медицине и пр.) [1].

Весьма интересным объектом в данном направлении являются полимерные гидрогели — стимулчувствительные материалы, способные откликаться на внешние стимулы (pH, температуру, ионную силу и др.) [2]. При воздействии внешних факторов происходит адекватное изменение формы, размеров и структуры гидрогеля, что обеспечивает получение целого ряда регулируемых и контролируемых систем. Важной особенностью полимерных гидрогелей является возможность иммобилизации в матрицу гидрогеля различных систем — коллоидных растворов, белков, линейных и сетчатых полимеров. Следствием подобных модификаций является создание новых наносистем, обладающих целым рядом уникальных свойств.

Особого внимания заслуживают полимерстабилизированные гидрогель-иммобилизованные наночастицы благородных металлов, обладающие значительными каталитическими, бактерицидными (серебро) свойствами и стабильно сохраняющие наноразмерное состояние в течение длительного времени.

В данной работе приведены результаты исследования свойств полиакриламидного гидрогеля с иммобилизованными наночастицами платины, стабилизированными акрилатом натрия.

#### *Экспериментальная часть*

Для синтеза наночастиц платины использовали раствор платины хлорной (ч.д.а.), акрилат натрия (ч.д.а.). Гидроксид натрия, гидроксид аммония, соляную кислоту, хлорид калия использовали марки «ч» и «ч.д.а.» без дополнительной очистки.

Наночастицы платины получили согласно методике [3] путем смешивания свежеприготовленного раствора  $PtCl_4$  с раствором акрилата натрия. Реакционную смесь кипятили в течение 30 мин.

Гидрогель полиакриламид – акрилат натрия – платина (ПАА-AkNa-Pt) синтезировали методом радикальной полимеризации [3]. Реакционную смесь, состоящую из коллоидного раствора платины,

акриламида (исходный мономер), бисакриламида (сшивающий агент) и аммония надсернистого (инициатор), тщательно перемешивали и термостатировали при 60 °С в течение 30 мин. Полученные образцы вымачивали в дистиллированной воде в течение недели и высушивали до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу.

Была изучена кинетика набухания гидрогеля в водной, щелочной (NaOH, NH<sub>4</sub>OH) и кислой средах (HCl).

Степень набухания  $\alpha$  определяли гравиметрически [4]. Навеску гидрогеля диаметром 1 см и длиной 0,3–0,4 см выдерживали в растворителе (воде, HCl (0,1 М), NaOH (0,1 М) и NH<sub>4</sub>OH (5 %)) до установления равновесия. Образцы аккуратно извлекали из растворителя, избыток жидкости с поверхности геля удаляли фильтровальной бумагой. Для исключения испарения с поверхности и объема гидрогелевого образца взвешивание проводили в закрытых бюксах. Затем образец длительное время высушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянного значения массы. Содержание растворителя в геле рассчитывали по формуле:  $\alpha = (m - m_0)/m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  — массы равновесно набухшего и сухого геля соответственно, г. Значение степени набухания определяли как усредненное значение трех параллельных опытов.

Динамику набухания геля в водных растворах рассчитывали по методике [5]. Скорость набухания вычисляли по формуле

$$kt^n = M_t/M_\infty,$$

где  $k$  — постоянная скорости набухания;  $n$  — характеристическая экспонента, описывающая механизм транспорта жидкости;  $t$  — время абсорбции;  $M_t$  — масса воды, абсорбированной за время  $t$ ,  $M_\infty$  — масса воды, абсорбированной за неопределенное время  $t_\infty$ . Константу  $k$  принимали как точку пересечения касательной к кривой зависимости  $\ln(M_t/M_\infty)$  от  $\ln t$  с осью ординат, константу  $n$  — как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости  $\ln(M_t/M_\infty)$  от  $\ln t$ , при условии, что  $M_t/M_\infty < 0,6$ .

Были определены объемно-фазовые переходы гидрогеля при изменении ионной силы и состава смешанного растворителя. Предварительно взвешенные образцы выдерживали в течение одних суток в растворах хлорида калия (1 М; 0,1 М; 0,01 М; 0,001 М), затем проводили повторное взвешивание.

Для определения влияния смесей вода – этиловый спирт, вода – ацетон на фазовые характеристики ПАА образцы гидрогеля погружали в серию растворов с различным объемным соотношением.

### *Результаты и обсуждения*

Среди методов стабилизации наноразмерных частиц металлов наибольшее значение имеют электростатический (зарядовый) и полимерный (стерический) способы [6]. В данной работе был использован стерический способ. Возможность полимерной стабилизации определяется тем, что пространственные размеры полимеров сопоставимы с диапазоном сил лондоновского притяжения между частицами. По мнению авторов [6], полимеры с  $M_r > 10^4$  являются наиболее подходящими для стабилизации коллоидных частиц.

В таблице 1 и на рисунке 1 представлены результаты исследования кинетики набухания гелей ПАА и ПАА–Pt в воде. Как видно из таблицы, для чистого ПАА-геля  $\alpha$  составляет 10,8, в то время как для системы ПАА–Pt эта величина в 2 раза больше — 20,93.

Как видно из рисунка 1, для гидрогеля, содержащего наночастицы платины,  $M_\infty$  (масса жидкости, сорбированной гидрогелем в равновесном состоянии) составляет 21,93, а для чистого полиакриламидного геля —  $M_\infty = 11,6$ . Наличие в полимерной сетке иммобилизованных наночастиц платины приводит к увеличению степени набухания. По-видимому, это связано со специфическим взаимодействием электростатического характера между гидрогелевой сеткой и внедренными наночастицами платины.

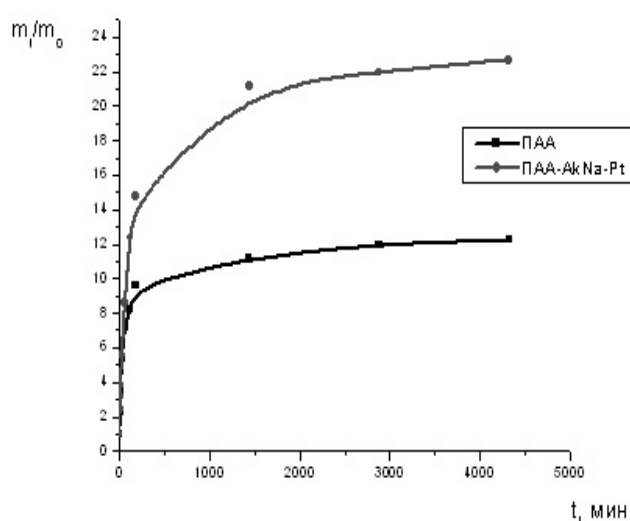
На рисунке 2 представлены кривые равновесного набухания гидрогеля ПАА–AkNa–Pt в растворах HCl, NaOH, NH<sub>4</sub>OH.

Как видно из рисунка, гидрогель сжимается в течение первых суток — он является рН-чувствительным. В растворах NH<sub>4</sub>OH и NaOH спустя сутки гидрогель постепенно набухает, что, по-видимому, является следствием образования комплексных соединений платины. Одноименно-заряженные комплексные ионы способны под действием электростатических сил отталкиваться друг от друга, что приводит к растягиванию полимерной сетки. Сжатие гидрогеля в растворе соляной кислоты обусловлено тем, что наличие большого количества ионов водорода смещает равновесие, установившееся в системе, в сторону ассоциации заряженных звеньев цепи.

Т а б л и ц а 1

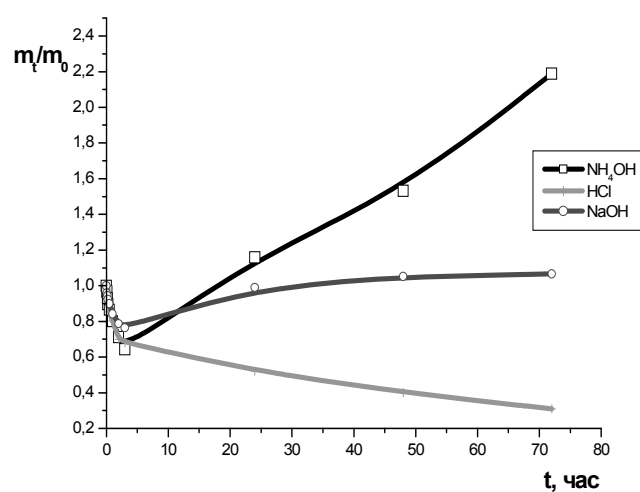
## Кинетика набухания гидрогелей в воде

| ПАА     |           |          | ПАА–АкNa–Pt |           |          | $t$     |
|---------|-----------|----------|-------------|-----------|----------|---------|
| $M_t$   | $M_t/M_0$ | $\alpha$ | $M_t$       | $M_t/M_0$ | $\alpha$ |         |
| 0,00855 | 1         | 10,8     | 0,0239      | 1         | 20,93    | 0       |
| 0,01420 | 1,6608    |          | 0,0577      | 2,414226  |          | 5 мин   |
| 0,01975 | 2,3158    |          | 0,0754      | 3,154812  |          | 10 мин  |
| 0,03055 | 3,5731    |          | 0,0906      | 3,790795  |          | 15 мин  |
| 0,04595 | 5,3743    |          | 0,133       | 5,564854  |          | 30 мин  |
| 0,06145 | 7,1871    |          | 0,2055      | 8,598326  |          | 60 мин  |
| 0,07010 | 8,1988    |          | 0,296       | 12,38494  |          | 120 мин |
| 0,08205 | 9,5965    |          | 0,3528      | 14,76151  |          | 180 мин |
| 0,09590 | 11,2164   |          | 0,5058      | 21,16318  |          | 24 ч    |
| 0,10235 | 11,9708   |          | 0,5244      | 21,94142  |          | 48 ч    |
| 0,10460 | 12,2340   |          | 0,542       | 22,67782  |          | 72 ч    |



$m_0$  — начальная масса образца;  $m_t$  — масса геля, находившегося в растворе в течение времени  $t$

Рисунок 1. Кинетика набухания гидрогелей в воде



$m_0$  — начальная масса образца;  $m_t$  — масса геля, находившегося в растворе в течение времени  $t$

Рисунок 2. Кривые равновесного набухания гидрогеля ПАА–АкNa–Pt

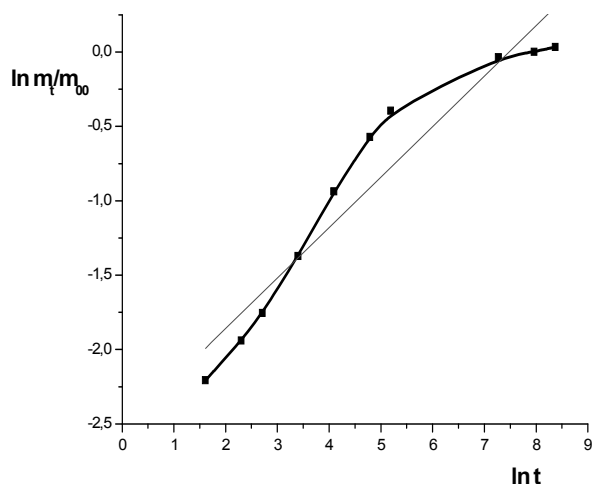


Рисунок 3. Кинетика набухания гидрогеля ПАА–АкNa–Pt (логарифмическая зависимость)

Из зависимости  $\ln(M_\infty/M_t)$  от  $\ln t$  были определены характеристическая константа гидрогеля  $k$  и характеристический экспонент  $n$ , описывающие механизм диффузии жидкости в объем геля (рис. 3).

Согласно Пеппас и другим [7], динамика набухания гидрогелей зависит от относительного вклада диффузии молекул жидкости и релаксационных процессов сшитых цепей полимера. При  $n = 0,5$  процесс диффузии внутрь геля подчиняется закону Фика, если  $n > 0,5$  — происходит аномальный транспорт жидкости, а при  $n = 1$  реализуется релаксационно-контролируемый транспорт молекул воды в объем сетки.

В таблице 2 представлены значения характеристической константы и характеристического экспонента. Как видно из таблицы, механизм диффузии в случае гидрогеля ПАА-AkNa-Pt подчиняется закону Фика.

Таблица 2

**Значения характеристической константы и характеристического экспонента  
для системы ПАА-AkNa-Pt**

| Система     | $n$  | $k$  | Механизм диффузии |
|-------------|------|------|-------------------|
| ПАА/AkNa-Pt | 0,34 | 0,08 | По закону Фика    |

С увеличением ионной силы раствора гидрогель ПАА-Pt сжимается (рис. 5), что, по-видимому, вызвано силами электростатического характера.

С изменением состава растворителя гидрогель коллапсирует (рис. 6). Сжатие геля, очевидно, происходит вследствие того, что органический растворитель, поглощая воду из объема гидрогеля, подавляет диссоциацию заряженных звеньев полимерной сетки, сопровождающуюся резким сжатием гидрогеля.

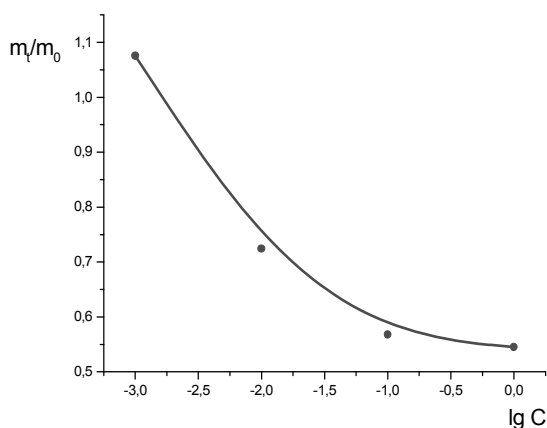


Рисунок 5. Зависимость степени набухания  
ПАА-AkNa-Pt от ионной силы

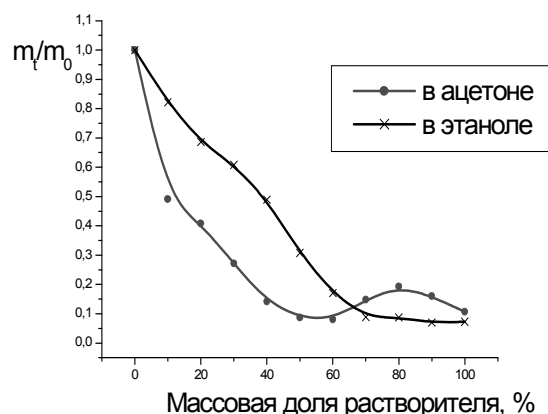


Рисунок 6. Зависимость степени набухания  
ПАА-AkNa-Pt от состава растворителя

Таким образом, анализ результатов показывает возможность стабилизации коллоидных частиц платины в объеме сетки гидрогеля. Полученные гидрогели являются стимулчувствительными (рН, ионная сила раствора, состав растворителя). Процесс диффузии воды внутрь гидрогеля подчиняется закону Фика.

## References

- 1 Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh. et al. Design of hybrid nanocomposites based on silica nanoparticles and synthetic polyelectrolytes // Abstr. of the III International Scientific Conference «Modern tendencies of development of science in Central Asia». — Almaty, September 28–29, 2007. — P. 164.
- 2 Tatykhanova G.S., Arinov B.Zh. et al. Design of hybrid nanocomposites based on silica nanoparticles and synthetic polyelectrolytes // «Kachak» science-technical societies letter. — 2007. — № 17. — P. 235–236.
- 3 Hussain I., Brust M. et al. Preparation of Acrylate-Stabilized Gold and Silver Hydrosols and Gold-Polymer Composite Films // Langmuir. — 2003. — Vol. 19. — P. 243–247.

- 4 *Musabaeva B.Kh.* Physico-chemical characteristics of polyakrylamid hydrogels containing polymer protected nanoparticles of gold // Vestnik SGU named after Shakarim. — 2009. — № 2. — P. 135–138.
- 5 *Kim B., Flamme K.L., Peppas N.A.* Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery // J. Appl. Polym. Sci. — 2003. — Vol. 89. — P. 1606–1613.
- 6 *Pomogaylo A.D.* Polymer-immobilized nanosized and clusterparticles of the metals // Uspekhi khimii. — 1997. — № 66(8). — P. 750–791.
- 7 *Peppas P., Rivas B.L. et al.* Water soluble polymer-metal ion interactions // Progr. Polym. Sci. — 2003. — Vol. 18. — P. 173–208.

М.Г.Яшкарлова, Л.К.Оразжанова, Б.Х.Мұсабаева, А.Н.Кливенко

### **Гидрогель-иммобилизованный платина нанобөлшектерінің синтезі және оның қасиеттері**

Полимерлі әдіспен тұрақтандыру арқылы натрий акрилатымен тұрақтандырылған платина наномөлшерлі бөлшектері алынды. Оларды полиакриламид гидрогелі торына иммобилидеу іске асырылды. Қоршалған иондарға, аралас еріткіштер құрамына (су – этил спирті, су – ацетон) қатысты алынған гидрогельдердің көлем-фазалық сипаттамалары зерттелді. ПАА–АкNa–Pt гидрогелінің pH-сезімталдығы, гидрогелдердің сулы ерітіндідегі ісіну динамикасы анықталды. Сұйықтықтың гидрогель көлеміне диффузиялану механизмі зерттелді. Судың ПАА–АкNa–Pt гидрогелі көлеміне диффузиялануы Фик заңына бағынады.

M.G.Yashkarova, L.K.Orazhanova, B.K.Musabaeva, A.N.Klivenko

### **Synthesis and properties of hydrogel-immobilized nanoparticles of platinum**

By polymeric method of stabilization have been obtained nanoparticles of platinum stabilized by sodium akrylate. The immobilization of obtained nanoparticles in a grid of polyacrilamye hydrogel is carried out. Volume-phase characteristics of the synthesized hydrogels depending on an ionic medium, structure of the mixed solvent (water – ethyl spirit, water – acetone) are investigated. It is revealed that hydrogel PAA–AkNa–Pt is pH-sensitive. Dynamics of swelling of hydrogel in water solutions is defined. The mechanism of diffusion of a liquid in hydrogel volume is studied. Water diffusion in volume of hydrogel PAA–AkNa–Pt submits to Fick's law.

К.М.Мамраева<sup>1</sup>, А.Б.Молдыбаев<sup>2</sup>, Р.Б.Шащанова<sup>1</sup><sup>1</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: kargu\_chem@ksu.kz);<sup>2</sup>«ҚР Органикалық синтез және көмір химиясы институты» ЖШС, Қарағанды**Көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспалардың әсері**

Органикалық шикізаттың басқа түрлерімен салыстырғанда көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сонымен бірге әр түрлі химиялық заттармен композициондық материалдар алуда манызы өте зор. Себебі көмірдің құрамында әр түрлі мақсаттарда қолданылатын дайын өнімдердің бір қатары бар. Сондықтан көмірді жоғары кәсіби деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылымының физикалық, химиялық, техникалық қасиеттерін білу қажет. Мақалада Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді.

*Кілтті сөздер:* көмір, термиялық деструкция, Шұбаркөл тас көмірі, сапалық сипаттамалары.

Қазақстанда энергетикалық аз күкіртті, фосфоры төмен көмірдің мол қоры бар, ол химиялық өнімдерді алу үшін технологиялық шикізат ретінде пайданылады. Көмірдің қоры көп болғандықтан, оны синтетикалық газ тәрізді, сұйық және қатты отындар өндірісінде келешегі мол шикізат ретінде қарастыруға болады. Сондықтан көмірді жоғары кәсіби деңгейде қолдану үшін оның химиялық құрамын, құрылысын, физика-химиялық және техникалық қасиеттерін білу қажет.

Шұбаркөл тас көмір кен орны Тенгіс ауданында және үш көмір горизонтында орналасқан: жоғары, орта, төменгі. Көмірдің ең көп кездескен негізгі массасы жоғары горизонтта анықталған. Оның термиялық деструкция механизмін авторлар [1–8] әдебиетте қарастырған. Қыздырудың оңтайлы кестесі таңдалды. 470–482 °C температура аралығында деструкция процесі жедел өтеді. Ұшқыш заттар 434–450 °C температура аралығында бөліне бастайды. Көмірдің пластикалық массасынан туынды газ бөліну айналымы 530–600 °C аралығында байқалады.

Көмір қазбаларындағы органикалық заттар олардың физика-химиялық қасиеттерінің негізгі факторы болып табылады. Көмірдің минералды бөлігі инертті қоспа емес және көп жағдайда көмірді өңдеген кезде ықпал етеді. Көмірдің минералды бөлігі кокс түзуге әсер етеді, минерал қоспаның саны мен құрамы жағу құрылымының жануы әдісіне, конструкциясына тәуелді [1].

Кейбір минералды заттардың көмірдің термиялық деструкция процесінде катализатордың рөлін атқаратыны белгілі болды. Көмірді қолдану үшін көмірдің сапасын бағалау керек. Ол үшін минералды қоспалар және органикалық заттарды зерттеу негізінде жүзеге асуы мүмкін. Минералды заттар көмірді өңдегенде әсер етеді. Қазіргі кезде көмірді зерттеу әдістері жеткіліксіз [2].

Мақалада Шұбаркөл кен орны көмірдің жекелеген сапалық сипаттамалары мен күлділік арасындағы тәуелділік мемлекеттік стандарттар негізінде зерттелді. Көмірлердің петрографиялық құрамында витринит тобы, оның ішінде каолинит топшасы басым. Витринит — көмірдегі құрылымсыз гелифицирленген тығыз негізгі масса, ал басқалары — микрокомпоненттер мен минералды қосындылар. Каолинит эластикалық қасиетін жоғалтқан, қалдық деформацияға ие емес сынғыш компонент болып табылады. Шұбаркөл кен орындағы көмірді кокстеу және деструкция арқылы сұйық өнімді бөліп алу өте актуалды болып табылады.

Жұмыстың мақсаты:

- көмірдің термиялық ыдырау механизмін қарастыру;
- көмірдің термиялық өңдеудегі қатты заттарға, сапасына алдын ала баға беру;
- минералды қоспалардың құрамы және олардың көмірдің физика-химиялық қасиетіне әсерін зерттеу.

Алдын ала бағалау үшін әр түрлі мақсатта Шұбаркөл көмірінен жартылай кокс — кокстың екі көмір сынамасының келесі қасиеттері айқындалды:

|          |                 |                 |                 |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1-сынама | 50–100 мм класы | $W^2 = 12,8 \%$ | $A^d = 10,8 \%$ |
| 2-сынама | 6–50 мм класы   | $W^2 = 13,2 \%$ | $A^d = 5,5 \%$  |

Термоөңдеудегі соңғы температураның ықпалын бағалау үшін (жартылай кокстегі) лабораториялық жағдайда 1 кг салмақтағы сынаманы металдан жасалған ретортада град/мин жылдамдықта 500 °C; 700 °C және 900 °C дейінгі температура аралығына қыздырып, тәжірибе жасалды. Соңғы температурада 20 мин ұсталды. Содан кейін реторта пештен шығарып суытылды.

Сынама таза көмірден, тау жынысынан, сланецтан тұрады. Нәтиже сенімді болу үшін термоөңделген көмірді, сынаманы салыстырмалы аз мөлшерде қолмен сұрыптап алады, кокстеуге тек көмір кесектері ғана алынды. Ұқыпты ұсақталған 50–100 мм класс өкілдері алынып, тәжірибе үшін 7 мм жоғары класс өкілдері алынады. Қыздыру және пиролиз процесі кезінде ұзын жалынды көмір пластикалық күйге өтпейді және бірікпейді.

Нәтижесінде көмір кесектерінде жарық пайда болады. Жарықтарға аз ғана физикалық әсер еткенде ірі кесектер одан әрі ұсақталады. 50–100 мм класына тең мөлшерде 40 мм, 25–40 мм және 13–25 мм класына және бірдей мөлшерде (8,6–9,0) класына 7–13 мм және 7 мм аз мөлшерде бөлшектетеді. 6–50 мм класын кокстеген кезде коксте ірі кесектер толығымен жойылады (> 40 мм) және 10,8 % 7 мм аз класы түзіледі. 1-кестеде жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері келтірілді.

Кокстеудің температурасын жоғарлатқан кезде пиролиз процесі жүреді, ұшқыш заттар қабатта азаяды, тығыздығы үлкейеді және жартылай кокс — кокстың беріктігі артады. Электр кедергісінің үлесі азаяды, 1050 °C температурада реакцияға қабілеттілік деңгейі 7,8–9,3 мл/г аралығында.

Кокстың реакцияға қабілеттілік көрсеткіші қарапайым тас көміркоксіне қарағанда 12–15 есе жоғары. Электркедергісінің үлесі де жоғары: 900 °C-та алынған кокс 2–2,6 есе, 700 °C-та кокс 1,8·10–2,0·10 тең. Бұл мәліметтердің барлығы Шұбаркөл көмірі коксінің жоғары сапалығын көрсетеді, яғни, электртермиялық өндерісте қолданылатын тотықтырғыш ретінде пайдалануға болады.

1 - к е с т е

#### Жартылай кокстың гранула құрамының нәтижелері

| Термоөңдеу температурасы, °C | Кластар, мм |       |       |      |      |
|------------------------------|-------------|-------|-------|------|------|
|                              | > 40        | 25–40 | 13–25 | 7–13 | 7    |
| 1. Алынған класс             |             |       |       |      |      |
| 50–100 мм                    | 57,1        | 30,7  | 9,4   | 2,8  | –    |
| 500                          | 48,1        | 28,1  | 15,5  | 4,4  | 3,3  |
| 700                          | 26,1        | 44,3  | 18,5  | 6,8  | 4,3  |
| 900                          | 28,3        | 29,1  | 25,0  | 8,6  | 9,0  |
| 2. Алынған класс             |             |       |       |      |      |
| 6–50 мм                      | 5,2         | 27,9  | 40,4  | 26,5 | –    |
| 500                          | –           | 28,8  | 36,9  | 24,6 | 9,7  |
| 700                          | –           | 32,4  | 34,1  | 25,5 | 8,0  |
| 900                          | –           | 20,5  | 36,9  | 31,8 | 10,8 |

Фосфордың мөлшері аз. Кейбір сынамада тіпті табылмаған. Бұл қасиетті феррокорытпа (темірдің өзге бір элементпен қорытпасының) өндірісінде арнайы коксті тотықтырғыш ретінде қолдануға болады. Зерттелген көмірдегі кокстың беріктілігі жайлы ақпарат төменде берілген. Бірақ бұл өзін жақсы тотықтырғыш ретінде көрсеткен, жартылай кокстың деңгейінде, бұл жағдай арнайы коксты де осы мақсатта қолдануға кедергі келтірмеуі керек. Термиялық өңделген қатты өнімнің қасиеті 50–100 мм және 6–50 мм кластарының екі көрсеткіштей ғана айырмашылығы бар: ірілігі және күлділігі, 6–50 мм класының күлділігі төмен: 6,2–9,2 % тең, керісінде — 12,6–17,8 % жоғары.

Ұзын жалынды көмірден арнайы кокс алуға болады, электртермиялық процестерде тотықтырғыш ретінде қолданады. Бұл бағытта әрі қарай зерттеулер жүргізілуі қажет. [3]-те қоныр көмірдің термиялық өзгерісі дериватографиялық, элементтік, рентгеноқұрылымдық және ЭПР-спектроскопиялық талдау арқылы зерттелді. Төменгі молекулалық өнімдерді түзумен қатар, күрделі өзгерістер нәтижесінде көмірдің ұшпайтын қалдықтары түзіледі. Көміртегінің мөлшері 160–300 °C температура аралығында азаяды.

Көмірдің 100–200 °C температура аралығындағы термиялық деструкциясының негізгі өнімі пирогенетикалық су болып табылады [4]. Екінші кезеңде (160–360 °C) ОМК оттегімен байытылады. Қатты қалдықтың органикалық массасынан 360–480 °C оттегі, көміртегі, сутегі бөлінеді. Ең аз қатысында Н/С 420 °C ароматты емес көмірсутектердің бөлінетіні көрсетіледі. Төртінші кезеңде салыстырмалы жоғары жылдымдықта қатты фазадан сутегі бөлініп шығады [5], сағатына 9–10 % тең, нәти-

жесінде шайыр бөлінеді. 470–482 °C температура аралығында максимум ұшқыш заттардың бөлінетіні [6] авторлармен белгіленді. Эндоэсердің максимумнан кейін ДТА қисығы лезде жоғары жартылай кокс түзілу температурасына дейін көтеріледі. Осы температура 487–505 °C-қа дейін болады. 530–600 °C температура аймағындағы эндотермиялық әсер екіншілік газ бөлінуімен түсіндіріледі [7].

[8] жұмыстың авторлары сланец деструкциясын инертті ортада зерттеді. Қыздыру сатысында ылғал бөлінеді. Бұл процесс 120 °C температурада аяқталады. Ұшқыш заттардың 120–250 °C температура аралығында шығымының азаюі органикалық заттардың негізгі құрылымының деструкциясының басталмағанын кұәландырады. 520 °C жоғары температурада кокстелу және минералды компоненттердің ыдырауы байқалады. Әдеби мәлеметтерді талдаған кезде, көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспаларды қолдану жайында мәліметтер кездеспейді.

Көптен бері көмірді өңдеу мәселелері зерттеушілердің назарын аударуда. Бұл жағдай көмір қорының басқа қазбаларға қарағанда жағдайының жоғарылығымен және жер қойнауындағы газ бен мұнайдың азаюына байланысты. Қазіргі кезде өндірісте көмір өнімінің үздіксіз және экономикалық тиімді қолдану әдісінің жоқтығына байланысты. Әрине, бұл көмірдің құрамы мен құрылысының ерекшелігімен түсіндіріледі. Сол себепті көмірдің химиялық өңдеу сұрақтары әрқашан өзекті болып табылады.

Көмірді химиялық өңдеу түрлі деструктивті процесс секілді өтеді. Бұлардың ішіндегі ең перспективті тотығу/тотықсыздану деструкциясы, жеке түрі ретінде көмірді кокстеу процесі болып табылады. Жылдан жылға әр түрлі өндіріс саласында химиялық шикізат ретінде қолданылатын кокстың жетіспеушілігіне байланысты көмірді кокстеу мәселесі актуалды болып есептелінеді. Көмірді кокстеу процесінде көп мөлшерде кокс газы мен кокс шайыры бөлінеді. Бұл өнімдердің мөлшері термиялық деструкция процесінің нәтижесіне тәуелді және көмірдің қасиетіне байланысты. Шұбаркөл кен орындағы көмірді кокстеу процесі кезінде пайдаланылған көмірдің үлгісіне байланысты 1100 °C-та 6,0–11,8 % шайыр және 315–338 кг/м<sup>3</sup> газ бөлінеді.

Кокстелінген газ құрамы:

- 14–18 % метан;
- 59 %-ке дейін сутегі;
- 13,5 % дейін көміртегі оксиді;
- 0,4–0,6 % күкіртсутегінен тұрады.

Бұл газды күкірттен тазартқаннан кейін энергия көзі ретінде пайдалануға болады.

Құрамында 50 % дейін сутегі бар газды күкірттен терең тазарту арқылы Фишер–Тропш синтезінде шикізат ретінде бұдан сұйық синтетикалық жанармай және басқа да химиялық өнімдер алуға болады. Бензол — жеңіл көмірсутегі, фенол, бетон н/в қолды өңдеу өндірісінде қолданылатын пластификатор, көмірдің ұсақ флотациясы кезіндегі флотореагент, лак пен бояу өндірісінде еріткіш алу кезінде шикізат ретінде құнды өнім кокстелінген шайыр болып табылады.

Кокс өнімдерінің газды фазаларын зерттеу жоғары температурада кокстеу процесінің негізгі өнімдері кокстелінген газ, пирогенетикалық су, нафталин, аммиак, күкіртсутек, бензол көмірсутектері және шайыр болып табылады.

Орта есеппен газ камерасынан шыққан бу және газ тәрізді кокс өнімдерінің қоспасы келесі химиялық өнімдердің мөлшерінде (г/м<sup>3</sup>) 2-кестеде келтірілген.

2 - к е с т е

#### Бу және газ тәрізді кокс өнімдерінің қоспасы

|                                           |             |
|-------------------------------------------|-------------|
| Су буы пирогенетикалық және ылғалды шихта | 250–450     |
| Шайыр буы                                 | 80–150      |
| Бензолды көмірсутегі                      | 30–40       |
| Аммиак                                    | 8–13        |
| Нафталин                                  | 10-ға дейін |
| Күкіртсутек                               | 6–40        |
| Циансутек                                 | 0,5–2,5     |

Коксты газ құрамына күкірткөміртегі, тиофен және оның гомологтары, 0,4–0,6 г/м<sup>3</sup> дейін жеңіл пиридин негіздерінен фенол, антрацен және басқа өнімдер кіреді. Кокс газын өндеген кезде цехтағы құрылғыда сұйық кокстеу өнімдері бөлінеді, одан таза кокс газын алады. Отын құрамынан (қ.ж.) кон-

денсацияланбаған компоненттер (сутегі, көміртегінің оксиді мен диоксиді, азот және т.б.) және күкіртсутек, қанықпаған көмірсутектер, азот оксидтері т.б. қалдық заттар бөлінеді.

### Reference

- 1 Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Isaeva L.N. Thermochemical of metamorphosis at separate stages of process of thermal-oxidative degradation of brown coal // CSC. — 2002. — № 6. — P. 34–40.
- 2 Rushev D.D. // CSC. — 2003. — № 5. — P. 25–30.
- 3 Sklyar M.G. Physical and chemical bases of sintering of coals. — M.: Metallurgy, 1984. — 200 p.
- 4 Krypina S.M., Kovalev K.E. et al. Research of thermal decomposition of combustible slates // CSC. — 2003. — № 4. — P. 16–21.
- 5 Simonov V.V., Isaeva L.N., Shendrik T.G. Influence of chemical features of coals of the Western Donbass on their metamorphosis at thermal degradation // CSC. — 2001. — № 2. — P. 24–30.
- 6 Petrakov J.F., Denisov S.V. Kinetic the analysis of process of thermal dissolution barkassky coal // CSC. — 1991. — P. 103–106.
- 7 Gvozdareva E.J., Rogajlin M.I., Tsikarev D.A. Research of thermal degradation of coals methods IGI-DMeT and derivatography // CSC. — 1988. — № 5. — P. 97–100.
- 8 Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. Chemistry and coal processing. — M.: Chemistry, 1989. — 336 p.

К.М.Мамраева, А.Б.Молдыбаев, Р.Б.Шащанова

### Влияние минеральных примесей на термическую деструкцию углей

Для установления характера превращения углей в процессах гидрогенизации важное место занимает исследование процессов, протекающих при их термической переработке, на основе данных физико-химических методов анализа. Для идентификации существующих и разработки новых способов переработки углей с целью получения газообразного и жидкого топлива необходимы данные о закономерностях разложения угольной массы в различных условиях. С этой целью изучено влияние минеральных компонентов на термическую деструкцию угля Шубаркольского месторождения. Присутствующие в составе угля глинистые минералы оказывают крекирующие действия, тем самым увеличивая глубину превращения сырья.

K.M.Mamraeva, A.B.Moldybaev, R.B.Shashanova

### Influence of mineral impurities on thermal degradation of coals

For an establishment of character of metamorphosis of coal in hydrogenation processes the important place occupies research of the processes proceeding at their thermal processing on the basis of data of physical and chemical analysis methods. Data about regularity of coal mass decomposition in various conditions is necessary for identification existing and working out of new processing methods of coals to obtaining of gaseous and liquid fuel. Influence of mineral components on thermal destruction of coal of the Shubarkol deposit is studied. Present at composition of coal clay minerals render cracking actions, thereby increasing conversion of raw materials.

К.А.Аяпбергенов

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kargu\_chem@ksu.kz)

## Теоретический подход к определению кинетических характеристик обратимой реакции

В статье предпринята попытка теоретического подхода к расчету кинетических параметров обратимой реакции. Цель работы — получить алгоритм, позволяющий вычислить искомые величины. Закономерность изменения текущих концентраций реагентов реакции аппроксимировалась уравнением квадратичной параболы. В расчетную систему введен фактор времени. По причине равенства числа исчезнувших (в результате прямой реакции) числу возникающих (за счет обратной реакции) молекул реагентов использовалось традиционное соотношение скорости. Введение фактора времени дало возможность вычислить константы скоростей прямой и обратной реакций. Это обстоятельство в описанном здесь виде не встречается в научной литературе, посвященной проблемам химической кинетики. В качестве образца рассмотрен конкретный пример.

**Ключевые слова:** обратимая реакция, кинетика, равновесная концентрация, константа скорости реакции.

Рассмотрим уравнение реакции



Ниже в таблице приведены термины и формулы, которыми оперировали в данной работе:

Т а б л и ц а

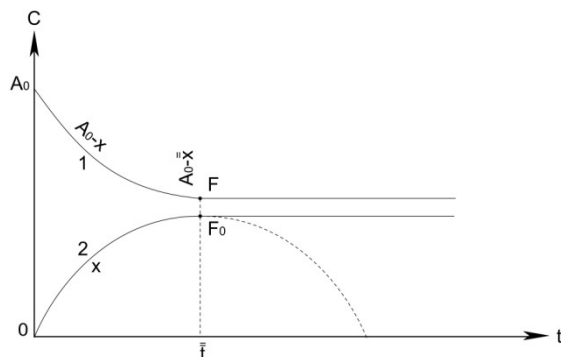
|              | Параметры                  |                                  |                                              |                  |                          |                                      |
|--------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------------------|
|              | прямой реакции             |                                  |                                              | обратной реакции |                          |                                      |
| Время        | $t = 0$                    | $t$                              | $\bar{t}$                                    | $t = 0$          | $t$                      | $\bar{t}$                            |
| Концентрация | $A_0$                      | $A_0 - x$                        | $A_0 - \bar{x}$                              | 0                | $x$                      | $\bar{x}$                            |
| Скорость     | $v_{np}(0) = k_{np} A_0^2$ | $v_{np}(t) = k_{np} (A_0 - x)^2$ | $v_{np}(\bar{t}) = k_{np} (A_0 - \bar{x})^2$ | $v_{об}(0) = 0$  | $v_{об}(t) = k_{об} x^2$ | $v_{об}(\bar{t}) = k_{об} \bar{x}^2$ |

*Примечание.*  $v_{np}(t)$ ,  $v_{об}(t)$  — скорости прямой и обратной реакций в момент времени  $t$  соответственно;  $k_{np}$ ,  $k_{об}$  — константы скоростей прямой и обратной реакций;  $\bar{t}$  — продолжительность обратимой реакции (время наступления динамического равновесия);  $\bar{x}$  — израсходованная часть (количество) концентрации каждого из исходных веществ (А и В) за время  $\bar{t}$  и образованное за это же время ( $\bar{t}$ ) количество каждого из конечных продуктов (С и D);  $x$  — такое же количество концентрации, отнесенное ко времени  $t$ , и  $x$  зависит от времени, т.е.  $x(t)$  — функция от времени (в целях упрощения вычислительной процедуры предполагалось, что  $A_0 = B_0$ );  $A_0$  и  $B_0$  — начальные концентрации исходных веществ А и В, а  $A(t)$  и  $B(t)$  — их текущие концентрации, зависящие от времени;  $C_0 = 0$  и  $D_0 = 0$  — начальные концентрации конечных продуктов С и D (которые отсутствуют), а  $C(t) = x$  и  $D(t) = x$  (согласно стехиометрии реакции (I)) — текущие концентрации конечных продуктов С и D.

Характер изменения концентрации  $x$  в зависимости от особенностей воздействующих на развитие реакции (I) факторов может быть различным. Рассмотрим ради конкретности случай, когда  $x$  изменяется по кривой, представляющей собой параболу

$$a_1 t^2 + a_2 t + a_3 = x(t), \quad (1)$$

т.е. закон изменения концентрации в ходе реакции (I) аппроксимируем квадратной параболой (1).



$A_0 - x$  — Прямая реакция (кривая 1);  $x$  — обратная реакция (кривая 2).  
 $OC$  — ось концентрации

Рисунок 1. Графическое изображение изменения текущих концентраций

Как видно из рисунка 1, при  $t = 0$

$$x(0) = 0 \text{ и } a_3 = 0, \quad (1.1)$$

а при  $t = \bar{t}$ , с учетом (1.1),

$$x(\bar{t}) = a_1 \bar{t}^2 + a_2 \bar{t} \quad (2)$$

и

$$x(t) = a_1 t^2 + a_2 t. \quad (2.1)$$

Наиболее вероятно, что равновесие наступит, когда концентрация  $x = x(t)$  достигнет своего экстремума — максимума, т.е. точки  $F_0(\bar{t}, \bar{x})$  с координатами  $\bar{t}$  (абсциссой) и  $\bar{x}$  (ординатой), являющейся вершиной параболы (2.1). Следовательно, в момент времени  $\bar{t}$  первая производная от  $x(t)$  по времени  $t$  равняется нулю, т.е.  $x'(\bar{t}) = 2a_1 \bar{t} + a_2 = 0$ , откуда

$$a_1 = -\frac{a_2}{2\bar{t}}. \quad (3)$$

Тогда из (2) имеем, что

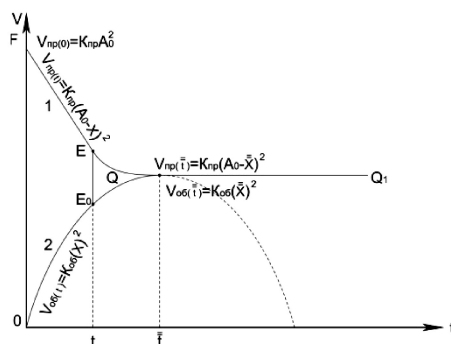
$$\bar{x} = x(\bar{t}) = \frac{1}{2} a_2 \bar{t}, \quad (4)$$

а из (2.1) имеем, что

$$x = x(t) = \frac{a_2}{2\bar{t}} \left( 2\bar{t}t - t^2 \right). \quad (5)$$

На рисунке 2 графически изображена зависимость скоростей  $v$  прямой (кривая 1) и обратной реакций (кривая 2, или кривая  $OE_0Q$ ) от времени. Как видно из рисунка 2, в точке  $Q$  (когда наступит равновесие) скорости прямой и обратной реакции равны (кривые 1 и 2 сливаются друг с другом, начиная с точки  $Q$ ), т.е.

$$k_{np} \left( A_0^2 - 2A_0 \bar{x} + \bar{x}^2 \right) = k_{об} \bar{x}^2. \quad (6)$$



В каждой точке отрезка  $QQ_1$   $v_{пр}(\bar{t}) \equiv v_{об}(\bar{t})$

Рисунок 2. Кривые зависимости скоростей прямой и обратной реакций от времени

С учетом (4) перепишем (6) в виде

$$k_{пр} \left( A_0^2 - A_0 a_2 \bar{t} + \frac{1}{4} a_2^2 \bar{t}^2 \right) = \frac{1}{4} k_{об} a_2^2 \bar{t}^2. \quad (6.1)$$

На рисунке 2 отрезок  $E_0E$  представляет собой разность скоростей прямой и обратной реакций в момент времени  $\bar{t}$ , или, что одно и то же,

$$E_0E = v_{пр}(\bar{t}) - v_{об}(\bar{t}) = k_{пр}(A_0 - x)^2 - k_{об}x^2, \quad (7)$$

где  $k_{пр}(A_0 - x)^2$  выражает количество конечного продукта, преобразованное из исходных веществ (в результате прямой реакции) за единицу времени в единице объема (полный реакционный объем постоянен, о чем свидетельствует стехиометрия реакции (I) — число исчезнувших и возникающих за единицу времени молекул одинаково). Так что сумма (7), или интеграл от (7) по времени (от нуля до  $\bar{t}$ ), дает накопленное за время  $\bar{t}$  количество  $\bar{x}$  конечного продукта (C или D), иначе говоря, этот интеграл геометрически изображает площадь криволинейного треугольника  $OFQ$ :

$$\int_0^{\bar{t}} \left[ k_{пр} \left( A_0^2 - 2A_0 \cdot \frac{a_2}{2\bar{t}} (2\bar{t}\bar{t} - \bar{t}^2) + \frac{a_2^2}{4\bar{t}^2} (4\bar{t}^2\bar{t}^2 - 4\bar{t}\bar{t}^3 + \bar{t}^4) \right) - k_{об} \cdot \frac{a_2^2}{4\bar{t}^2} (4\bar{t}^2\bar{t}^2 - 4\bar{t}\bar{t}^3 + \bar{t}^4) \right] d\bar{t} = 2\bar{x}. \quad (8)$$

Отсюда после тождественного преобразования имеем

$$k_{пр} \left( A_0^2 - \frac{2}{3} A_0 a_2 \bar{t} + \frac{2}{15} a_2^2 \bar{t}^2 \right) = \frac{2}{15} k_{об} a_2^2 \bar{t}^2 + a_2. \quad (8.1)$$

Далее, составив почленное отношение (8.1) к (6.1), получаем следующее соотношение:

$$\frac{15A_0^2 - 10A_0a_2\bar{t} + 2a_2^2\bar{t}^2}{4A_0^2 - 4A_0a_2\bar{t} + a_2^2\bar{t}^2} = \frac{2k_{об}a_2^2\bar{t}^2 + 15a_2}{k_{об}a_2^2\bar{t}^2} \quad (9.1)$$

или

$$k_{об} = \frac{15}{a_2^2} \cdot \frac{4A_0^2 - 4A_0a_2\bar{t} + a_2^2\bar{t}^2}{7A_0^2 - 2A_0a_2\bar{t}}. \quad (9.2)$$

Отсюда

$$k_{об} = \frac{60A_0^2 - 60A_0a_2\bar{t} + 15a_2^2\bar{t}^2}{7A_0^2 - 2A_0a_2\bar{t}}. \quad (9.3)$$

Из (8.1) с учетом (9.2) имеем, что

$$k_{пр} = \frac{225A_0^2a_2 - 150A_0a_2^2\bar{t} + 30a_2^3\bar{t}^2}{105A_0^4 - 100A_0^3a_2\bar{t} + 34A_0^2a_2^2\bar{t}^2 - 4A_0a_2^3\bar{t}^3}. \quad (10)$$

Далее, составив отношение  $k_{np}$  к  $k_{об}$ , определим константу равновесия  $K$ :

$$K = \frac{105A_0^3 a_2^2 t - 100A_0^2 a_2^3 t + 34A_0 a_2^4 t - 4a_2^5 t}{420A_0^5 - 820A_0^4 a_2 t + 641A_0^3 a_2^2 t - 252A_0^2 a_2^3 t + 50A_0 a_2^4 t - 4a_2^5 t} \quad (11)$$

При известном  $a_2$  можно вычислить константу равновесия  $K$  из соотношения (6.1):

$$K = \frac{k_{np}}{k_{об}} = \frac{a_2^2 t}{4A_0^2 - 4A_0 a_2 t + a_2^2 t} \quad (6.2)$$

Формулы (6.2) и (11) для константы равновесия дают идентичные результаты.

Из (11) можно получить (6.2) путем разложения на множители выражения числителя и знаменателя следующим образом:

$$k = \frac{a_2^2 t \left( 105A_0^3 - 100A_0^2 a_2 t + 34A_0 a_2^2 t - 4a_2^3 t \right)}{\left( 4A_0^2 - 4A_0 a_2 t + a_2^2 t \right) \left( 105A_0^3 - 100A_0^2 a_2 t + 34A_0 a_2^2 t - 4a_2^3 t \right)} = \left( \frac{a_2 t}{2A_0 - a_2 t} \right)^2 \quad (11.1)$$

#### Выводы

1) формула (6), дающая при известных  $A_0$ ,  $\bar{x}$  и  $t$  возможность определить константу равновесия  $k$ , встречается в классической литературе, например, в [1–6];

2) формулы (8), (9.2) и (10), позволяющие определить константы скоростей  $k_{np}$  и  $k_{об}$ , получены благодаря введению в расчетную систему временного фактора  $t$  и не встречаются в классической литературе, посвященной проблемам химической кинетики.

*Рассмотрим пример.* Задана начальная концентрация вещества А (или В, так как предполагалось, что  $A_0 = B_0$ ).  $A_0 = 120$  моль/л, и на основании количественного анализа материального баланса реакции (I) определено прореагировавшее (равновесное) количество  $\bar{x} = 100$  моль/л вещества А за время  $t = 0,5$  ч продолжительности реакции. Следует вычислить  $k$ ,  $k_{об}$  и  $k_{np}$ .

По формулам (6), (6.1), (6.2) и (11), которые дают одинаковый результат (по любой из них), вычислим  $k$  и будем иметь, что  $k = 25$ . Работая по формуле (9.2), получим, что  $k_{об} = 1,263 \cdot 10^{-6}$  л/моль·с. Далее из соотношения  $k_{np} = k \cdot k_{об} = 25 \cdot 1,263 \cdot 10^{-6}$  л/моль·с =  $3,158 \cdot 10^{-5}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Точно такой же результат дает и формула (10) для константы скорости прямой реакции.

#### References

- 1 Zaharevskiy M.S. Kinetics and catalysis. — L.: LSU, 1963. — P. 9–151.
- 2 Wilos S. Chemical kinetics and calculations of industrial reactors. — M.: Chemistry, 1964. — P. 19–79.
- 3 Laidler K. Kinetics of organic reactions. — M.: Mir, 1966. — P. 11–147.
- 4 Emanuel N.M., Knorre D.G. The course of chemical kinetics. — M.: High School, 1969. — P. 36–229.
- 5 Entelis S.G., Tiger R.P. Kinetics of the reactions in liquid phase. — M.: Chemistry, 1973. — P. 17–253.
- 6 Denisov E.T. Kinetics of homogenous chemical reactions. — M.: High School, 1978. — P. 6–55.

Аяпбергенов Қ.А.

### Қайтымды реакциялардың кинетикалық сипаттамаларын теориялық жолмен анықтау

Мақалада қайтымды реакциялардың кинетикалық сипаттамаларын теориялық жолмен анықтау мақсатында әрекет жасалынды. Жұмыстың мақсаты — ізделінетін шамаларды есептеуге мүмкіндік беретін алгоритм алу. Реакцияның бастапқы және соңғы өнімдерінің ағымдық концентрацияларының өзгеру заңдылығы квадраттық параболаның теңдеуімен аппроксимацияланды. Өрнектерге уақыт факторы енгізілді. Уақыт бірлігі ішінде түзілген және шығындалынатын молекулалардың саны бірдей болғандық-

тан, реакция жылдамдығы үшін оның дәстүрлі өрнегі пайдаланылды. Есептеу жүйесіне уақыт факторын тікелей енгізу тура және кері реакциялардың жылдамдықтарының тұрақтыларын есептеп шығаруға мүмкіндік берді. Бұл жағдай дәл осы күйінде кинетикаға арналған классикалық ғылыми әдебиеттерде кездеспейді. Өрнектерді пайдалану үлгісі ретінде бір мысал келтірілді.

К.А.Аяпbergenov

### **Theoretical approach of reversible reaction kinetic parameters determination**

Theoretical approach of reversible reaction kinetic parameters calculation was undertaken in the article. The aim of the work is obtaining algorithm making possible to calculate values required. The regularity of change of current concentrations of the reaction reagents was approximated by the quadratic parabola. Time factor was introduced to the calculating system. Because of the equality of the numbers of disappeared (as a result of direct reaction) and appeared (as a result of reverse reaction) molecules of reagents traditional ratio of rate was used. Introduction of the factor of time has given an opportunity to calculate the constant of direct and reverse reactions. This circumstance in described here type is not seen in scientific literature, which is devoted to the problems of chemical kinetics. As a sample the example is given.

Г.Ж.Байсалова<sup>1</sup>, Р.Ш.Еркасов<sup>1</sup>, Ж.К.Урбисинов<sup>2</sup><sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: galya\_72@mail.ru);<sup>2</sup>Казахская академия питания, Алматы**Жирно- и аминокислотный состав *Halimodendron halodendron* Voss.**

Определены amino- и жирнокислотные составы корней казахстанских видов *Haloxylon* с помощью аминокислотного анализатора и газового хроматографа, соответственно. Корни исследуемых видов *Haloxylon* содержат по 18 amino- и 8 жирных кислот; различающихся между собой по их количественному содержанию. Наибольшее содержание amino-, жирных кислот отмечено в корнях *H. aphyllum*. Во всех видах доминируют глутаминовая, аспарагиновая, олеиновая, линолевая, пальмитиновая кислоты.

**Ключевые слова:** *Halimodendron halodendron* Voss, лекарственные растения, аминокислоты, *H. aphyllum*.

В последнее время является актуальным поиск лекарственных средств растительного происхождения, обладающих широким спектром биологического действия, низкой токсичностью, отсутствием побочных эффектов. Растения семейства бобовых (*Leguminosae*) в этом плане представляют большой интерес для изучения, так как содержат богатый комплекс биологически активных веществ и находят широкое применение в народной и традиционной медицине [1–3]. Одним из перспективных растений этого семейства является *Halimodendron halodendron* Voss. (*H. halodendron* Voss.).

*H. halodendron* Voss. — кустарник, 20–200 см высотой, с буровато-коричневой корой, голый или серебристо-опушенный, сильно колючий. Листья сложные, очередные, парноперистосложные, на конце с небольшой колючкой. Цветки светло-фиолетовые, бледно-пурпурные, розовые, длиной 1,5 см в ложных смежных зонтиках. Плод — овальный, вздутый боб до 2,5 см длиной, коричнево-желтый. Растет в степях, песчаных и глинистых пустынях, у родников и в замкнутых понижениях, в долинах рек и на галечниках, в тугаях и на солончаках. Распространен в Средней Азии, Иране, Монголии и Западном Китае [4].

Из результатов литературного обзора известно, что химический состав *H. halodendron* Voss. мало изучен. Авторами [5] указано, что *H. halodendron* Voss. содержит в листьях 0,79 %, в цветках 0,31 % флавоноидов. В плодах чингиля из долины реки Иртыш авторами [6] обнаружено 2,46, а в веточках с листьями 1,94 % дубильных веществ. Из этилацетатного экстракта надземной части *H. halodendron* Voss. выделены фенольные соединения [7].

Целью работы является исследование жирно- и аминокислотного состава различных органов надземной части *H. halodendron* Voss.

Известно, что жирные кислоты входят в состав липидов, которые выполняют в живых организмах ряд важных функций. Они являются основными структурными компонентами клеточных мембран. Играют защитную роль, служат формой, в виде которой запасается и транспортируется энергетическое «топливо». Отмечается связь между нарушением метаболизма липидов и сердечно-сосудистыми заболеваниями.

Вероятно, появление жирных кислот в растительном экстракте связано с гидролизом липидов в растениях. В липидах организма человека наиболее важны из насыщенных кислот пальмитиновая и стеариновая, а из ненасыщенных — олеиновая, линолевая, линоленовая и арахидоновая. Особенно следует подчеркнуть роль полиненасыщенных линолевой и линоленовой кислот как соединений, незаменимых для человека (не синтезируются в организме человека). Эти кислоты содержатся в основном в растительных маслах. Они способствуют снижению содержания в крови холестерина — одного из факторов развития атеросклероза. Незаменимые жирные кислоты являются предшественниками простагландинов — гормонов местного действия (простагландины обладают регуляторными свойствами многих биохимических реакций, участвуют в деятельности нервной системы, сокращении гладких мышц и т.д.). Самой активной из этих кислот является арахидоновая, биологическая активность которой в 10 раз выше линоленовой и линолевой кислот [8].

$\alpha$ -Аминокислоты являются основным элементом строения белков. В состав белков входят около 20 различных аминокислот. Часть аминокислот живой организм синтезирует сам, а часть должен принимать в составе пищи. Эти аминокислоты называются незаменимыми. Для организма человека

незаменимыми аминокислотами являются лизин, треонин, триптофан, метионин, фенилаланин, лейцин, валин и изолейцин.

$\alpha$ -Аминокислоты занимают ключевое положение в азотистом обмене. Многие из них используются в медицинской практике в качестве лекарственных средств, влияющих на тканевый обмен. Так, глутаминовая кислота применяется для лечения заболеваний центральной нервной системы, метионин и гистидин — для лечения и предупреждения заболеваний печени, цистеин — глазных болезней [9].

Листья, плоды, стебли *H. halodendron Voss.* содержат по 8 жирных и 18 аминокислот, различающихся между собой по их количественному содержанию (табл. 1, 2).

Т а б л и ц а 1

**Состав и содержание жирных кислот в надземной части *H. halodendron Voss.*, %**

| Кислота                                                               | Листья | Плоды | Стебли |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------|
| Миристиновая                                                          | 1,02   | 1,10  | 1,09   |
| Пальмитиновая                                                         | 26,21  | 25,79 | 24,00  |
| Стеариновая                                                           | 1,90   | 2,03  | 1,79   |
| Миристолеиновая                                                       | 0,26   | 0,21  | 0,31   |
| Пальмитолеиновая                                                      | 0,50   | 0,38  | 0,48   |
| Олеиновая                                                             | 22,66  | 23,17 | 23,48  |
| Линолевая                                                             | 47,09  | 46,85 | 48,48  |
| Линоленовая                                                           | 0,37   | 0,46  | 0,39   |
| Сумма жирных кислот                                                   | 6,197  | 2,365 | 2,296  |
| Содержание насыщенных жирных кислот от общей суммы жирных кислот, %   | 29,13  | 28,92 | 26,87  |
| Содержание ненасыщенных жирных кислот от общей суммы жирных кислот, % | 70,87  | 71,08 | 73,13  |

Т а б л и ц а 2

**Состав и содержание аминокислот в надземной части *H. halodendron Voss.*, %**

| Аминокислота                                                     | Листья | Плоды | Стебли |
|------------------------------------------------------------------|--------|-------|--------|
| Val*                                                             | 4,45   | 4,43  | 4,47   |
| Ile*                                                             | 3,96   | 3,94  | 3,98   |
| Leu*                                                             | 8,42   | 8,41  | 8,45   |
| Lys*                                                             | 2,91   | 2,89  | 2,95   |
| Met*                                                             | 1,72   | 1,70  | 1,75   |
| Thr*                                                             | 4,09   | 4,06  | 4,10   |
| Trp*                                                             | 1,12   | 1,10  | 1,16   |
| Phe*                                                             | 3,39   | 3,38  | 3,45   |
| Ala                                                              | 6,80   | 6,82  | 6,81   |
| Arg                                                              | 8,48   | 8,49  | 8,46   |
| His                                                              | 2,93   | 2,91  | 2,89   |
| Asp                                                              | 10,96  | 10,97 | 10,90  |
| Gly                                                              | 7,29   | 7,32  | 7,25   |
| Glu                                                              | 17,39  | 17,41 | 17,33  |
| Pro                                                              | 5,55   | 5,58  | 5,55   |
| Ser                                                              | 6,30   | 6,30  | 6,27   |
| Tyr                                                              | 2,70   | 2,71  | 2,70   |
| Cys                                                              | 1,53   | 1,56  | 1,53   |
| Сумма аминокислот                                                | 11,88  | 8,93  | 6,78   |
| Сумма незаменимых аминокислот                                    | 3,57   | 2,67  | 2,06   |
| Содержание незаменимых аминокислот от общей суммы аминокислот, % | 30,06  | 29,92 | 30,32  |
| Общий белок, %                                                   | 12,39  | 9,30  | 7,03   |

Примечание. \* — незаменимые аминокислоты.

Жирные ненасыщенные (олеиновая и линолевая) и насыщенная пальмитиновая кислоты доминируют в составе всех изученных органов растения. Судя по полученным данным, количественный

состав жирных кислот листьев, плодов, стеблей *H. halodendron* Voss. близок. Содержание насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (от общей суммы жирных кислот) между органами надземной части *H. halodendron* Voss. различается только на несколько единиц.

Наибольшее содержание аминокислот отмечено в листьях *H. halodendron* Voss. Во всех изученных органах доминируют глутаминовая, аспарагиновая кислоты. Содержание незаменимых аминокислот приблизительно одинаково для всех приведенных выше органов растения.

Таким образом, изучение жирно-, аминокислотного состава надземной части *H. halodendron* Voss. представляет научный и практический интерес.

#### Экспериментальная часть

Анализ жирных кислот в виде метиловых эфиров проводили на газовом хроматографе «Хром-42» (Чехия), адсорбент — целит 545 на хромосорбе WAW. Газ-носитель гелий, детектор пламенно-ионизационный, скорость газа-носителя 30 мл/мин, температура детектора 188 °С, температура печи 230 °С. Метилирование липидов проводили метилатом натрия при 60–70 °С [10].

Состав связанных аминокислот устанавливали при помощи аминокислотного анализатора марки ААА-881 (Чехия). Гидролиз образцов проводили 5,7 н. HCl в течение 24 ч в запаянных ампулах при температуре [11].

#### References

- 1 Ammar R.B., Bhourri W. Antioxidant and free radical-scavenging properties of three flavonoids isolated from the leaves of *Rhamnus alaternus* L.: a structure-activity relationship study // Food Chem. — 2009. — Vol. 116. — P. 258–264.
- 2 Pier G.P. Flavonoids as antioxidants // J. Nat. Prod. — 2000. — Vol. 63. — P. 1035–1042.
- 3 Wojdylo A., Ozmianski J., Czemerys R. Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs // Food Chem. — 2007. — Vol. 105. — P. 940–949.
- 4 Flora of Kazakhstan. — Vol. 3 / N.V.Pavlov ed. — Almaty: Science, 1960. — P. 71, 72.
- 5 Alukina L.S. Flavonoidcontaining and tanincontaining plants of Kazakhstan. — Almaty, 1997. — P. 28.
- 6 Mikhailova V.P. Tanincontaining plants of Kazakhstan and its acquisition. — Almaty: Science, 1968. — P. 101.
- 7 Wang J., Gao H. et al. Preparative separation of phenolic compounds from *Halimodendron halodendron* by high-speed counter-current chromatography // Molecules. — 2010. — Vol. 15. — P. 5998–6007.
- 8 Tukavkina N.A. Bioorganic chemistry. — M.: Medicine, 1991. — P. 528.
- 9 Seitov Z.S. Biochemistry. — Almaty: Agrouniversity. — P. 42–49.
- 10 Vegetable oils. Fatty acid components' determination methods // SAUS 30418–96. — Minsk, 1997. — P. 6.
- 11 Manual on methodic of foodstuffs' quality and safety analysis / Ed. by I.M.Skurikhin, V.A.Tutelian. — M.: Medicine, 1998. — P. 340.

Г.Ж.Байсалова, Р.Ш.Еркасов, Ж.К.Урбисин

#### *Halimodendron halodendron* Voss.-тың майлы және аминқышқылды құрамы

Газхроматографиялық зерттеу барысында *Halimodendron halodendron* Voss. жер үсті бөлігінің түрлі мүшелерінің (жапырақ, сабақ, жеміс) май қышқылды құрамы анықталып, қанықпаған (олеин және линоль) және қаныққан (пальмитин) қышқылдарының мөлшерінің басым екендігі байқалған. Аминқышқылды анализатор көмегімен жоғарыда келтірілген өсімдік мүшелерінің аминқышқылды сандық және сапалық құрамы талданған. Жапырақтары аминқышқылдарының жалпы мөлшерінің көбірек болуымен ерекшеленеді. Глутамин және аспарагин қышқылдары аминқышқылды құрамның негізгі бөлігін құрайды.

G.Zh.Baisalova, R.Sh.Yerkasov, Zh.K.Urbisynov

#### **Fatty acid and amino acid composition of *Halimodendron halodendron* Voss.**

During the gas chromatographic investigation the fatty acid composition of different organs (leaf, stem, fruit) of aerial part of *Halimodendron halodendron* Voss. was identified, and it was found that unsaturated (oleinic and linolic) and saturated palmic acids are prevail. Qualitative and quantative composition of amino acid of the mentioned plant organs were found out with the help of amino acid analysator. High amount of amino acids in leaves is remarked. Glutamic and aspartic acids make the core part of amino acid composition.

А.Ван-Херк<sup>1</sup>, М.Ж.Буркеев<sup>2</sup>, А.К.Магзумова<sup>2</sup>,  
Г.К.Буркеева<sup>2</sup>, Е.М.Тажбаев<sup>2</sup>, Э.Ж.Жакупбекова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Эйндховенский технологический университет, Нидерланды;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: guls\_b@mail.ru)

## Влияние pH среды на набухание терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом

В статье рассмотрено влияние pH среды на набухание тройных полимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом. Показано, что с увеличением содержания акриламида сорбционная способность исследуемых гелей увеличивается. Сополимеры с наибольшим содержанием акриловой кислоты коллапсируют при значении pH, близком к нейтральному, в силу уменьшения осмотического давления противоионов. Установлено, что водопоглощаемость рассматриваемых тройных полимеров на три порядка превышают сорбционную емкость сополимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой.

**Ключевые слова:** набухание терполимеров, акриламид, сополимеры, сшитые полимерные гидрогели.

На сегодняшний день сшитые полимерные гидрогели нейтральной или ионогенной природы с высоким термодинамическим родством к воде вызывают огромный интерес. Потому как именно в гидрогелях крупномасштабное набухание как явление, типичное для полимеров, проявилось в наибольшей мере и во всем своем многообразии [1].

Очень важной с точки зрения перспективы оказалась способность гидрогелей повышать влагоемкость песков и песчаных почв и тем самым обеспечивать эффективное влагоснабжение растений в условиях дефицита влаги [2, 3].

В этой связи наиболее перспективными с точки зрения простоты получения и контроля поведения являются со- и терполимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) с акриламидом (АА) и акриловой кислотой (АК). НПС является гидрофобным мономером, который можно использовать при получении привитых материалов, гидрогелей и пространственно сшитых полимеров [4].

В литературе практически отсутствуют данные по исследованию влияния температуры, pH среды, добавления соли, поверхностно-активных веществ, линейных полимеров и т.д. на свойства терполимеров на основе ненасыщенных полиэфирных смол. В связи с этим нам представилось интересным исследование влияния pH среды на набухаемость терполимеров НПС–АА–АК с различным исходным массовым составом.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** Терполимеры НПС–АА–АК при исходных массовых соотношениях 15:15:70 мас. %; 15:35:50 мас. %; 15:50:35 мас. %; 15:70:15 мас. %.

**Синтез ненасыщенной полиэфирной смолы.** НПС получена на основе малеиновой кислоты и этиленгликоля при температуре 120–130 °С [5]. Молекулярная масса НПС определена методом светорассеяния на нефелометре 2100 АН фирмы «НАСН».

**Синтез сополимеров.** Тройные сополимеры получены радикальной сополимеризацией в массе в присутствии инициатора [ДАК] = 8 моль/м<sup>3</sup> при температуре 333 К. После окончания полимеризации продукты реакции были промыты водой в течение двух недель, перенесены в чашку Петри и высушены в сушильном шкафу при пониженном давлении до постоянной массы при 313 К.

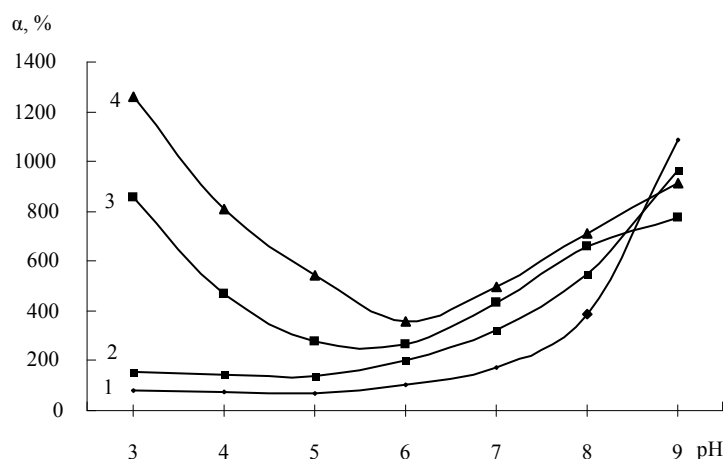
**Определение состава полимеров.** Составы сополимеров определены методом потенциометрического титрования [6].

**Определение равновесной степени набухания гидрогелей.** Равновесную степень набухания гидрогелей в воде, в кислых и щелочных водных растворах измеряли гравиметрически. Исходные значения pH растворов варьировали от 3 до 9. Значения pH задавали буферными растворами [7]. Образцы гидрогеля выдерживали в жидкости до достижения постоянной массы (равновесного набухания). Количество поглощенной жидкости определяли по массе набухшего образца. Степень набухания геля  $\alpha$  рассчитывали как отношение массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии.

## Результаты и их обсуждение

Проведенные нами исследования показали, что полимеры с наибольшим содержанием АК ведут себя как полиэлектролитные гели, полимеры же с максимальным содержанием АА — как полиамфолитные.

На рисунке 1 приведена зависимость набухания гидрогелей на основе НПС–АА–АК от изменения pH среды. Согласно экспериментальным данным, с увеличением массовой доли АА в составе терполимеров их водопоглощающая способность увеличивается. На наш взгляд, это может определяться балансом между упругой энергией полимерных цепей и осмотическим давлением противоионов. Также из рисунка видно, что полимеры с содержанием АК 69,4 мас. % при значениях pH от 3 до 6 и с содержанием АК 52,3 мас. % при pH от 3 до 5 находятся в наиболее сколлапсированном состоянии. С приближением значения pH к щелочной среде наблюдается увеличение объемов поглощаемой жидкости указанными образцами. Максимальные значения набухаемости рассматриваемых тройных полимеров достигаются при значениях pH 8 и 9 соответственно. На наш взгляд, основополагающим фактором, влияющим на набухание данных образцов, является электростатическое отталкивание одноименно заряженных  $\text{COO}^-$  кислотных групп. С возрастанием содержания акриловой кислоты в сополимере увеличивается содержание карбоксильных групп, способных гидролизироваться, образуя максимальное количество  $\text{COO}^-$  ионов, создающих «распирающее» осмотическое давление, т.е. набухание. При меньших значениях pH из-за избытка ионов водорода диссоциация кислотных групп подавлена, чем и можно объяснить наименьшие значения набухания, подщелачивание же раствора ведет к росту степени равновесного набухания.



НПС–АА–АК, мас. %: 1 — 17,4:13,2:69,4; 2 — 16,1:31,6:52,3; 3 — 13,8:54,2:32,0; 4 — 16,8:72,8:10,4

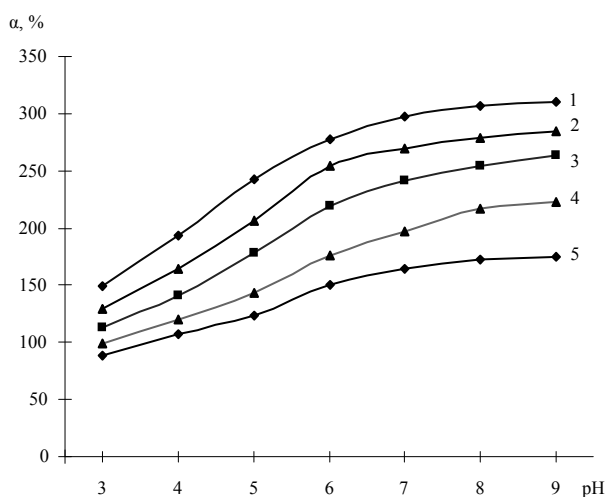
Рисунок 1. Влияние pH среды на набухание гидрогеля на основе терполимера НПС–АА–АК

Сополимеры НПС–АА–АК состава 17,4:13,2:69,4 и 16,1:31,6:52,3 мас. % ведут себя как типичные полиамфолиты, так как максимально увеличивают свои размеры в кислой области, а область pH, соответствующая минимальной сорбционной емкости гидрогеля, смещается в более щелочную сторону. На наш взгляд, минимум на кривой зависимости степени набухания рассматриваемых полимеров от pH можно объяснить как уменьшением осмотического давления противоионов, так и кулоновским притяжением противоположно заряженных звеньев, поскольку роль противоионов в набухании гидрогелей была признана давно [7]. Смещение значения наименьшей набухаемости может быть объяснено частичным гидролизом акриламидных звеньев: как известно, даже небольшая доля гидролизованных акриламидных групп способна оказать существенное влияние на ход процесса [8].

Для тройных полимеров НПС–АА–АК 13,8:54,2:32,0 и 16,8:72,8:10,4 мас. % при значении pH, близком к 6, наблюдается максимальное сжатие образцов, где предположительно число положительно и отрицательно заряженных звеньев достигло эквивалентного соотношения (изоэлектрическая точка). Такого рода контракция гелей ранее наблюдалась в [9].

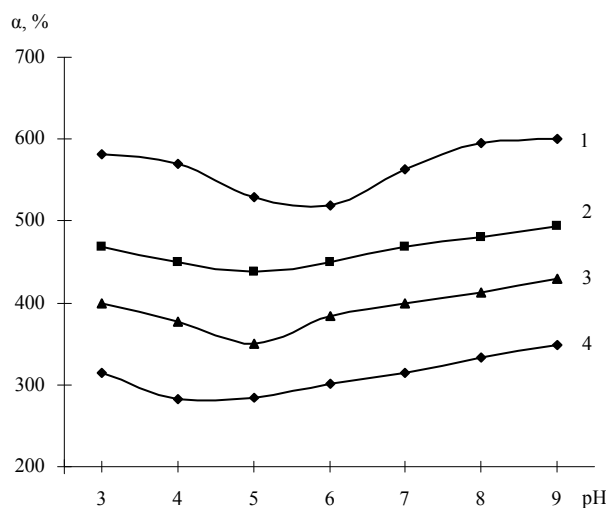
Ранее [10] нами было исследовано влияние pH среды на набухание двойных сополимеров НПС–АА и НПС–АК. Из экспериментальных данных следует, что, по сравнению с сополимерами НПС–АК и НПС–АА, терполимеры обладают большей водопоглощающей способностью.

Так, набухаемость терполимера с содержанием АК 70 мас. % в исходной мономерной смеси почти в три раза превышает водопоглощаемость сополимера НПС–АК с содержанием АК 75 мас. % в исходной мономерной смеси. По-видимому, это обусловлено присутствием АА в составе сополимера, который, гидролизуясь, может давать дополнительные звенья акриловой кислоты. Вследствие этого количество одноименно заряженных карбоксильных групп, порождающих взаимоотталкивание, возрастает, что, на наш взгляд, связано со вкладом ионного компонента (АК).



НПС–АК, мас. %: 1 — 9,8:90,2; 2 — 16,4:83,6;  
3 — 23,8:76,2; 4 — 42,4:57,6; 5 — 58,3:41,7

Рисунок 2. Влияние pH среды на набухание гидрогеля на основе сополимера НПС с АК



НПС–АА, мас. %: 1 — 18,3:81,7; 2 — 28,3:71,7;  
3 — 34,6:65,4; 4 — 58,1:49,9

Рисунок 3. Влияние pH среды на набухание гидрогеля на основе сополимера НПС с АА

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальных возможностях практического использования исследуемых сильнонабухающих терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами в новых технологиях растениеводства, изделиях санитарного назначения, в биомедицине и т.д. Изучение зависимости степени набухания от состава со- и терполимеров позволяет регулировать набухающее поведение гидрогелей более эффективно.

## References

- 1 *Phillippova O.E.* «Responsive» polymeric gels // High molecular compounds. Series C. — 2000. — Vol. 42. — P. 2328–2352.
- 2 *Kazanskiy K.S.* Strongly-swelling polymeric hydrogels are novel liquid-retaining soil additives // Bulletin of agricultural science. — 1988. — № 4. — P. 125.
- 3 *Kazanskiy K.S.* Strongly-swelling polymeric hydrogels for plant cultivation // Bulletin of agricultural science. — 1990. — № 12. — P. 164.
- 4 *Benig V.* Unsaturated polyesters: the structure and properties. Translated from English / Ed. by L.N.Sedova. — M.: Chimia, 1968.
- 5 *Innovational patent № 31799/02 / Burkeev M.Zh., Tazhbayev Y.M. et al.* Method of obtaining unsaturated polyester tar from maleic acid and ethylene glycol. // Publ. 26.12.2008.
- 6 *Dubrovskii S.A., Kazanskiy V.S.* Thermodynamic bases of the use of strongly-swelling hydrogels as water-absorbents. // High molecular compounds. — 1993. — Vol. A.35. — № 10. — P. 1712–1719.
- 7 *Lurie Yu.Yu.* Reference book on analytical chemistry. — M., 1979. — P. 480.
- 8 *Tanaka T.* Collapse of gels and the critical end point // Phys. Rev. Lett. — 1978. — Vol. 40. — № 12. — P. 820–823.
- 9 *Khokhlov A.R., Makhaeva E.E. et al.* // Macromol. Symp. — 1994. — Vol. 87. — № 1. — P. 69–91.

10 *Burkeyev M.Zh., Magzumova A.K. et al.* Investigation of the influence of the pH medium on swelling of hydrogels on the basis of unsaturated polyester resin // *Chemical journal of Kazakhstan*. — 2011. — № 1. — P. 139–145.

А.Ван-Херк, М.Ж.Бүркеев, А.К.Мағзұмова,  
Г.К.Бүркеева, Е.М.Тәжбаев, Э.Ж.Жақыпбекова

### **Қанықпаған полиэфир шайырының акрил қышқылы және акриламидпен терполимерлерінің ісінуіне pH ортаның әсері**

Мақалада қанықпаған полиэфир шайырының акриламид және акрил қышқылымен үштік полимерлерінің ісінуіне pH ортаның әсері қарастырылған. Акриламид үлесінің артуымен зерттелініп отырған гелдердің сорбциялық сыймдылығы артатындығы көрсетілген. Акрил қышқылының мөлшері басым сополимерлер қарсы иондардың осмотық қысымының азаюы салдарынан бейтарап ортаға жақын мәнде коллапсқа ұшырайды. Зерттелген үштік сополимерлердің ылғалсіңіргіштігі қанықпаған полиэфир қышқылының акрил қышқылымен қос полимерлерінен үш есе артық екендігі байқалған.

Alex M. van Herk, M.Zh.Burkeyev, A.K.Magzumova,  
G.K.Burkeyeva, E.M.Tazhbayev, E.Zh.Zhakupbekova

### **Influence of pH on swelling of terpolymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide**

The effect of medium pH on swelling of triple polymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide is considered in this article. It was shown that sorptive property of studied gels increases with the increase of the content of acrylamide. Copolymers with higher content of acrylic acid collapse at pH meaning close to the neutral as osmotic pressure of counter ions decreases. It was established that water absorption ability of considered triple polymers exceeds to three degree the sorption capacity of copolymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid.

А.Ван-Херк<sup>1</sup>, М.Ж.Буркеев<sup>2</sup>, А.К.Магзумова<sup>2</sup>, Г.К.Буркеева<sup>2</sup>,  
Е.М.Тажбаев<sup>2</sup>, Э.Ж.Жакупбекова<sup>2</sup>, А.К.Каретина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Эйндховенский технологический университет, Нидерланды;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: guls\_b@mail.ru)

## Ион-чувствительные терполимеры на основе полимеров ненасыщенной полиэфирной смолы

В работе рассмотрено влияние присутствия низкомолекулярных моно- и бивалентной солей на набухаемость терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриламидом и акриловой кислотой. Результаты проведенных исследований указали на восприимчивость исследуемых гелей к ионам низкомолекулярных солей. При повышении концентрации моновалентной соли набухающая способность гелей снижается, что приводит к сжатию образцов. Установлено, что изменение сорбционной способности рассматриваемых терполимеров и область перехода фаз главным образом зависит от состава сополимеров.

**Ключевые слова:** полиэфирная смола, набухающая способность, терполимеры, терполимеризация, гидрогели, ионы.

Полимеры в настоящее время представляют собой широко распространенный конструкционный материал, нашедший применение практически во всех сферах человеческой деятельности. Быстрое увеличение объемов выпуска пластмасс можно объяснить их преимуществами по сравнению с другими материалами: относительно дешевое сырье, возможность получения материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а также возможность сберечь традиционные материалы — дерево, металлы и т.д. За последние годы создано и внедрено в производство много новых полимерных материалов, и ассортимент их постоянно расширяется. Все новые и новые мономеры вовлекаются в круг полимеризующихся [1, 2].

В литературе достаточно хорошо изучены реакции радикальной сополимеризации двух мономеров, реакции же терполимеризации изучены в меньшей степени. Терполимеризация очень необходима и удобна с практической точки зрения. Причина полезности этой реакции в том, что, добавляя третий сомономер в реакционную смесь, становится возможным получение полимера с модификацией в определенной области, а также изменение физико-химических свойств сополимера. Путем применения различных способов модификации макроцепи возможно улучшение свойств и получение новых полимерных материалов [3].

Связи с этим нам показалось интересным синтезировать тройные сополимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) с акриламидом (АА) и акриловой кислотой (АК) и изучить влияние присутствия низкомолекулярных моно- и бивалентной солей на их сорбционную способность.

Как известно, НПС обладают рядом преимуществ перед другими термореактивными полимерами. Примером тому служит их способность к отверждению при низких температурах (иногда даже при комнатной) без выделения побочных летучих продуктов. Такая способность позволяет производить формование изделий из полиэфирных смол при низких давлениях и температуре. В отвержденном состоянии ненасыщенные полиэфирные смолы также обладают рядом полезных свойств. К ним относятся: хорошие механические свойства, электроизоляционные свойства, высокая стойкость к действию кислот, воды, масел и др. Кроме всего перечисленного, ненасыщенные полиэфирные смолы относятся к дешевым материалам, что делает их победителями в конкуренции с многими пластмассами, керамикой, древесиной, бетоном и другими традиционными конструкционными материалами [4].

### Экспериментальная часть

**Материалы.** Терполимеры НПС–АА–АК при исходных массовых соотношениях 15:15:70 мас. %; 15:35:50 мас.%; 15:50:35 мас.%; 15:70:15 мас.%.

**Синтез ненасыщенной полиэфирной смолы.** НПС получена на основе малеиновой кислоты и этиленгликоля при температуре 120–130 °С [5]. Молекулярная масса НПС определена методом светорассеяния на нефелометре 2100 АН фирмы «НАСН».

**Синтез сополимеров.** Тройные сополимеры получены радикальной сополимеризацией в массе в присутствии инициатора  $[ДАК] = 8 \text{ моль/м}^3$  при температуре 333 К. После окончания полимеризации продукты реакции были промыты водой в течение двух недель, перенесены в чашку Петри и высушены в сушильном шкафу при пониженном давлении до постоянной массы при 313 К.

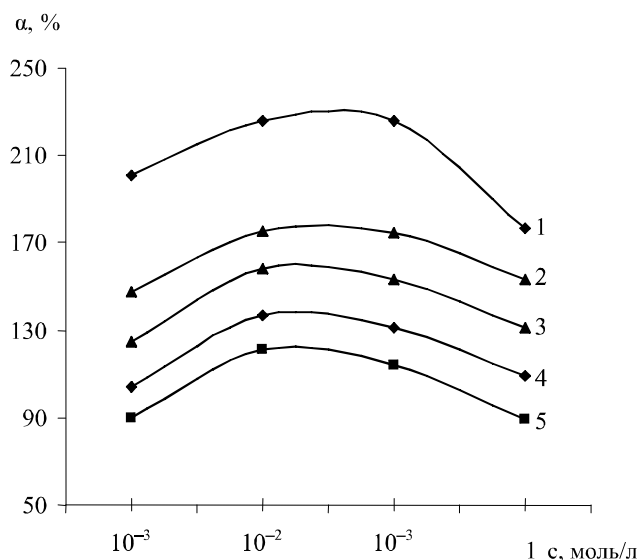
**Определение состава полимеров.** Составы сополимеров определены методом потенциометрического титрования [6].

**Определение равновесной степени набухания гидрогелей.** Определяли при разных значениях концентрации солей гравиметрическим методом. Образцы гидрогеля выдерживали в жидкости до достижения постоянной массы (равновесного набухания). Количество поглощенной жидкости определяли по массе набухшего образца. Степень набухания геля  $\alpha$  рассчитывали как отношение массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии.

### Результаты и их обсуждение

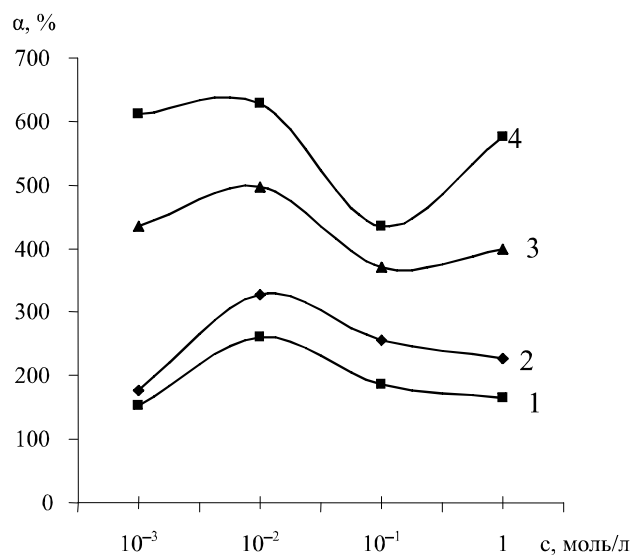
Результаты исследований показали, что присутствие низкомолекулярных солей оказывает значительное влияние на набухание всех исследуемых систем.

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные по набуханию гелей на основе НПС–АК от концентрации NaCl. Видно, что зависимость степени набухания гидрогеля от концентрации соли носит экстремальный характер. Исследуемые сополимеры НПС–АК проявляют полиэлектролитные свойства. Известно [7], что в случае, если гель имеет полиэлектролитную природу, с увеличением концентрации солей он коллапсирует.



НПС–АК, мол. %: 1 — 9,8:90,2; 2 — 14,4:85,4; 3 — 23,8:76,2; 4 — 42,4:57,6; 5 — 58,3:41,7

Рисунок 1. Влияние концентрации NaCl на набухание гелей на основе НПС–АК



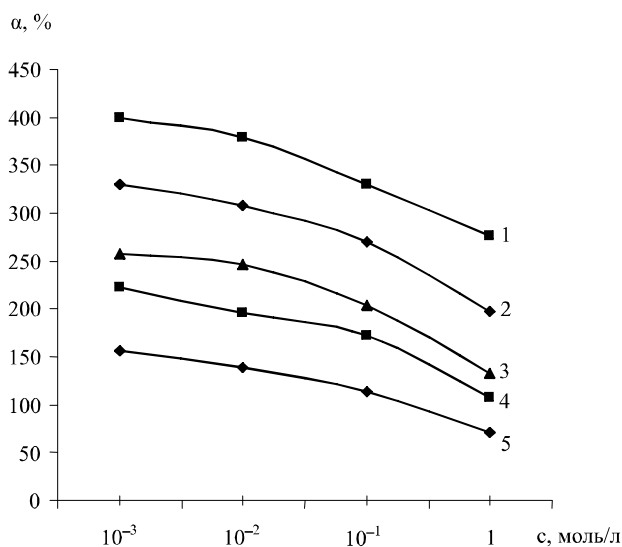
НПС–АА–АК, мол. %: 1 — 17,4:13,2:69,4; 2 — 16,1:31,6:52,3; 3 — 13,8:54,2:32,0; 4 — 16,8:72,8:10,4

Рисунок 2. Влияние моновалентной соли NaCl на набухание гидрогеля на основе терполимера НПС–АА–АК

Поведение сополимера (рис. 1) с мольным соотношением 9,8:90,2 мол. % до определенной концентрации соли ( $10^{-1}$ ) носит полиэлектролитный характер, и полимер находится в набухом состоянии. При повышении концентрации низкомолекулярной соли (НМС) набухающая способность геля снижается, что приводит к сжатию образца. На наш взгляд, это связано с подавлением полиэлектролитного эффекта вследствие экранирования заряженных ионов макроцепи низкомолекулярными ионами соли NaCl. Аналогичное поведение характерно и для других соотношений сополимера, но область, в которой наблюдается объемно-фазовый переход, смещена в сторону более низких концентраций. Это может быть обусловлено уменьшением доли АК в сополимерах, в связи с этим полиэлектролитный характер менее выражен, и подавление электростатического отталкивания одноименно заряженных групп происходит при меньших концентрациях соли.

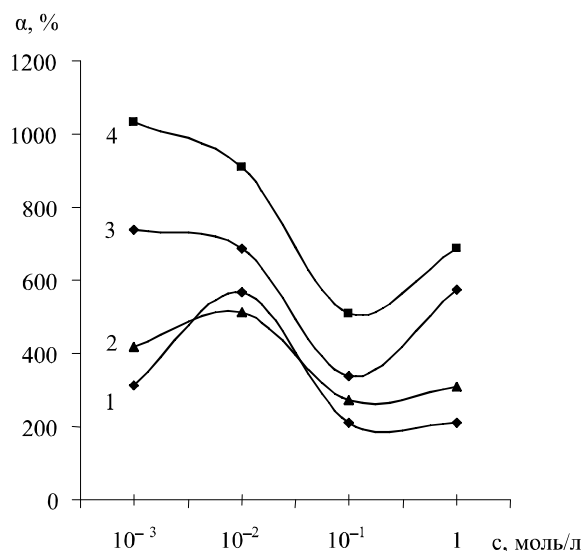
Иной характер кривой зависимости степени набухания от концентрации наблюдается при исследовании терполимеров НПС–АА–АК (рис. 2). Поведение гидрогелей терполимеров НПС–АА–АК в солевом растворе, исходя из экспериментальных данных, нельзя отнести ни к полиэлектролитному, ни к полиамфолитному режимам. При введении во внешний раствор низкомолекулярной соли, в частности, NaCl, размер образца полимерной сетки вначале уменьшается до определенного минимального значения, а затем возрастает. При первоначальном добавлении во внешний раствор низкомолекулярной соли NaCl размеры образцов полимерной сетки увеличиваются до некоторого значения. Вид кривых зависимостей исследуемых систем неоднотипен. Образцы гидрогелей при добавлении соли претерпевают скачкообразное увеличение сорбционной способности. На наш взгляд, амплитуда скачка и область перехода зависят, главным образом, от состава терполимеров. Выраженный максимум на кривых зависимостей прослеживается у образцов с преобладающим числом звеньев АК. Поскольку в данных системах содержится преобладающее число звеньев АК, то при определенной концентрации соли, когда аминные группы оказываются заэкранированными, и при преобладающем содержании карбоксильных групп под действием распирающего давления противоионов происходит резкое набухание геля. Дальнейшее повышение концентрации приводит к контракции всех исследуемых систем. На наш взгляд, такое поведение объясняется тем, что при приближении концентрации соли к содержанию карбоксильных групп в сополимере наблюдается коллапс полимерного геля, наиболее вероятной причиной которого является подавление полиэлектролитного эффекта как результат экранирования заряженных ионов макроцепи низкомолекулярными ионами соли. На следующем этапе, когда большинство эффективных участков цепи, определяющих полиэлектролитное поведение геля, оказываются заэкранированными, поведение геля в растворе вступает в следующую фазу.

Находящаяся внутри геля соль экранирует притяжение разноименно заряженных звеньев  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$  и под действием распирающего осмотического давления противоионов происходит набухание гидрогеля. Также необходимо отметить, что на восприимчивость полимерных гелей к присутствию НМС существенно влияет соотношение мономерных звеньев в терполимерах (рис. 2). На рисунках видно, что с увеличением в сополимерах доли акриламида увеличивается чувствительность гелей к добавкам низкомолекулярной соли. Для полимеров состава 17,4:13,2:69,4 и 16,1:31,6:52,3 мол. % наблюдается монотонное набухание. Из рисунка видно, что образцы состава 13,8:54,2:32 и 16,8:72,8:10,4 мол. % более чувствительны к воздействию раствора соли NaCl и с повышением концентрации раствора соли набухание полимера более выражено.



НПС–АК, мол. %: 1 — 9,8:90,2; 2 — 14,4:85,4; 3 — 23,8:76,2; 4 — 42,4:57,6; 5 — 58,3:41,7

Рисунок 3. Влияние  $\text{CaCl}_2$  на набухание гелей на основе сополимера НПС–АК



НПС–АА–АК, мол. %: 1 — 17,4:13,2:69,4; 2 — 16,1:31,6:52,3; 3 — 13,8:54,2:32,0; 4 — 16,8:72,8:10,4

Рисунок 4. Влияние моновалентной соли  $\text{CaCl}_2$  на набухание гидрогеля на основе терполимера НПС–АА–АК

Несомненный интерес вызывает сравнение влияния бивалентной соли  $\text{CaCl}_2$  на поведение гидрогелей НПС–АК и НПС–АА–АК. Гидрогели сополимеров НПС–АК (рис. 3) с увеличением концентрации соли претерпевают сжатие образцов. Из приведенных выше данных следует, что контракция гелей при добавлении бивалентной соли происходит при гораздо меньшей концентрации, нежели в присутствии моновалентной соли.

На рисунке 4 представлены экспериментальные данные по набуханию сополимера НПС–АА–АК в присутствии бивалентной соли. Характер кривой зависимости набухания исследуемых сополимеров в присутствии  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  однотипен. Необходимо отметить, что уменьшение сорбционной емкости гидрогелей наблюдается при гораздо меньших концентрациях бивалентной соли, и набухание образцов состава 17,4:13,2:69,4 и 16,1:31,6:52,3 мол. % более выражено. Это, может быть, связано с рядом причин [8]. Во-первых, бивалентные ионы сильнее притягиваются к противоположно заряженным группам сетки, чем моновалентные. Во-вторых, бивалентные ионы способны нейтрализовать заряд большого числа противоионов внутри сетки.

Таким образом, изменяя природу сомономеров, можно получать гидрогели, способные набухать или коллапсировать в присутствии низкомолекулярных солей, а варьируя соотношения звеньев сомономеров, можно регулировать интервалы набухания и сжатия полимерных сеток.

### References

- 1 Bagdasarian H.S. The theory of radical polymerization. — M.: AS of USSR, 1966. — 284 p.
- 2 Gladyshev G.P. The polymerization of vinyl monomers. — Almaty: AS of KazSSR, 1964. — 320 p.
- 3 Zilberman E.N., Abramova L.I. et al. The terpolymerization of «special» systems // High molecular compounds. — 1984. — Vol. 26. — № 7. — P. 1365–1368.
- 4 Benig V. Unsaturated polyesters: the structure and properties / Translated from English. Ed. by L.N.Sedova. — M.: Chimia, 1968.
- 5 Innovational patent № 31799/02 / Burkeyev M.Zh., Tazhbayev Y.M. et al. Method of obtaining unsaturated polyester tar from maleic acid and ethylene glycol // Publ. 26.12.2008.
- 6 Lurie Yu.Yu. Reference book on analytical chemistry. — M., 1979. — P. 480.
- 7 Khokhlov A.R., Makhaeva E.E. et al. // Macromol. Symp. — 1994. — Vol. 87. — № 1. — P. 69–91.
- 8 Phillippova O.Y. «Responsive» polymeric gels // High molecular compounds. Series C. — 2000. — Vol. 42. — P. 2328–2352.

А.Ван-Херк, М.Ж.Бүркеев, А.К.Мағзүмова, Г.К.Бүркеева,  
Е.М.Тәжбаев, Э.Ж.Жақыпбекова, А.К.Каретина

### Қанықпаған полиэфир шайырының негізіндегі ион-сезімтал терполимерлер

Мақалада қанықпаған полиэфир шайырының акриламид және акрил қышқылымен үштік полимерлерінің ісінуіне моно- және бивалентті төменгі молекулалық тұздардың әсері қарастырылған. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері зерттелуші гельдердің төменгі молекулалық тұздардың иондарына әсері бар екендігін көрсетті. Моновалентті тұз концентрациясының артуымен гельдердің ісіну қабілеті төмендеп, үлгілердің қысылуына әкелетіндігі байқалған. Зерттелуші үштік полимерлер сорбциялық сыйымдылығы және ауысу фазаларының облысы сополимерлердің құрамына тәуелді екендігі анықталған.

Alex M. van Herk, M.Zh.Burkeyev, A.K.Magzumova, G.K.Burkeyeva,  
E.M.Tazhbayev, E.Zh.Zhakupbekova, A.K.Karetina

### Ion-sensitive terpolymers on the basis of polymers of unsaturated polyester resin

The effect of low-molecular mono- and bivalency salts on swelling of triple polymers on the basis of unsaturated polyester resin with acrylic acid and acrylamide is considered in this article. The results of investigation show that being studied gels have receptivity to ions of low-molecular salts. On increasing of the concentration of monovalency salt swelling capacity of gels mean compression of test specimens. It was established that change of sorption capacity of considered terpolymers and area of conversion of phases principally depend on structure of copolymers.

А.В.Казанцев, Д.А.Кривошлыкова

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: kargu\_chem@ksu.kz)

## Синтез, свойства и некоторые превращения карборанилсодержащих гидриндонов

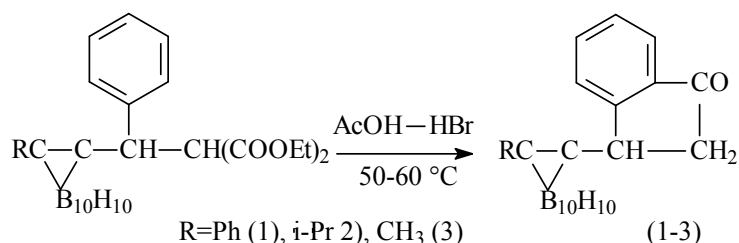
Синтезированы карборанилсодержащие гидриндоны, исследованы их свойства и химические превращения. Установлены специфические особенности химического поведения полученных гидриндонов в реакциях с металлами, гидроксидом лития, металлоорганическими соединениями и вторичными аминами. На основе реакций гидриндонов с первичными аминами, гидросиламином, сернокислым гидразином, глицином и ароматическими альдегидами синтезированы основания Шиффа, оксимы, гидразоны, иминокислоты и бензилиденвые производные, потенциально обладающие биологической активностью.

**Ключевые слова:** карборанилсодержащие гидриндоны, кетоны, специфические особенности, биологическая активность, синтез.

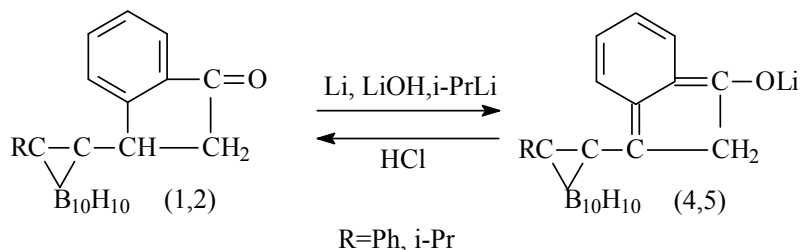
Известно, что кетоны, содержащие  $\alpha$ -атомы водорода, относятся к СН-кислотам средней силы ( $pK_a = 10-20$ ) и при действии кислот и оснований соответственно превращаются в енолы и енолят-анионы. Последние являются типичными амбидентными нуклеофилами, способными реагировать с электрофильными реагентами как по кислородному, так и по углеродному атомам. При алкилировании они дают простые эфиры енолов и  $\alpha$ -алкилкетоны, при ацилировании — сложные эфиры енолов и  $\alpha$ -ацилкетоны, при галогенировании —  $\alpha$ -галогенкетоны.

Кроме того, кетоны проявляют склонность к реакциям конденсации и при действии первичных аминов образуют основания Шиффа, вторичных аминов — енамины.

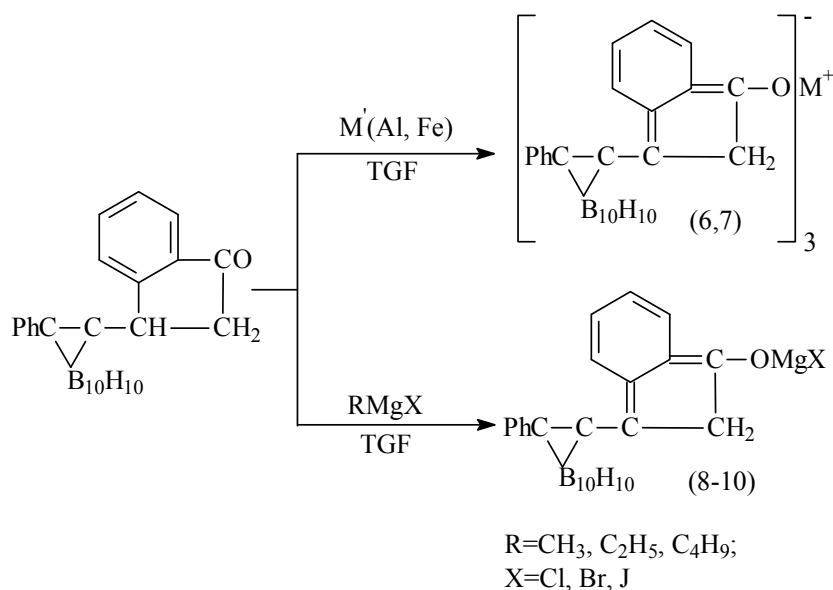
Руководствуясь изложенными выше данными, мы действием смеси уксусной и бромистоводородной кислот на фенил(R-о-карборанил)метилмалоновые эфиры при 50–60 °С синтезировали 3-(R-о-карборанил)гидриндоны (1–3) и в продолжение работ [1–5] исследовали их свойства и превращения:



При этом установили, что карборанилсодержащие гидриндоны (1, 2) при действии металлического лития, LiOH, *i*-PrLi образуют с высокими выходами идентичные по строению и составу резонансно стабилизированные литиевые енолят-анионы (4, 5), которые при обработке разбавленной HCl количественно превращаются в исходные гидриндоны (1, 2):



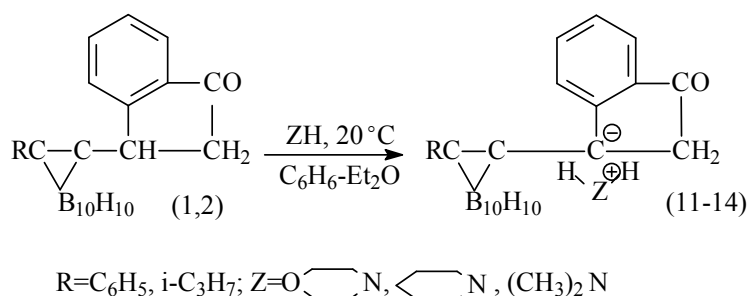
Реакции гидриндона (1) с реактивами Гриньяра, алюминием и железом протекают по аналогичной схеме и приводят к образованию идентичных по строению, но различных по составу резонансно стабилизированных енолят-анионов (6–10):



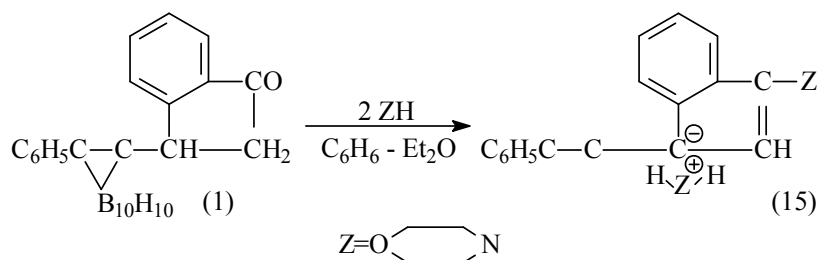
Образование необычных по строению енолят-анионов (6–10) в приведенных выше реакциях связано с высокой кислотностью метиновой группы, связанной с карборановым ядром и бензольным кольцом, её склонностью к депротонированию и образованию резонансно стабилизированных анионов.

Не менее интересными в теоретическом и препаративном отношении представляются реакции гидриндонов (1, 2) с аминами, гидроксиламином, гидразином и глицином, направление которых априори трудно было предсказать. Это обусловлено склонностью карборанового ядра к деструкции при действии оснований, возможностью протекания конкурирующих реакций по метиновой, метиленовой и карбонильной группам, приводящих к аммониевым солям, енаминам, основаниям Шиффа и другим азотсодержащим производным гидриндонов, а также рядом других аспектов.

Исследования показали, что гидриндоны (1, 2) в реакциях с вторичными аминами (диметиламином, морфолином, пиперидином) при соотношении реагентов 1:1 вместо обычно образующихся енаминов дают аммониевые соли (11–14):

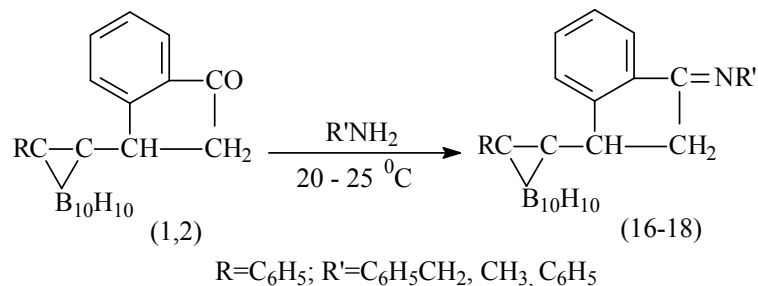


При двукратном избытке амина основным продуктом реакции является аммониевая соль енамина (15):

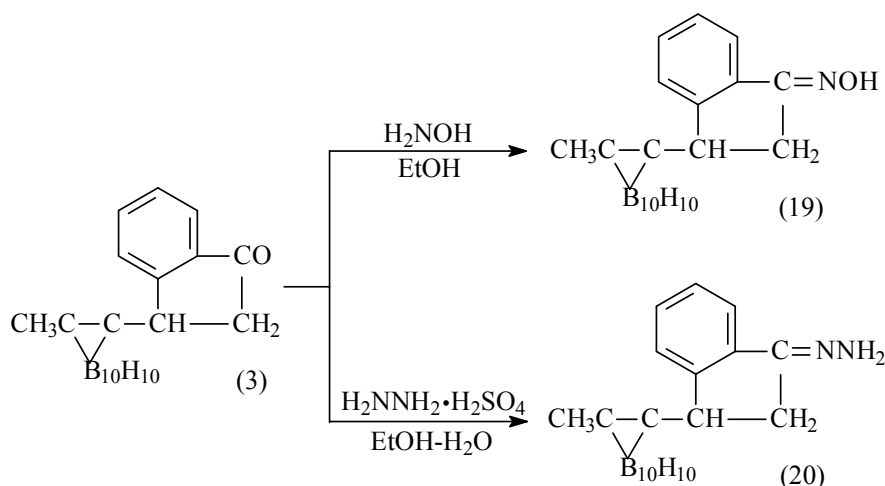


При трехкратном и более избытке амина наблюдается деструкция карборанового ядра и образование дикарбаундекаборатов неуставленного строения.

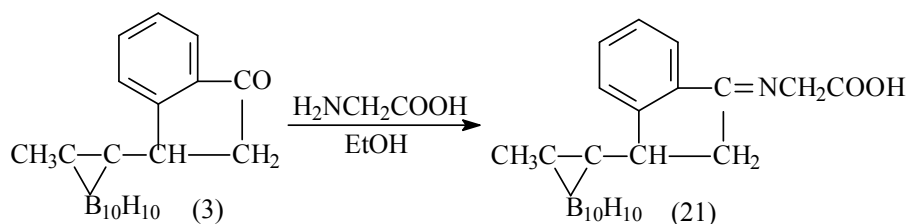
Взаимодействие гидриндонов (1, 2) с бензиламином и анилином в эфирно-бензольной среде и метиламином в водном спирте при 20–25 °С и соотношении реагентов 1:1 протекает региоспецифично и приводит практически к количественному выходу оснований Шиффа (16–18):



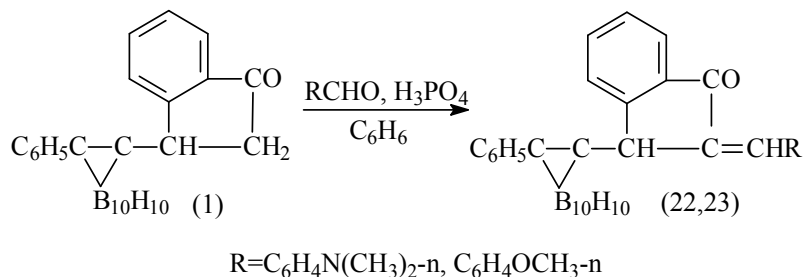
Реакции гидриндона (3) с гидроксиламином и сернокислым гидразином протекают по общепринятым схемам с образованием соответственно оксима (19) и гидразона (20):



Глицин взаимодействует с гидриндоном (3) значительно медленнее и образует искомым азометин (21) с удовлетворительным выходом лишь через несколько часов:



Интересными в препаративном отношении представляются реакции гидриндона (1) с ароматическими альдегидами, которые в присутствии фосфорной кислоты протекают региоспецифично и приводят к бензилиденовым производным гидриндона (22, 23):



Проведенные исследования показали, что карборанилсодержащие гидриндоны существенно отличаются по свойствам от незамещенного гидриндона и могут служить удобными синтонами в целе-

направленном синтезе разнообразных функциональных производных карборанов, обладающих противоопухолевой и другими видами фармакологической активности.

### Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol» и «Sorbfil АФ-А», ИК-спектры снимали на приборе «Specord75IR».

**3-(Фенил-о-карборанил)гидриндон (1).** К 4,68 г (0,01 моль) фенил(фенил-о-карборанил)метилмалонового эфира прибавили 20 мл концентрированной НВг, 50 мл уксусной кислоты и реакционную смесь выдерживали при 50–60 °С и постоянном встряхивании в течение суток. Реакционную массу охладили до 20 °С, выпавшие кристаллы отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе над КОН. Фильтрат обработали раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и проэкстрагировали эфиром. Экстракт высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упарили. Остаток кристаллизовали в гексане. Выделенные продукты объединили. Получили 3,4 г (98 %) гидриндона (1), т. пл. 132–133 °С (из смеси бензол–гексан). Литературные данные [1]: т. пл. 133–144 °С.

Аналогично предыдущему опыту из 4 г фенил(изопропил-о-карборанил)метилмалонового эфира получили 2,5 г 3-(изопропил-о-карборанил)гидриндона (2), т. пл. 157–158 °С. Литературные данные [3]: т. пл. 156–157 °С. Из 4 г фенил(метил-о-карборанил)метилмалонового эфира получили 2,3 г 3-(метил-о-карборанил)гидриндона (3), т. пл. 159–160 °С. Литературные данные [3]: т. пл. 161–162 °С.

#### Действие Li, LiOH и *i*-PrLi на 3-(R-о-карборанил)гидриндоны (1, 2):

а) к тетрагидрофурановому раствору 0,35 г (0,001 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили при комнатной температуре 0,05 г металлического лития и реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат выпарили, остаток закристаллизовали в гексане. Выделенные кристаллы объединили. Получили 0,3 г (90 %) литиевого енолят-аниона (4), т. пл. 320 °С (разл.). Литературные данные [3]: т.пл. 320 °С (разл.);

б) к спиртовому раствору 0,3 г (0,001 моль) 3-(изопропил-о-карборанил)гидриндона (2) прибавили при 20 °С 0,08 г порошкообразного LiOH и реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч. После обычной обработки получили 0,25 г (81 %) енолят-аниона (5), т. пл. 310 °С (разл.);

в) к бензольному раствору 0,3 г (0,001 моль) 3-(изопропил-о-карборанил)гидриндона (2) прибавили при 20 °С 0,0011 моль бензольного раствора изопропиллития и реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч. Растворитель отогнали, остаток закристаллизовали в гексане. Получили с выходом 91 % енолят-анион (5), т. пл. 310 °С (разл.).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3020 (C–H); 2590 (B–H); 1585 (C=C сопряж.).

Найдено, %: B 33,81; Li 2,47.  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{OLi}$ .

Вычислено, %: B 33,54; Li 2,17.

#### Действие металлов и реактивов Гриньяра на 3-(фенил-о-карборанил)гидриндон (1):

а) к тетрагидрофурановому раствору 0,35 г (0,001 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили 0,06 г порошкообразного железа и смесь перемешивали в течение суток. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат выпарили, остаток закристаллизовали в гексане. Выделенные кристаллы объединили. Получили с выходом 81 % енолят-анион (6), т. пл. 270 °С (разл.).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3000 (C–H); 2595 (B–H); 1585 (C=C сопряж.).

Найдено, %: Fe 1,54.  $\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{B}_{30}\text{O}_3\text{Fe}$ .

Вычислено, %: Fe 1,39.

Аналогично предыдущему опыту из 0,35 г гидриндона (1) и 0,04 г порошкообразного алюминия получили с выходом 53 % енолят-анион (7), т. пл. 181–182 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2995 (C–H); 2600 (B–H); 1585 (C=C сопряж.).

Найдено, %: Al 0,78.  $\text{C}_{51}\text{H}_{63}\text{B}_{30}\text{O}_3\text{Al}$ .

Вычислено, %: Al 0,66;

б) к тетрагидрофурановому раствору 0,35 г (0,001 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,0011 моль реактива Гриньяра ( $\text{CH}_3\text{MgI}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ ) и реакционную смесь перемешивали при 20–40 °С в течение 2 ч. Растворитель отогнали, остаток закристаллизовали в гексане. Получили с количественными выходами магниевые енолят-анионы (8–10), т. пл. [(8),  $\text{MgI}$ ] 189–190 °С; [(9),  $\text{MgBr}$ ] 191–192 °С; [(10),  $\text{MgCl}$ ] 194–195 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2595 (C–H); 2600 (B–H); 1580 (C=C сопряж.).

Найдено, %: Mg (8) 5,13; (9) 5,61; (10) 6,03.  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{OMgX}$ .

Вычислено, %: Mg (8) 4,80; (9) 5,30; (10) 5,87.

### Действие вторичных аминов на 3-(фенил-о-карборанил)гидриндон (1):

а) к эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,45 г (0,0051 моль) морфолина. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили 1,95 г (90 %) 3-морфолиний-3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (11), т. пл. 180–181 °С (из смеси ТГФ–гексан).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2585 (В–Н); 2490, 1605 ( $\text{NH}_2^+$ ); 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Найдено, %: В 25,03; N 3,47.  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{NO}_2$ .

Вычислено, %: В 24,72; N 3,21.

Аналогично предыдущему опыту из 1,75 (0,005 моль) гидриндона (1) и 0,45 г (0,0051 моль) пиперидина получили 1,8 г (82 %) 3-пиперидиний-3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (12), т. пл. 174–175 °С (из смеси бензол–гексан).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2590 (В–Н); 2500–2480, 1600 ( $\text{N}^+\text{H}_2$ ); 1712 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Найдено, %: В 25,19; N 3,58.  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{B}_{10}\text{NO}$ .

Вычислено, %: В 24,83; N 3,32.

Из 1,6 г (0,005 моль) 3-(изопропил-о-карборанил)гидриндона (2) и 0,45 г (0,0051 моль) пиперидина получили 1,5 г (75 %) 3-пиперидиний-3-(изопропил-о-карборанил)гидриндона (13), т. пл. 117–118 °С. Литературные данные [5]: т. пл. 118–119 °С;

б) к спиртовому раствору 1,75 г (0,005 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 1 мл (0,0051 моль) 33 %-ного раствора диметиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили с выходом 90 % 3-диметиламмоний-3-(фенил-о-карборанил)гидриндон (14), т. пл. 211–213 °С (из смеси ТГФ–гексан).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2700, 2630, 2490–2380, 1605 ( $\text{N}^+\text{H}_2$ ); 2575 (В–Н); 1705 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Найдено, %: В 27,63; N 3,31.  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{B}_{10}\text{NO}$ .

Вычислено, %: В 27,34; N 3,54;

в) к эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,9 г (0,0011 моль) морфолина и реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили. Осадок закристаллизовали в гексане. Получили 1,8 г (73 %) 1-морфолиний-3-морфолил-1-(фенил-о-карборанил)индена (15), т. пл. 191–192 °С (из смеси ТГФ–гексан).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2670, 2630, 2570, 1580 ( $\text{NH}_2^+$ ); 2600 (В–Н); 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ).

Найдено, %: В 21,67; N 5,37.  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Вычислено, %: В 21,39; N 5,54;

г) к эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) гидриндона (1) прибавили при 20 °С 1,5 г морфолина и реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. После обычной обработки получили производные дикарбаундекабората неуставленного строения.

### Действие первичных аминов на 3-(R-о-карборанил)гидриндоны (1, 2):

а) К эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,55 г (0,0051 моль) бензиламина и реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровали, фильтрат упарили. Кристаллы объединили и перекристаллизовали из смеси ТГФ–гексан. Получили 2 г (94 %) 3-бензилимино-1-(фенил-о-карборанил)индана (16), т. пл. 184–185 °С. Литературные данные [1]: т. пл. 184–185 °С.

Аналогично предыдущему опыту из 1,75 г (0,005 моль) гидриндона (1) и 0,5 г (0,0051 моль) анилина получили 1,7 г (72 %) 3-фенилимино-1-(фенил-о-карборанил)индана (17), т. пл. 104–105 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2590 (В–Н); 1610 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 1560, 1490, 690 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Найдено, %: В 22,61; N 2,75.  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{N}$ .

Вычислено, %: В 22,83; N 2,90;

б) к спиртовому раствору 1,75 г (0,005 моль) гидриндона (1) прибавили при 20 °С 1 мл (0,0051 моль) 25 %-ного раствора метиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили 1,65 г (90 %) 3-метилимино-1-(фенил-о-карборанил)индана (18), т. пл. 186–187 °С. Литературные данные [1]: т. пл. 186–187 °С.

**Оксимирование 3-(метил-о-карборанил)гидриндона (3).** К 0,3 г (0,001 моль) гидриндона (3) в 5 мл этанола прибавили при 20 °С 1 мл пиридина и 0,1 г (0,0014 моль) солянокислого гидроксилamina. Реакционную смесь перемешивали при 30–40 °С в течение 2 ч и упарили. Остаток обработали водой, выпавшие кристаллы отфильтровали. Получили 0,27 г (90 %) оксима (19), т. пл. 101–102 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3380 (О–Н); 3031 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 2590 (В–Н); 1685 ( $\text{C}=\text{N}$ ).

Найдено, %: В 36,01; N 4,48.  $C_{12}H_{20}B_{10}NO$ .

Вычислено, %: В 35,64; N 4,62.

**Действие сернокислого гидразина на 3-(метил-о-карборанил)гидриндон (3).** К спиртовому раствору 0,3 г (0,001 моль) 3-(метил-о-карборанил)гидриндона (3) прибавили при 20 °С 0,16 г (0,0012 моль) гидразинсульфата и затем при встряхивании небольшими порциями разбавленный раствор 0,0015 моль NaOH. Выпавшие кристаллы отфильтровали, фильтрат проэкстрагировали эфиром. Экстракт высушили над  $MgSO_4$  и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Осадки объединили, получили 0,3 г гидразона (20), т. пл. 165–167 °С, выход 93 %.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3410 (N–H); 2500 (B–H); 1680 (C=N).

Найдено, %: В 35,89; N 9,03.  $C_{12}H_{22}B_{10}N_2$ .

Вычислено, %: В 35,76; N 9,27.

**Действие глицина на 3-(метил-о-карборанил)гидриндон (3).** К спиртовому раствору 0,3 г (0,001 моль) 3-(метил-о-карборанил)гидриндона (3) прибавили при 20 °С 0,16 г (0,0011 моль) глицина. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,32 г (70 %) 3-карбоксиметилимино-1-(метил-о-карборанил)индана (21), т. пл. 164–165 °С.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3430 (OH); 3000 (C–H); 2590 (B–H); 1670 (C=N).

Найдено, %: В 32,03; N 3,96.  $C_{14}H_{23}B_{10}NO_2$ .

Вычислено, %: В 31,64; N 4,10.

**Действие альдегидов на 3-(метил-о-карборанил)гидриндон (1).** К эфирно-бензольному раствору 0,35 г (0,001 моль) гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,1 мл  $H_3PO_4$  и затем 0,15 г (0,0011 моль) *n*-диметиламинобензальдегида. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч, обрабатывали водой, затем  $NaHCO_3$  и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили  $MgSO_4$  и упарили. Остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,34 г (71 %) 2-(*n*-диметиламинобензилиден)-3-(фенил-*n*-карборанил)гидриндона (22), т. пл. 130–131 °С (из смеси бензол–гексан).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2900 (C–H); 2580 (B–H); 1685 (C=O); 1560 (C=C).

Найдено, %: В 22,78; N 2,72.  $C_{26}H_{31}B_{10}NO$ .

Вычислено, %: В 22,44; N 2,91.

Аналогично предыдущему опыту из 0,35 г (0,001 моль) гидриндона (1) и 0,13 г (0,0011 моль) анисового альдегида получили 0,33 г (70 %) 2-(*n*-метоксибензилиден)-3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (23), т. пл. 136–138 °С (из смеси бензол–гексан).

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2980 (C–H); 2600 (B–H); 1680 (C=O); 1580 (C=C).

Найдено, %: В 23,41.  $C_{25}H_{28}B_{10}O_2$ .

Вычислено, %: В 23,02.

## References

- 1 Kazantsev A.V., Haas I.E. et al. Synthesis and reactions of 3-(phenyl-o-carboranyl)hydrindones // Journal of Organic Chemistry. — 2004. — Vol. 40. — P. 390–393.
- 2 Kazantsev A.V., Tleutay A.T., Aksartov M.M. Synthesis and transformations of carborane substituted hydrindones // Materials of the international scientific and practical conference dedicated to the 80-th birthday of E.A.Buketov. — Karaganda: KSU publ., 2005. — № 3. — P. 140–146.
- 3 Kazantsev A.V., Sluhay O.L., Gorin E.G. Synthesis and reactions of carborane containing hydrindones and Schiff's bases // Vestnik KarSU. Ser. Chem. — 2008. — № 3(51). — P. 106–113.
- 4 Kazantsev A.V., Sluhay O.L. et al. Synthesis and transformations of 3-(phenyl-o-carboranile) hydrindones // Works of IV International Beremzhanovsk congress in chemistry and chemical technology. — Karaganda, 2008. — P. 14–18.
- 5 Kazantsev A.V., Gorin E.G. et al. Synthesis and transformations of 3-(R-o-carboranile) hydrindones // Chemical Journal of Kazakhstan. — 2010. — № 2. — P. 58–63.

А.В.Казанцев, Д.А.Кривошлыкова

## Карборанилқұрамды гидриндондардың синтезі, қасиеттері және кейбір ауысулары

Карборанилқұрамды гидриндондар синтезделді, олардың қасиеттері және химиялық ауысулары зерттелді. Алынған гидриндондардың металдармен, литий гидроксидімен, металлоорганикалық қосылыс-

тармен реакцияларындағы химиялық сипаттарының ерекшеліктері анықталды. Гидриндондардың біріншілік аминдермен, гидроксилламинмен, күкіртқышқылды гидразинмен, глицинмен және ароматтық альдегидтермен реакцияларының негізінде Шифф негіздері, оксимдер, гидразондар, иминқышқылдары және олардың болжамалы биологиялық белсенділік қасиеті бар және бензилиденді туындылары синтезделді.

A.V.Kazantsev, D.A.Krivoshlikova

### **Synthesis, properties and some transformations of carborane containing hydrindones**

The carborane containing hydrindones are synthesized, their properties and chemical transformations are researched. Specific features and principles of chemical reactions of hydrindones in the researched reactions with metals, lithium hydroxide, metalorganic compounds and secondary amines are established. On the basis of reactions hydrindones with primary amines, hydroxylamin, hydrazine sulfate, a glycol and aromatic aldehydes are synthesized the Schiff's bases and derivatives of benzylidene which potentially possessing biological activity.

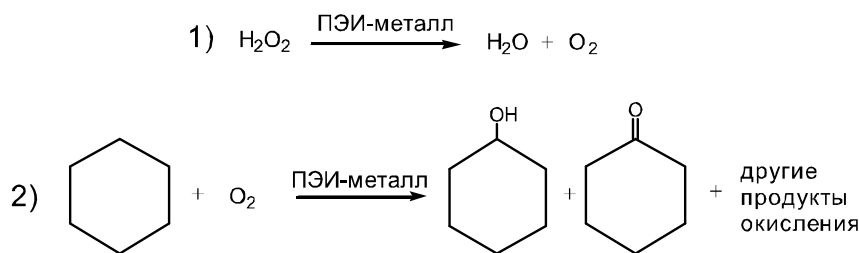
## Окисление циклогексана в присутствии гель-иммобилизованных катализаторов

Изучены полиакриламидные гидрогели, в матрицу которых иммобилизованы комплексы полиэтиленмин-металл ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ). Рассмотрена их каталитическая активность в реакции окисления циклогексана пероксидом водорода. Обсужден механизм окисления циклогексана. Проведены хроматографический и ИК-спектроскопический анализы продуктов реакции. Лучшую каталитическую активность в окислительной конверсии циклогексана в циклогексанон и циклогексанол показали гель-иммобилизованные катализаторы ПЭА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  и ПЭА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$ , более высокую селективность относительно циклогексанона — ПЭА/ПЭИ- $\text{Ni}^{2+}$ .

**Ключевые слова:** комплексы полиэтиленмин-металл, каталитическая активность, гель-иммобилизованные катализаторы.

Реакция окисления циклогексана имеет большое практическое значение из-за значительного спроса на продукты окисления — циклогексанол и циклогексанон. Последние являются важным сырьем для производства адипиновой кислоты и капролактама, составляющих основу полиамидных материалов [1, 2]. В настоящее время одним из основных способов проведения реакции окисления циклогексана является жидкофазный катализ в присутствии стеаратов и нафтенатов металлов с переменной валентностью ( $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  и т.д.) [3]. Однако промышленный процесс имеет ряд недостатков: малая скорость, низкий выход целевых продуктов (суммарная селективность процесса не превышает 80–85 % при конверсии циклогексана 4–15 %), жесткие условия (температура 160–180°C, давление 9–13 атм.). Поэтому большой интерес вызывает поиск эффективных, селективных и экологически чистых катализаторов окисления циклогексана в более мягких условиях.

Пероксид водорода считают идеальным экологически чистым окислителем из-за его высокой окислительной способности и отсутствия токсичных продуктов. Окисление циклогексана пероксидом водорода в присутствии гидрогелевых катализаторов с иммобилизованными комплексами ПЭИ-металл протекает в две стадии:



На первой стадии разлагается пероксид водорода, на второй — происходит окисление циклогексана. Как разложение пероксида водорода, так и реакция окисления циклогексана осуществляется комплексами ПЭА/ПЭИ-металл. Разница между объемами потребленного кислорода в отсутствие и присутствии циклогексана для ПЭА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  подтверждает окисление субстрата пероксидом водорода (рис. 1).

Скорость и селективность процесса определяются не только природой металла, но и строением и молекулярной массой (длиной цепи) полимера. Ранее [4] нами было показано схематичное представление механизма окисления циклогексана с участием ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  комплекса. Согласно схеме в течение процесса каталитического окисления циклогексана ионы переходного металла, координационно связанные с этиленимином, образуют интермедиаты с молекулярным кислородом.

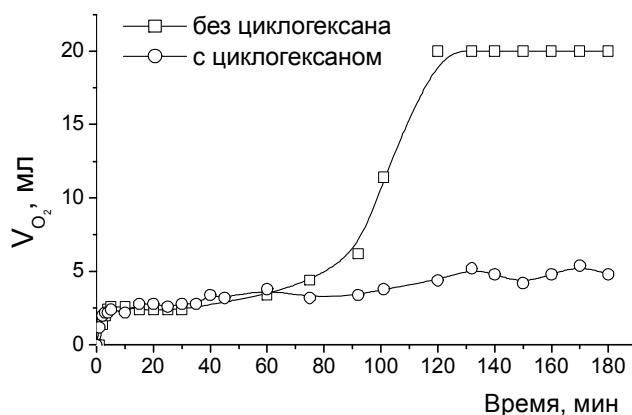


Рисунок 1. Потребление кислорода в ходе реакции окисления циклогексана пероксидом водорода в отсутствие (1) и присутствии (2) катализатора ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$

В результате процесса возможен частичный разрыв связей между атомами азота и металла. Активированный таким образом молекулярный кислород реагирует с субстратом (циклогексаном) с образованием циклогексил гидропероксида (ЦГГП). Авторами [5] сообщалось, что ЦГГП является промежуточным продуктом окисления циклогексана и его формирование является определяющим шагом. Существует два механизма разложения ЦГГП: гетеролитический (ЦГГП → циклогексанон) и гомолитический (ЦГГП → циклогексанол). Кроме того, циклогексанол более активен, чем циклогексан при данных условиях реакции и может быть легко конвертирован в циклогексанон. Поэтому есть два возможных пути для формирования продуктов реакции:



Образование циклогексанона и циклогексанола подтверждено ИК-спектроскопическим методом (рис. 2). Широкий пик с максимумом при  $3450 \text{ см}^{-1}$  принадлежит валентным и деформационным колебаниям ОН-групп циклогексанола. Полосы поглощения при  $2310$  и  $2270 \text{ см}^{-1}$  характерны для  $\text{C}\equiv\text{N}$  групп растворителя — ацетонитрила. Полосы поглощения при  $1700 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  групп. Слабый пик при  $1400 \text{ см}^{-1}$  указывает на СН-группы.

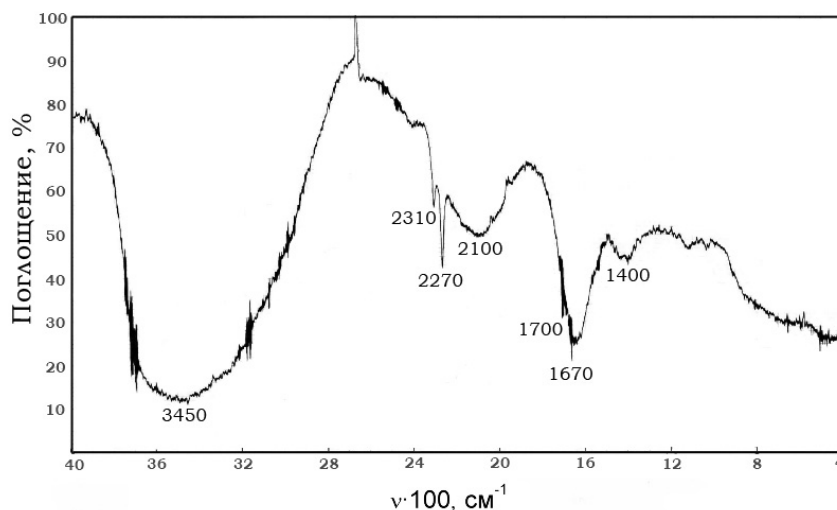


Рисунок 2. ИК-спектр продуктов реакции окисления циклогексана

Продукты реакции окисления циклогексана исследованы газовой хроматографией. Результаты исследований приведены на рисунке 3 и в таблице.

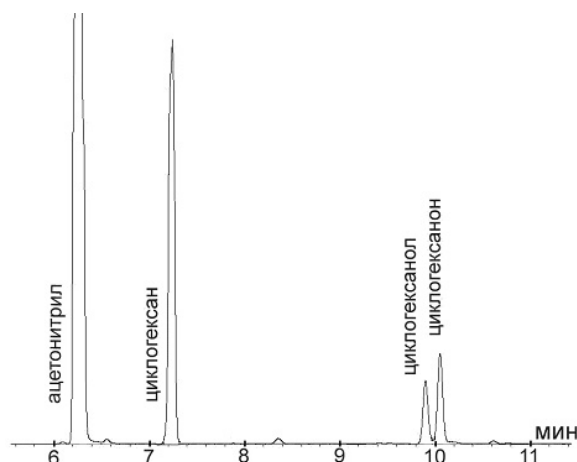


Рисунок 3. Результаты хроматографического анализа продуктов окисления циклогексана, катализированного ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$

Т а б л и ц а

**Результаты хроматографического анализа продуктов окисления циклогексана пероксидом водорода в присутствии гель-иммобилизованных катализаторов**

| Катализатор               | Конверсия, % |      |      |                     | Селективность, % |       | он/ол* |
|---------------------------|--------------|------|------|---------------------|------------------|-------|--------|
|                           | общая        | ЦГОН | ЦГОЛ | неизвестный продукт | ЦГОН             | ЦГОЛ  |        |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$ | 4            | 1,07 | 0,35 | 2,58                | 26,68            | 8,81  | 3      |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$ | 2            | 0,30 | 0,18 | 1,52                | 15,21            | 8,81  | 1,67   |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Mn}^{2+}$ | 0,8          | 0,13 | 0,07 | 0,60                | 15,74            | 8,95  | 1,86   |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Pd}^{2+}$ | 0,7          | 0,12 | 0,07 | 0,51                | 14,22            | 10,02 | 1,71   |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Co}^{2+}$ | 0,5          | 0,07 | 0,04 | 0,39                | 10,48            | 7,08  | 1,75   |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Ni}^{2+}$ | 0,4          | 0,21 | 0    | 0,19                | 52,36            | 0     | —      |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Fe}^{3+}$ | 0,3          | 0,10 | 0,06 | 0,14                | 31,88            | 21,23 | 1,67   |

Примечание. \* Соотношение циклогексанона к циклогексанолу.

Катализаторы показывают в 1,5–3 раза более высокую селективность к кетону, чем к спирту. Поэтому более вероятен путь (2), т.е. для разложения ЦГГП возможны и гетеролитический, и гомолитический механизмы.

Как видно из таблицы, конверсия циклогексана в циклогексанон и циклогексанол изменяется в следующем ряду:  $\text{ПАА/ПЭИ-Cu}^{2+} > \text{ПАА/ПЭИ-Cr}^{3+} \gg \text{ПАА/ПЭИ-Mn}^{2+} > \text{ПАА/ПЭИ-Pd}^{2+} > \text{ПАА/ПЭИ-Co}^{2+} > \text{ПАА/ПЭИ-Ni}^{2+} > \text{ПАА/ПЭИ-Fe}^{3+}$ . Эта последовательность удовлетворительно совпадает со степенью равновесного набухания гидрогелей, которая уменьшается в следующем порядке:  $\text{ПАА/ПЭИ-Mn}^{2+} < \text{ПАА/ПЭИ-Co}^{2+} < \text{ПАА/ПЭИ-Cu}^{2+} < \text{ПАА/ПЭИ-Ni}^{2+} < \text{ПАА/ПЭИ-Cr}^{3+} < \text{ПАА/ПЭИ-Fe}^{3+}$  [4]. Из этих результатов следует, что более сжатое состояние гидрогелевой матрицы наиболее благоприятно для каталитического окисления циклогексана. Вероятно, гидрогели в сжатом состоянии имеют более благоприятное гидрофобное окружение по отношению к циклогексану.

Лучшую каталитическую активность в окислении циклогексана в циклогексанон и циклогексанол показывают катализаторы  $\text{ПАА/ПЭИ-Cu}^{2+}$  и  $\text{ПАА/ПЭИ-Cr}^{3+}$ . Несмотря на низкую степень конверсии, катализатор  $\text{ПАА/ПЭИ-Ni}^{2+}$  показывает более высокую селективность относительно циклогексанона. Для остальных катализаторов конверсия субстрата незначительна.

## References

- 1 Berezin I.V., Denisov E.T., Emanuel N.M. Oxidation of Cyclohexane. — New York: Pergamon, 1968.
- 2 Chandalia S.B. Oxidation of Hydrocarbons. 1st ed. — Bombay: Sevak, 1977.
- 3 Karasevich E.I., Kulykova V.S. et al. Biomimetical oxidation of alkanes with participation of metal complexes // Successes of chemistry. — 1998. — Vol. 67. — № 4. — P. 376–398.

4 Kudaibergenov S.E., Ibraeva Zh.E. et al. Semi-Interpenetrating Hydrogels of Polyelectrolytes, Polymer-Metal Complexes and Polymer-Protected Palladium Nanoparticles // *Macromol. Symp.* — 2008. — № 274. — P. 11–21.

5 Tian P., Liu Zh. et al. Characterization of metal-containing molecular sieves and their catalytic properties in the selective oxidation of cyclohexane // *Catalysis Today.* — 2004. — Vol. 93–95. — P. 735–742.

Б.Х.Мұсабаева

## Гель-иммобилизованный катализатор в реакции циклогексана

Матрицы полиэтиленimina-металл ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) комплексы иммобилизованы в полиакриламид гидрогелях. Их каталитическая активность в реакции окисления циклогексана перекисью водорода исследована. Механизм реакции обсуждается. Хроматографический и ИК-спектроскопический анализ продуктов реакции проведен. Лучшая каталитическая активность в окислении циклогексана до циклогексанона и циклогексанола показала иммобилизованная катализаторная система ПЭИ/ПАА- $\text{Cu}^{2+}$  и ПЭИ/ПАА- $\text{Cr}^{3+}$ , более селективная, чем система ПЭИ/ПАА- $\text{Ni}^{2+}$ .

В.Х.Мусабеева

## Cyclohexane oxidation at presence gel-immobilized catalysts

Poly(acrylamide) hydrogels, within immobilized matrix poly(ethyleneimine)-metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) complexes were investigated. Their catalytic activity in reaction of cyclohexane oxidation by hydrogen peroxide is considered. The cyclohexane oxidation mechanism is discussed. The chromatographic and the IR-spectroscopic analysis of reaction products were carried out. The best catalytic activity in oxidizing conversion of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol showed gel-immobilized catalysts PAA/PEI-  $\text{Cu}^{2+}$  and PAA/PEI-  $\text{Cr}^{3+}$ , higher selectivity than cyclohexanone showed PAA/PEI-  $\text{Ni}^{2+}$ .

G.Zh.Baisalova<sup>1</sup>, R.Sh.Yerkasov<sup>1</sup>, Zh.K.Urbisinov<sup>2</sup><sup>1</sup>Eurasian national university named after L.N.Gumilyev, Astana (E-mail: galya\_72@mail.ru);<sup>2</sup>Kazakh academy of food, Almaty

### Amino- and fatty acid composition of roots of the Haloxylon species from Kazakhstan

Defined amino and fatty acid composition of roots Kazakhstan Haloxylon by amino acid analyzer and gas chromatography, respectively. The roots of the studied species Haloxylon contain 18 and 8 amino fatty acids differ in their quantity. The highest content of the amino acids, fatty acids observed in the roots of *H. aphyllum*. In all kinds dominate glutamic, aspartic, oleic, linoleic, palmitic acid.

**Keywords:** acid composition,  $\alpha$ -amino acids, compound, amino acids, glycerids, organic sulphur.

Only three species of genus Haloxylon are found in Kazakhstan: *H. aphyllum* Bge. (black saxaul), *H. persicum* Bge. (white saxaul) and *H. ammodendron* Bge. (zaisanii saxaul) [1]. The genus Haloxylon is traditionally reported for its toxically and applied externally on scorpion and snake stings. The ash is used for internal ulcers [2, 3]. Mongolian medicine uses the aerial part of *H. ammodendron* Bge. to cure cardiovascular diseases, hypertension and blood diseases [4].

*H. ammodendron* Bge. very few researches were done on its phytochemical content. Alkaloid ammodendrine was found in it [5]. The qualitative and quantitative content of the biological active compounds of aerial part of *H. ammodendron* Bge. were found to be: flavonoids (0.60 %), phenolic acids (1.49 %), carbohydrates (1.56 %), amino-acids (1.18 %) and tannins (3.64 %). In the mineral composition of the ashy residue of the plant material 42 elements were found with strontium, iron, phosphorus and manganese as major constituents [6]. Extracts from the aerial part of *H. ammodendron* Bge. show high antioxidant activity [7]. In the aerial part of *H. persicum* Bge. alkaloids and other nitrogen compounds (anabasine, nicotin, betainchlorid), organic acids (oxalic, citric) are found. These very acids are found in the aerial part of *H. aphyllum* Bge. In addition, fruits of this plant contain vitamin P, hesperidin, and lipochromes (carotin, lutein, neoksatin, violaxanthin) [4].

The aim of this work comprises the investigation of amino- and fatty acid composition of roots of Haloxylon species.

$\alpha$ -Amino acids are the structural units of protein molecules. Totally, there are about 300 amino acids, however, the proteins comprise only 20 of them, named the albuminous or proteinogenic, amino acids. Proteinogenic amino acids are the  $\alpha$ -amino acids with a common structural feature: the presence of carboxylic and amino groups. On the biological value amino acids are divided into replaceable and irreplaceable amino acids. Irreplaceable amino acids are: valine, leucine, methionine, phenyl alanine, threonine, tryptophane, lysine. Threonine plays an essential role in the processes of synthesis of fatty acids, lipids, carbohydrates. Cysteine, cystine and methionine are the sources of organic sulphur in the textures and organs. Lack of tryptophan slows the function of genital glands [8].

Fatty acids are divided into five main groups: saturated and unsaturated, branched-chain, oxy- and cyclic acid. Qualities of fatty acids depend on the length of the chain of carbon atoms in the molecule and the level of saturation. At room temperature unsaturated fatty acids constitute oil liquid. They have a large number of non-polar C–C bonds, C–H chains, which impart a non-polar character of the whole molecule in the presence of a polar group COO. The presence of a long hydrophobic tail of the hydrophilic head attaches peculiar qualities to fatty acids and lipids, which may be simultaneously be both hydrophobic and hygrophilous compounds. Such qualities permit lipids to form a suspension and are ideal components that help to stabilize the membranes of plant cells.

It is a well-known fact that fatty acids are part of the polar and nonpolar lipids, which include svingolipids, glycerids, triacylglycerids. Probably, the appearance of fatty acids in plant extracts are due to hydrolysis of lipids in plants. Glycerids of fatty acids are physiologically active, especially glycerids of some fatty unsaturated acids. These include linoleic, linolenic and arachidonic acids, which are necessary for the vital activity of living organisms (a factor of vitamin F).

These acids are not synthesized in human and animals and are irreplaceable. There is an assumption that linolenic and arachidonic acid can be formed from linoleic acid at a sufficient concentration of the latter in

the contexture. Polyunsaturated acids are part of the structural components of cell membranes (flexible role). Irreplaceable fatty acids are predecessors of prostaglandins — hormones of local action (prostaglandins possess regulatory properties of many biochemical reactions, are involved in the activity of the nervous system, plain muscle contraction, etc.). The most active of these acids is arachidonic acid, the biological activity of which is 10 times higher than those of linolenic and linoleic acids [9].

Roots of *Haloxylon* species being under investigation contain 18 amino- and 8 fatty acids, but differ by qualitative content (table 1, 2).

Table 1

Chemical composition and content of amino acids in roots of *Haloxylon*, %

| Amino-acid                                                                | <i>H. persicum</i> | <i>H. aphyllum</i> | <i>H. ammodendron</i> |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| Val*                                                                      | 4.80               | 4.88               | 4.74                  |
| Ile*                                                                      | 4.29               | 4.33               | 4.21                  |
| Leu*                                                                      | 9.09               | 9.23               | 8.91                  |
| Lys*                                                                      | 3.15               | 3.18               | 3.10                  |
| Met*                                                                      | 1.86               | 1.87               | 1.84                  |
| Thr*                                                                      | 4.41               | 4.47               | 4.32                  |
| Trp*                                                                      | 1.21               | 1.22               | 1.22                  |
| Phe*                                                                      | 3.64               | 3.71               | 3.63                  |
| Ala                                                                       | 6.56               | 6.54               | 6.65                  |
| Arg                                                                       | 8.19               | 8.13               | 8.25                  |
| His                                                                       | 2.83               | 2.79               | 2.82                  |
| Asp                                                                       | 10.58              | 10.50              | 10.68                 |
| Gly                                                                       | 7.05               | 7.00               | 7.09                  |
| Glu                                                                       | 16.79              | 16.67              | 16.92                 |
| Pro                                                                       | 5.38               | 5.34               | 5.40                  |
| Ser                                                                       | 6.08               | 6.04               | 6.13                  |
| Tyr                                                                       | 2.60               | 2.60               | 2.63                  |
| Cys                                                                       | 1.48               | 1.50               | 1.50                  |
| Summation of amino-acids                                                  | 4.311              | 5.658              | 5.320                 |
| Summation of irreplaceable amino- acids                                   | 1.399              | 1.861              | 1.701                 |
| Content of irreplaceable amino-acids from the total sum of amino-acids, % | 32.45              | 32.89              | 31.97                 |
| Total protein, %                                                          | 4.52               | 6.00               | 5.41                  |

\*Irreplaceable amino-acids.

Table 2

Chemical composition and content of fatty acids in roots of *Haloxylon*, %

| Acid                                                                    | <i>H. persicum</i> | <i>H. aphyllum</i> | <i>H. ammodendron</i> |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| Myristinic                                                              | 0.99               | 1.10               | 1.15                  |
| Palmic                                                                  | 31.15              | 25.74              | 21.15                 |
| Stearinic                                                               | 2.06               | 2.06               | 1.77                  |
| Myristoleic                                                             | 0.45               | 0.35               | 0.42                  |
| Palmitoleic                                                             | 0.84               | 0.50               | 0.63                  |
| Oleinic                                                                 | 27.72              | 23.09              | 24.79                 |
| Linolic                                                                 | 36.10              | 46.76              | 49.58                 |
| Linolenic                                                               | 0.68               | 0.40               | 0.52                  |
| Summation of fatty acids                                                | 1.31               | 1.99               | 0.96                  |
| Content of saturated fatty acids from the total sum of fatty acids, %   | 34.20              | 28.90              | 24.06                 |
| Content of unsaturated fatty acids from the total sum of fatty acids, % | 65.80              | 71.10              | 75.94                 |

The lowest amino acid content is in roots of *H. persicum*. In all species glutamic and aspartic acids dominate. The irreplaceable amino acid content of species of *Haloxylon* (from the total summation of amino-acids) is approximately the same.

Fatty acids prevail in *H. aphyllum* roots. Fatty unsaturated (oleinic and linolic) and saturated palmic acids dominate in the content of all investigated species.

Thus, the study of fatty, amino acid composition of the genus *Haloxylon*, *Chenopodiaceae* family is of great scientific and practical interest.

### Experimental

Compound of bound amino-acids was obtained with the help of amino-acid analysator branded AAA-881 (Czech Republic). Hydrolysis of samples was carried out 5,7 n. HCl during 24 h., in soldered ampoules with the temperature of 110 °C [10].

Fatty acids analysis was carried out on gas chromatograph «Chrome 42» (Czech Republic), and adsorbent — celit on chromosorb WAW. Gas vehicle — helium, detector — flamingly-ionization, speed of gas vehicle is 30 ml/min, detector's temperature 188 °C, stove's temperature 230 °C. Lipoid methylation was made by sodium methylate at temperature of 60–70 °C [11].

### References

- 1 Flora of Kazakhstan / Ed. by N.V.Pavlov. — Vol. 3. — Almaty: Science, 1960. — P. 906.
- 2 Chopra R.N., Nayar S.L., Chopra I.C. Glossary of Indian Medicinal Plants. — Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, India, 1956.
- 3 Sastri B.N. The Wealth of India. — Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, 1959.
- 4 Vegetable resources of USSR. — L.: Science, 1984. — 460 p.
- 5 Cross Fire Beilstein Database. Substance identification (Beilstein (2010/01)): Substances: Q01 hit 1, BRN 84619.
- 6 Baisalova G.Zh. Phytochemical investigation of *Haloxylon ammodendron* Bge. // Book of Abstracts of VIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. — Eskisehir, Turkey, 15–17 June 2009. — P. 154.
- 7 Rakhmadieva S.B., Mynbayeva Zh.T., Baisalova G.Zh. Biologically active substances of certain euhalophytes and xerophytes of Kazakhstan // Book of Abstracts of VIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. — Eskisehir, Turkey, 15–17 June 2009. — P. 114.
- 8 Tukavkina N.A. Bioorganic chemistry. — M.: Medicine, 1991. — 528 p.
- 9 Seitov Z.S. Biochemistry. — Almaty: Agrouniversity. — P. 42–49.
- 10 Manual on methodic of foodstuffs' quality and safety analysis / Ed. by I.M.Skurikhin, V.A.Tutelian. — M.: Medicine, 1998. — 340 p.
- 11 Vegetable oils. Fatty acid components' determination methods. SAUS 30418–96. — Minsk: Standards publishing house, 1997. — P. 6.

Г.Ж.Байсалова, Р.Ш.Еркасов, Ж.К.Урбисинов

### Қазақстанда өсетін *Haloxylon* тамырының май және амин қышқылды құрамы

Қазақстандық *Haloxylon* түрлерінің тамырларының амин- және майқышқылды құрамдары, сәйкесінше аминқышқылды талдағыш пен газ хроматограф көмегімен анықталды. Зерттеліп отырған *Haloxylon* түрлерінің тамырларында сандық мөлшерлері бойынша ерекшеленетін 18 амин- және 8 май қышқылдары табылған. Амин- және май қышқылдарының ең көп мөлшері *H. aphyllum* тамырында анықталған. Барлық түрлерде глутамин, аспарагин, олеин, линоль, пальмитин қышқылдары басым мөлшерде кездескен.

Г.Ж.Байсалова, Р.Ш.Еркасов, Ж.К.Урбисинов

### Жирно- и аминокислотный состав корней растений *Haloxylon*, растущих в Казахстане.

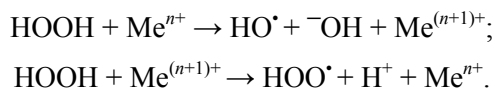
Определены amino- и жирнокислотные составы корней казахстанских видов *Haloxylon* с помощью аминокислотного анализатора и газового хроматографа, соответственно. Корни исследуемых видов *Haloxylon* содержат по 18 amino- и 8 жирных кислот, различающихся между собой по их количественному содержанию. Наибольшее содержание amino-, жирных кислот отмечено в корнях *H. aphyllum*. Во всех видах доминируют глутаминовая, аспарагиновая, олеиновая, линолевая, пальмитиновая кислоты.

## Разложение пероксида водорода гель-иммобилизованными катализаторами

Изучены полиакриламидные гидрогели, в матрицу которых иммобилизованы комплексы полиэтиленмин-металл ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ). Обобщены результаты изучения их каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода. Разложение пероксида водорода происходит в два этапа. На первой стадии реакция протекает в области набухания, затем происходит полная гомогенизация катализатора и сразу возрастает скорость реакции. Гель-иммобилизованные ПМК являются малостабильными катализаторами, максимальная каталитическая активность проявляется при первых двух циклах, после чего резко падает. Степень конверсии пероксида водорода возрастает при повторном использовании гель-иммобилизованных катализаторов.

**Ключевые слова:** полиакриламидные гидрогели, комплексы полиэтиленмин-металл, катализатор, каталитическая активность.

О свойствах гидрогелей на основе полиакриламида и иммобилизованных комплексов полиэтиленмин-металл (набухание в воде, стимулчувствительные свойства) сообщалось ранее [1, 2]. В данной статье излагаются результаты исследования каталитической активности указанных гидрогелей. Удобной модельной реакцией для изучения различных окислительно-восстановительных процессов, в том числе и ферментативных, является жидкофазное разложение пероксида водорода. Разложение пероксида водорода в присутствии ионов переходных металлов протекает в соответствии со схемой Габера-Вейсса [3] по цепному механизму, согласно которому пероксид водорода выступает попеременно как окислитель или восстановитель в реакции с восстановленной и окисленной формами металлов:



Эффект катализа связан с чередованием этих двух реакций — постоянством соотношений валентных форм переходного металла в ходе процесса. В свою очередь, количественные соотношения зависят от активности окисленной и восстановленной форм иона металла в реакции с пероксидом водорода и другими продуктами реакционной среды [3].

Каталитическая активность гидрогелей в реакции разложения пероксида водорода представлена в таблице.

Т а б л и ц а 1

Каталитические свойства гидрогелей

| Катализатор*              | Коэффициент набухания, г/г | Скорость разложения, мл/мин | Скорость разложения на вторые сутки, мл/мин |
|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| 1                         | 2                          | 3                           | 4                                           |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$ | 13,55                      | 1,44                        | 1,68                                        |
| ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$     | —                          | 10,75                       | 0,34                                        |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$ | 17,71                      | 1,93                        | 2,49                                        |
| ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$     | —                          | 2,66                        | 0,96                                        |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Co}^{2+}$ | 12,91                      | 0,56                        | 0,58                                        |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Ni}^{2+}$ | 17,34                      | 0,42                        | 0,64                                        |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Fe}^{3+}$ | 25,07                      | 1,17                        | 2,35                                        |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Mn}^{2+}$ | 11,15                      | 0,26                        | 0,68                                        |
| ПАА/ПЭИ- $\text{Pd}^{2+}$ | 10,98                      | 0,32                        | 0,96                                        |
| ПАА                       | 14,35                      | 0,07                        | 0,16                                        |
| ПЭИ                       | —                          | 0                           | —                                           |

\*Примечание. ПАА — полиакриламид; ПЭИ — полиэтиленмин.

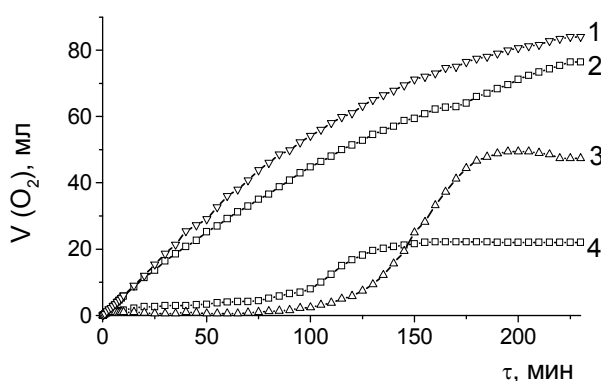
Разложение пероксида водорода гель-иммобилизованными катализаторами (ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$ , ПАА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$ ) происходит в два этапа. На первой стадии процесс соответствует области набухания гидрогеля, а кривая разложения имеет S-образный характер. На второй стадии реакция протекает в гомогенной области и имеет типичную лэнгмюровскую кривую [4, 5]. Характерной особенностью для всех изученных систем является наличие области набухшего гидрогеля и его полной гомогенизации, приводящей к умеренному изменению и резкому увеличению скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это связано с тем, что на первой стадии гель постепенно набухает и активные центры, роль которых играют ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  (ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$ ), становятся доступными для молекул субстрата. На следующей стадии скорость реакции резко возрастает вследствие легкой доступности активных центров для молекул пероксида водорода в объеме полностью набухшего геля.

По всей видимости, снижение скорости выделения кислорода в начальный момент времени для гель-иммобилизованных ПМК, прежде всего, связано с влиянием полимерной матрицы. Как известно из [3], при формировании полимер-металлический комплекс приобретает форму клубка. В процессе синтеза макромолекулярные клубки инкапсулируются в поры гидрогеля. Для достижения каталитически активных центров молекулам субстрата требуется определенное количество времени.

В отличие от гомогенных систем в гидрогеле активные центры находятся как на поверхности, так и внутри полимерной матрицы. В первый момент процесс распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  осуществляется интенсивно на активных центрах, расположенных на поверхности геля, затем реакция замедляется вследствие ограниченной доступности ионов металлов, расположенных внутри сетки и макромолекулярных клубков.

Высокая каталитическая активность проявляется при повторном использовании гомогенизированных катализаторов (через сутки), причем во всех случаях она возрастает в 2–4,5 раза по сравнению с исходным значением (рис. 1). Причиной тому может быть своего рода конформационная и конфигурационная «настройка» активных участков катализатора по отношению к молекулам субстрата.

Одной из наиболее важных характеристик катализаторов является их стабильность. Косвенным доказательством стабильной работы катализатора является возможность использования одной и той же его навески многократно. Гель-иммобилизованные ПМК являются малостабильными катализаторами, максимальная каталитическая активность проявляется при первых двух циклах, после чего резко падает. Например, для катализаторов ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  и ПАА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$  число каталитических циклов (TON) на 1 атом меди и хрома соответственно составляет 612 и 732. Теоретическое количество кислорода, образующееся при полном разложении пероксида водорода, составляет 97,8 мл. Для ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  степень разложения пероксида водорода при первом использовании навески составляет всего 22 %, а при повторном — 86 %, для ПАА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$  первоначальное значение конверсии соответствует 48 %, повторное использование катализатора показывает высокую конверсию пероксида водорода — 90 % (рис. 1).



ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  (2, 4); ПАА/ПЭИ- $\text{Cr}^{3+}$  (1, 3)

Рисунок 1. Изменение скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии свежеприготовленного катализатора (3, 4) и через сутки (1, 2)

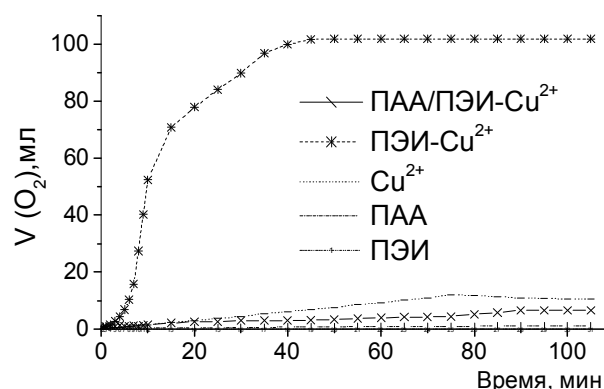


Рисунок 2. Скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  под действием отдельных компонентов и полимерметаллических комплексов

Возможно, на первых двух стадиях происходит разрушение пространственной сетки гидрогеля вследствие окислительной деструкции и высвобождение ПМК в реакционную среду. Дальнейшее уменьшение скорости каталитической реакции является следствием разрушения координационных связей между ионами металлов и полимерными лигандами. На это указывает изменение цвета реакционной среды на третий и последующие циклы [4].

Сравнение каталитической активности отдельных компонентов (ПАА, ПЭИ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и полимер-металлических комплексов (ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$ , ПАА/ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$ ) показывает, что скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  изменяется в следующей последовательности: ПЭИ- $\text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{ПАА/ПЭИ-}\text{Cu}^{2+}$  (рис. 2). ПАА и ПЭИ практически не разлагают  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Гомогенный катализатор ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$  сначала проявляет очень высокую активность, т.е. полное разложение пероксида водорода наступает через 40 мин. Однако через сутки его активность падает почти в 2 раза. Это может быть связано с частичным разрушением полимерметаллического комплекса, приводящим к уменьшению каталитической активности ПЭИ- $\text{Cu}^{2+}$ .

С целью выяснения химической стойкости гидрогель-иммобилизованных катализаторов в среде  $\text{H}_2\text{O}_2$  изучено поведение ПАА в 5–30 %-ных растворах пероксида водорода (рис. 3). Как видно из гистограммы, гидрогелевая сетка полностью разрушается в 20–30 %-ных растворах пероксида водорода через одни сутки, в 10–15 %-ных — через 2–3 суток и сохраняет стабильность в 5 %-ном растворе пероксида водорода в течение 6-ти суток. Гомогенизация гидрогелевой матрицы, по-видимому, связана с разрушением межцепных сшивок, роль которых играет N,N-метиленбисакриламид.

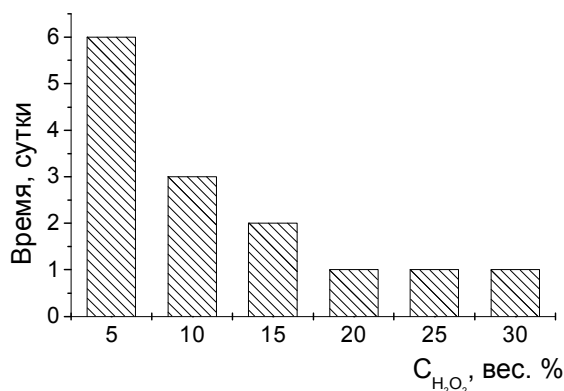
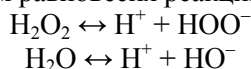


Рисунок 3. Гистограмма влияния концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  на разрушение ПАА

Изучено влияние pH реакционной среды на каталитические свойства гель-иммобилизованных ПМК. Для этих целей использовались стандартные буферные растворы со значениями pH 1,65; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45. Благодаря наличию буферной емкости постоянство pH поддерживалось на протяжении всего каталитического процесса. Результаты полностью коррелируют с зависимостью коэффициента набухания сетки гидрогеля от pH [2]. Во-первых, это обусловлено изменением размеров пор при различном значении pH, что дает возможность регулировать системой по принципу «on and off». В щелочной среде поры матрицы геля раскрываются и доступ субстрата к каталитическим центрам облегчен, в кислой среде каталитическая активность образцов изменяется незначительно. Во-вторых, увеличение скорости разложения пероксида водорода с ростом концентрации гидроксильных ионов может быть объяснено сдвигом равновесия реакции диссоциации пероксида водорода



в сторону ее диссоциации.

Таким образом, в результате экспериментов установлено, что ПМК, иммобилизованные в матрицу полиакриламидного гидрогеля, каталитически разлагают пероксид водорода, что сопровождается гомогенизацией гидрогелевой матрицы.

## References

- 1 Musabaeva B.Kh. Properties of hydrogels consisting of poly(acrylamide) and poly(ethyleneimine)-metal complexes. Communication 1. Water swelling of hydrogels // Vestnik of KarSU. Series Chemistry. — 2009. — № 3(55). — P. 92–96.

- 2 Musabaeva B.Kh. Properties of hydrogels consisting of poly(acrylamide) and poly(ethyleneimine)-metal complexes. Communication 2. Stimuli-sensitive properties of hydrogels // Vestnik of KarSU. Series Chemistry. — 2009. — № 3(55). — P. 97–101.
- 3 Pomogailo A.D. Catalysis by immobilized complexes. — M.: Nauka, 1991. — 448 p.
- 4 Dolya N.A., Musabaeva B.Kh. et al. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating system hydrogel-linear polymer. Communication 2. Hydrogen peroxide decomposition by hydrogel-immobilized complex polyethyleneimine-copper (II) // Amanzholov readings-2007: International scientifically-practical conference papers. — Ust Kamenogorsk, 2007. — P. 98–101.
- 5 Dolya N.A., Yashkarova M.G. et al. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating system hydrogel-linear polymer. Communication 4. Studying of catalytic properties of hydrogel-immobilized complexes of polyethyleneimine-metal in reaction of hydrogen peroxide decomposition // Modern tendencies of development of science in Central Asia. — Abstr. of III International scientific conference. — Almaty, 2007. — P. 160–162.

Б.Х.Мұсабаева

## Гель-иммобилизованные катализаторы для разложения пероксида водорода

Матрицы полиэтиленимин-металл ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) кешені иммобилизованные полиакриламид гидрогельдері зерттелген. Олардың сутек пероксидінің ыдырау реакциясында катализдік белсенділігін зерттеу нәтижелері жалпыланған. Сутек пероксиді екі сатыда ыдырайды. Бірінші сатыда реакция ісіну аймағында өтеді, сонан соң катализатор толық гомогенизируется, реакция жылдамдығы бірден артады. Гель-иммобилизованные ПМК тұрақтылығы төмен катализаторлар болып табылады, максимальды катализдік белсенділік алғашқы екі циклда байқалады, сонан соң күрт төмендейді. Сутек пероксидінің конверсия дәрежесі гель-иммобилизованные катализаторды қайта пайдаланғанда артады.

B.Kh.Musabaeva

## Hydrogen peroxide decomposition by gel-immobilized catalysts

Poly(acrylamide) hydrogels, with immobilized by poly(ethyleneimine)-metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ) complexes matrix were investigated. The studying results of their catalytic activity in decomposition reaction of hydrogen peroxide are generalized. The decomposition process of hydrogen peroxide occurs in two stages. At the first stage reaction proceeds in the field of swelling, then there is a full homogenization of the catalyst and at once speed of reaction increases. Gel-immobilized PMC are less stable catalysts, the maximum catalytic activity is shown at first two cycles then sharply falls. Degree of conversion of hydrogen peroxide increases at a reuse of gel-immobilized catalysts.

Л.К.Салькеева<sup>1</sup>, А.К.Шибаета<sup>1</sup>, М.Т.Нурмаганбетова<sup>1</sup>,  
Г.М.Жумагулова<sup>1</sup>, А.К.Салькеева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: Lsalkeeva@mail.ru);

<sup>2</sup>Карагандинский государственный технический университет

## **Синтез и химическая модификация 2,4-динитрохлорбензола эфирами фосфористой кислоты**

Значительный практический и теоретический интерес представляют исследования, направленные на установление особенностей химической модификации 2,4-динитрохлорбензола эфирами фосфористой кислоты на предмет синтеза важнейших в практическом отношении химических соединений. Для оценки комплексобразующей способности соединения была предпринята попытка синтеза комплексонов меди на его основе, рассмотрен способ получения арилзамещенных алкилфосфоновых кислот, среди которых перспективным является поиск новых биологически активных соединений.

*Ключевые слова:* фосфористая кислота, эфиры, нитросоединения, 2,4-динитрохлорбензол, комплексобразующая способность.

За почти двухвековую историю органической химии создано более десяти миллионов индивидуальных веществ. Синтез новых органических соединений приобретает все более широкий размах, что диктуется, прежде всего, необходимостью решения фундаментальных задач: например, выявление связи химической структуры веществ с их реакционной способностью. Но не в меньшей степени быстрое развитие органической химии обеспечивается практическими потребностями общества. Одной из таких потребностей является наличие арсенала доступных, надежных и эффективных лекарственных препаратов для профилактики и лечения заболеваний человека.

В настоящее время одной из актуальных задач тонкого органического синтеза в Казахстане является создание оригинальных отечественных фармакологически активных веществ. В то же время в республике существует значительный научный и производственный потенциал, способный решить эти проблемы в недалеком будущем.

Большие возможности практического использования привели к бурному развитию химии фосфорорганических соединений (ФОС). С помощью ранее известных и вновь открытых синтетических методов было получено большое количество новых органических производных фосфора, широко изучены вопросы реакционной способности различных классов ФОС, получены интересные результаты в области структуры этих соединений и механизма их реакций. Большой интерес представляют они и с теоретической точки зрения для изучения вопросов сопряжения, бифильных свойств, влияния образования связей с участием *d*-орбиталей на реакционную способность, изучения таутомерии, проявления амбидентности [1].

Интерес к фосфорорганическим соединениям определился их многообразием и уникальным набором свойств, делающих эти вещества ценными объектами теоретических исследований и придающих им большую практическую значимость.

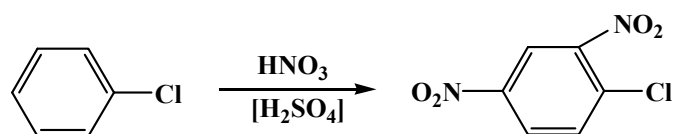
Фосфорсодержащие нитросоединения привлекают внимание исследователей вследствие их потенциальной биологической активности (фунгицидной, инсектицидной), а также как исходные продукты для синтеза веществ с ценными практическими свойствами — фосфоновых аналогов аминокислот, комплексонов, радиопротекторов, стабилизаторов пластмасс и т.д. С другой стороны — изучение химии фосфорсодержащих нитросоединений интересно возможностью выявления взаимного влияния сильных электроноакцепторных групп — фосфорильной и нитрогруппы. Такое сочетание может привести к появлению у соединений новых непредвиденных свойств. Однако изучение химии фосфорсодержащих нитросоединений сдерживается отсутствием универсальных методов синтеза их из доступных продуктов.

Фосфористые кислоты и их производные являются интересными объектами химии фосфорорганических соединений. Внимание к органическим производным фосфористой кислоты объясняется двумя факторами. Во-первых, эти вещества, в отличие от более окисленных форм и от других соединений, содержащих трехвалентный фосфор, просто получают из доступных технических продуктов — треххлористого фосфора и элементарного фосфора. Во-вторых, практически все органические

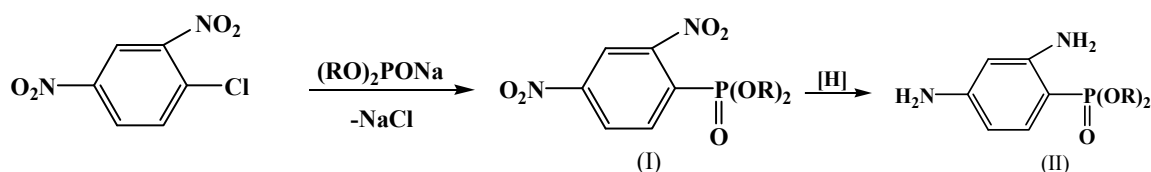
производные фосфористой кислоты обладают высокой и разнообразной реакционной способностью и поэтому широко используются в синтетической практике. В качестве фосфористой кислоты был использован диизопропилфосфит.

Из литературных данных известно, что диалкилфосфиты почти целиком существуют в фосфонатной форме  $(RO)_2P(O)H$ , в которой атом фосфора не обладает неподелённой парой электронов. Поэтому сами диалкилфосфористые кислоты практически нереакционноспособны по сравнению с триалкилфосфитами. Для проведения реакций диалкилфосфиты могут использоваться в присутствии третичных аминов или их легкодоступных натриевых солей. Поскольку последние гораздо более реакционноспособны, чем триалкилфосфиты, они весьма удобны для синтеза фосфонатов, содержащих вторичный алкильный радикал [2].

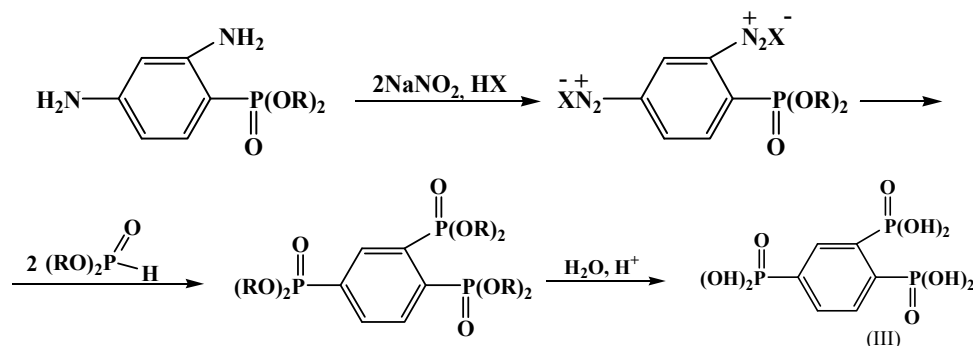
Использование диизопропилфосфита позволяет получать самые разнообразные производные на основе реакций нуклеофильного замещения. В частности, в качестве нуклеофильного агента был интересен 2,4-динитрохлорбензол, полученный из хлорбензола реакцией нитрования по механизму электрофильного замещения, являющийся легкодоступным и реакционноспособным соединением, позволяющим целенаправленно модифицировать молекулу исходного фосфита на предмет синтеза важнейших в практическом отношении химических соединений [3].



С этой целью полученный 2,4-динитрохлорбензол был введен в реакцию через натриевую соль диизопропилфосфита, что существенно влияет на выход продукта. Получение натриевой соли проводили в среде бензола, прикапывая к бензольному слою, в котором содержались навеска мелко нарезанного натрия, диэтилфосфит. Взаимодействие проходило бурно, с выделением водорода. Об окончании реакции судили по полному исчезновению натрия в реакционной среде. Реакция сопровождалась выделением белого осадка — хлорида натрия. Полученный 2,4-динитрофенилдиизопропилфосфонат (I) является ценным реагентом для дальнейших химических модификаций. В данном случае путем восстановления был получен аминфосфонат-диизопропилфосфоно-2,4-аминобензол (II), наличие свободных аминогрупп которого дает способность легко образовывать соли диазония.

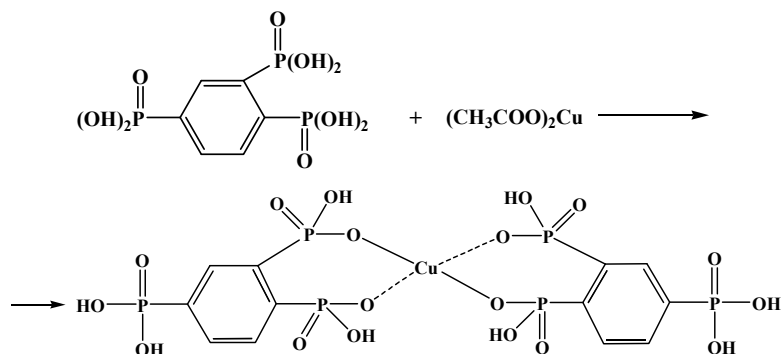


Из литературы известно, что диалкилфосфиты и их соли реагируют с диазосоединениями [4], в связи с этим в реакцию с диазосоединением был введен диизопропилфосфит, с последующим гидролизом и образованием арилзамещенной фосфоновой кислоты (III).



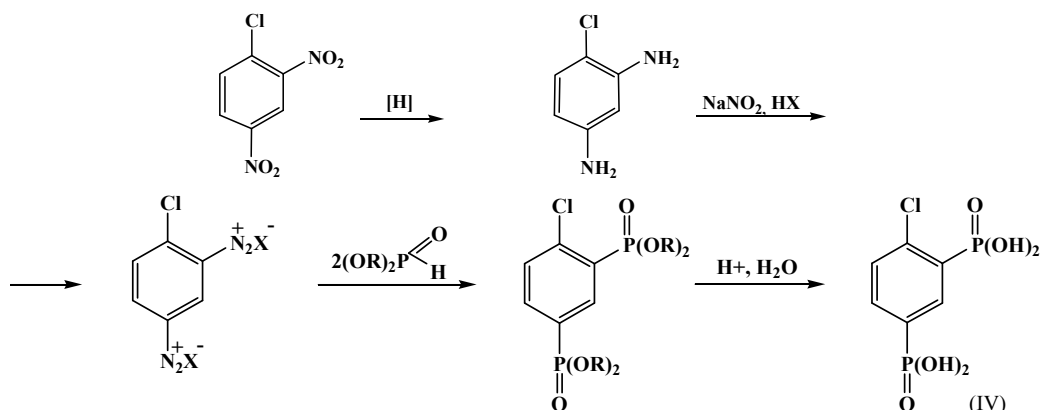
Полученная 1,2,4-арилтрифосфоновая кислота (фенилтрифосфоновая кислота) (III) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде, спирте и других полярных растворителях. Данное соединение ввиду наличия в молекуле трех гидроксильных групп представляет большой интерес как потенциальный комплексообразователь.

Процесс многих областей науки и техники в большой степени связан с развитием химии координационных соединений, в частности, комплексов [5]. Уникальная способность комплексов образовывать сверхпрочные водорастворимые комплексы практически со всеми катионами широко используется в народном хозяйстве. Уже сейчас области применения фосфорсодержащих комплексов весьма разнообразны, а дальнейшее изучение этих перспективных соединений, без сомнения, открывает новые возможности. Для оценки комплексообразующей способности соединения была предпринята попытка синтеза комплексонов меди на его основе, в связи с этим реакцию проводили, нагревая эквимольные количества соединения 1,2,4-арилтрифосфоновой кислоты и ацетата меди в спиртобензольной среде с образованием сине-зелёных кристаллов.



Второй способ получения арилзамещенной алкилфосфоновой кислоты заключается в прямом восстановлении 2,4-динитрохлорбензола до аминопроизводного, которое также ввели в реакцию диазотирования.

Полученную соль диазония ввели в реакцию с диалкилфосфитом с последующим гидролизом и образованием 6-хлорарил-1,3-дифосфоновой кислоты (IV).



Исходя из изложенного выше, можно отметить, что выбранный и синтезированный 2,4-динитрохлорбензол является легкодоступным и реакционноспособным соединением, позволяющим целенаправленно модифицировать молекулу исходного фосфита на предмет синтеза важнейших в практическом отношении химических соединений.

Многообразие и уникальный набор свойств фосфорорганических соединений делают эти вещества ценными объектами теоретических исследований и придают им большую практическую значимость.

## References

- 1 Niphantiev E.E. Chemistry of organophosphorous compounds. — M., 1971. — P. 36–38.
- 2 Purdela D., Vylchanu R. Chemistry of organic compounds of phosphorous / Translated from Romanian. — M., 1972. — P. 42–51.
- 3 Gareyev R.D., Pudovick A.N. The reactions of the derivatives of trivalent phosphorous acids with 1-nitro-1-alkenes // J.Common Chemistry. — 1986. — Vol. 56. — № 2. — P. 241–252.
- 4 Kirbi A., Uorran S. Organic chemistry of phosphorous. — M.: Mir, 1971. — P. 72–76.
- 5 Kabachnick M.I., Medved T.Ya., Dytlova N.M. Organophosphorous complexones // Russian chemical Reviews. — 1974. — Vol. 43. — № 4. — P. 1554–1574.

Л.К.Сәлкеева, А.К.Шибеева, М.Т.Нұрмағанбетова, Г.М.Жұмағұлова, А.К.Сәлкеева

### **2,4-Динитрохлорбензолдың фосфорлы қышқылдар эфирімен синтезі және химиялық модификациясы**

2,4-Динитрохлорбензолдың фосфорлы қышқыл эфирлерімен синтезі мен химиялық модификациясы химиялық қосылыстарды зерттеу бағытында, синтез үшін аса практикалық және теориялық қызығушылық тудырады. Қосылыстың комплекстүзу қасиетін бағалау үшін мыс комплексонаттары негізіндегі синтезі, арилорынбасылған, соның ішінде жаңа биологиялық белсенді қосылыс болып табылатын алкилфосфон қышқылын алу әдістері қарастырылған.

L.K.Salkeeva, A.K.Shibaeva, M.T.Nurmaganbetova, G.M.Zhumagulova, A.K.Salkeeva

### **Synthesis and chemical modification of 2,4-dinitrochlorobenzene with phosphorous acid**

The investigations directed on establishment of peculiarities of chemical modification of 2,4-dinitrochlorobenzene with esters of phosphorous acid for the synthesis of the most important in practice chemical compounds are of considerable practical and theoretical interest. Attempt of the synthesis of copper's complexonates on its base was made for the evaluation of complexing ability of the compound. The method of obtaining aryl-substituted alkyl-phosphonic acids among which the search of novel biologically active compounds is the most perspective was considered.

---

## АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Ayapbergenov, K.A.** — Doctor of chemical science, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Baisalova, G.Zh.** — 2 year PhD Candidate for chemical sciences, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Burkeev, M.Zh.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of Scientific Investigation Institute, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Burkeeva, G.K.** — master student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Herk, Alex van** — Doctor, Professor of Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands.
- Karetina, A.K.** — master student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kazantsev, A.V.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Klivenko, A.N.** — Semey State University named after Shakarim.
- Krivoshlikova, D.A.** — Student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Magzumova, A.K.** — PhD doctorate, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Mamraeva, K.M.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Moldybaev, A.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, LLP «Institute of organic synthesis and chemistry of coal of Republic of Kazakhstan», Karaganda.
- Musabaeva, B.Kh.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of chemistry, Semey State University named after Shakarim.
- Nurmaganbetova, M.T.** — Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Orazzhanova, L.K.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Chemistry chair, Semey State University named after Shakarim.
- Pustolaykina, I.A.** — Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, chair of physical and analytical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Salkeeva, A.K.** — Candidate of Physical Sciences, Karaganda State Technical University.
- Salkeeva, L.K.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shashanova, R.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shibaeva, A.K.** — PhD student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Tazhbayev, E.M.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of chemical department, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Urbisinov, Zh.K.** — Senior scientific collaborator, Doctor of biological sciences, Kazakh academy of food, Almaty.
- Yashkarova, M.G.** — Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of chemistry, Semey State University named after Shakarim.

**Yerkasov, R.Sh.** — Doctor of Chemical Science, Professor, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.

**Zhakupbekova, E.Zh.** — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

**Zhumagulova, G.M.** — Master student, chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.