



КӨБЕЕВ ЕРКІН ҚИНАЯТҰЛЫ

«Қарағанды университетінің хабаршысы –
Вестник Карагандинского университета»
ғылыми журналының бас редакторы

Құрметті әріптестер!

«Қарағанды университетінің хабаршысы» журналы заманауи интеллектуалды кеңістікті қалыптастырып, классикалық академиялық дәстүрлерді сақтауға бейімділік танытып отырған беделді ғылыми басылым болып табылады. Журнал беттерінде қазақстандық ғылым мен білім берудің тарихын бейнелейтін білім салалары мен бағыттарының дамуы үнемі көрініс табады.

Журналдың жетекші ғылыми басылым ретіндегі қалыптасуы Қарағанды мемлекеттік университетімен, оның бүгіні мен болашағымен тығыз байланысты.

Университеттің 40 жылдығы қарсаңында оқытушылар және қызметкерлер ұжымын осы мерейтоймен құттықтай отырып, біздің Отанымыз — Қазақстан Республикасы өркендеуіне қосқан үлесі, жаңа кәсіби жетістіктері мен ғылыми жаңалықтары мол болуына тілектеспін!

Уважаемые коллеги!

Журнал «Вестник Карагандинского университета» является авторитетным научным изданием, призванным сохранять классические академические традиции и формировать современное интеллектуальное пространство. На страницах журнала запечатлено развитие направлений и отраслей знания, отражающее историю казахстанской науки и образования.

Становление журнала как ведущего научного издания неразрывно связано с Карагандинским государственным университетом, его настоящим и будущим.

В год 40-летия университета поздравляю коллектив преподавателей и сотрудников со знаменательной датой и желаю новых профессиональных достижений и научных открытий на благо процветания нашей Родины — Республики Казахстан!



ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 4(64)/2011
Серия ХИМИЯ

Қазан–қараша–желтоқсан
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Октябрь–ноябрь–декабрь
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 И.Д.Рожнова
Редакторы Ж.Т.Нұрмұханова
Техн. редактор В.В.Бутиякин

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

Басуға 28.12.2011 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 9,75 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 697.

Подписано в печать 28.12.2011 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 9,75 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 697.

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

Құттықтау сөздері	6
Қарағанды мемлекеттік университеті: тарихы мен бүгінгі күні.....	10
Химия факультеті: даму және қалыптасу кезеңдері	13

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Әмерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Шауенова Д.</i> Кобальт (II) иондарының құрамында фосфоры бар қосылыстармен әрекеттесу процестерінің термодинамикалық ерекшеліктері	19
<i>Мантель А.И., Иргібаева И.С., Барашков Н.Н.</i> Метилметакрилаттың негізінде сцинтилляциялық полимерлердегі флуоресценцияның қызыл облысқа жылжу максимумының энергияның нұр шашу жолымен тасымалдауы	23
<i>Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Кудайбергенов С.Е.</i> Этилендиаминтетрасірке қышқылы гидрогелі матрицасына иммобилденген акрил-амид және акрил қышқылы негізіндегі гидрогелдердің көлем-фазалық сипаттамаларын анықтау	29
<i>Әмерханова Ш.К.</i> Металл халькогенидтерінің физикалық химиясы және оларды практикалық қолданудың кейбір аспектілері Е.А.Бөкетовтың ғылыми мектебінің жеке бағыты ретінде. Қысқаша шолу.....	34
<i>Әмерханова Ш.К., Уәли А.С., Прназарова Г., Құрбаналиев Н.</i> Полимерлі құрамында күмісі бар қабықшалардың сорбциялық сипаттамалары	40

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Сәлкеева Л.К., Нұрмағанбетова М.Т., Минаева Е.В., Шибаева А.К.</i> Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетіндегі фосфорорганикалық қосылыстар химиясы мектебінің дамуы	45
<i>Омашева А.В., Сугралина Л.М., Сәлкеева Л.К., Әділхан А.Д.</i> Оксиэтилидендифосфон қышқылының этиленгликольмен полиэтерификациясы	50
<i>Кенжетеева С.О., Сәлкеева Л.К., Нұрмағанбетова М.Т., Кенжетеев Р.Р., Сәрсенбаева А.Ш.</i> Фосфонсірке қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттеу	56

СОДЕРЖАНИЕ

Поздравления.....	6
Карагандинский государственный университет: история и современность.....	10
Химический факультет: этапы становления и развития.....	13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Шауенова Д.</i> Термодинамические особенности процессов взаимодействия ионов кобальта (II) с фосфорсодержащими соединениями.....	19
<i>Мантель А.И., Иргібаева И.С., Барашков Н.Н.</i> Сдвиг максимума флуоресценции в красную область путем излучательного переноса энергии в сцинтилляционных полимерах на основе метилметакрилата	23
<i>Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Кудайбергенов С.Е.</i> Определение объемно-фазовых характеристик гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты с иммобилизованной в матрицу гидрогеля этилендиаминтетрауксусной кислотой	29
<i>Амерханова Ш.К.</i> Физикохимия халькогенидов металлов и некоторые аспекты их практического применения как отдельное направление научной школы академика Е.А.Букетова. Краткий обзор.....	34
<i>Амерханова Ш.К., Уали А.С., Прназарова Г., Курбаналиев Н.</i> Сорбционные характеристики полимерных серебросодержащих пленок	40

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Салькеева Л.К., Нурмағанбетова М.Т., Минаева Е.В., Шибаева А.К.</i> Развитие школы химии фосфорорганических соединений в КарГУ им. академика Е.А.Букетова	45
<i>Омашева А.В., Сугралина Л.М., Салькеева Л.К., Адилхан А.Д.</i> Полиэтерификация оксиэтилидендифосфоновой кислоты с этиленгликолем.....	50
<i>Кенжетеева С.О., Салькеева Л.К., Нурмағанбетова М.Т., Кенжетеев Р.Р., Сәрсенбаева А.Ш.</i> Исследование комплексообразующих свойств фосфонукусусной кислоты.....	56

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Й Жао Ли, Шын Тай Си, Ма Фэн-Юнь, Жан Шао Лю, Ян Лун Ху, Татеева А.Б., Власова Л.М.</i> Майда дисперленген темірқұрамды катализаторлардың қатысында көмірді тікелей сұйылту.....	60
<i>Дилнур Талифу, Ма Фэн-Юнь, Юан Ксю, Татеева А.Б., Байкенова Г.Г.</i> Біріншілік жанған/қолданған газдан шыққан жылуды утильдеу құралын жобалау	64
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР.....	69
2011 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында» жарияланған мақалалардың көрсеткіші. «Химия» сериясы	71

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Yizhao Li, Xintai Su, Fengyun Ma, Jianchao Liu, Yanglong Hou, Tateeva A.B., Vlasova L.M.</i> Direct liquefaction of coal with oil-soluble iron-based catalysts	60
<i>Dilnur Talifu, Fengyun Ma, Yuan Xue, Tateeva A.B., Baikenova G.G.</i> The heat recovery equipment design of the primary furnace/exhaust gas: coil heat exchanger	64
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	69
Указатель статей, опубликованных в «Вестнике Карагандинского университета» в 2011 году. Серия «Химия»	71



Академик национальной академии наук РК доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РК

Мулдахметов Зейнулла Мулдахметович

В 1972 году в г. Караганде состоялось открытие второго по величине в Республике Казахстан государственного университета. Центральный Комитет Компартии Казахстана поручил руководство этим университетом признанному ученому, талантливому организатору науки и образования, общественному деятелю, писателю, драматургу, д.т.н., профессору, академику АН КазССР Е.А.Букетову.

Под его мудрым руководством была заложена основа будущего университетского студенческого городка, открыт факультет повышения квалификации директоров общеобразовательных средних школ, увеличилось количество факультетов, кафедр, специальностей, повысился качественный уровень профессорско-преподавательского состава, возросло число студентов. Большой размах получила научно-исследовательская деятельность университета, установилась тесная взаимосвязь с ведущими учебными заведениями бывшего Советского Союза.

Немало было сделано и другими ректорами, в разное время возглавлявшими университет, по строительству учебных корпусов физического и биологического факультетов, Дворца студентов, музея первого ректора университета академика Е.А.Букетова, по организации первой в Казахстане и второй в СССР кафедры квантовой химии, лаборатории физико-химических исследований, общежитий и др.

Уместно отметить, что в свое время по ходатайству близких друзей и соратников Е.А.Букетова, при непосредственной поддержке руководства университета на территории главного корпуса ему был воздвигнут долгожданный памятник.

Вижу, что сегодня университет, возглавляемый д.ю.н., профессором Е.К.Кубеевым, успешно реализует намеченную Президентом РК Н.А.Назарбаевым стратегию модернизации, качественного совершенствования и международной интеграции современного образования. Университет определен базовым вузом по внедрению специализированной аккредитации, стал одним из ведущих вузов Казахстана, принятым в Великую Хартию Университетов. В КарГУ внедрен международный стандарт образования ИСО.

Немало сегодня делается руководством вуза по дальнейшему укреплению материально-технической базы, улучшению качества преподавания, а также благосостояния профессорско-преподавательского состава и быта студентов университета.

Приятно осознавать, что в университете сохраняется преемственность поколений и нынешний руководитель университета профессор Е.К.Кубеев с глубоким уважением хранит и продолжает наследие старшего поколения.

В связи с предстоящим 40-летним юбилеем Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова желаю всему коллективу и студенчеству осознавать значимость университета, носящего имя академика Е.А.Букетова, и своими делами соответствовать ему.



«Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі басқарма төрағасы ғылым және техника саласындағы Қазақстан Республикасының Мемлекеттік сыйлығының лауреаты, ҚР ҰҒА академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор, 1978 ж. түлегі

Әдекенов Серғазы Мыңжасарұлы

Құрметті Еркін Қинаятұлы!

«Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингінің ғалымдары мен мамандары Сізді, жоғары білікті профессорлық-оқытушылар құрамын және барлық Қарағанды мемлекеттік университетінің ұжымын 40 жылдық

мерейтойымен шын жүректен құттықтайды.

Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті еліміздің бұрыннан келе жатқан, ал бүгінгі күні қарқынды дамып келе жатқан ірі университеттерінің бірі болып табылады. Қазіргі қоғамның дамуы, экономикалық гүлденуі, өмір сапасы, ұлттық қауіпсіздігі білім беру саласының жағдайымен, ғылымның өрістеуімен, ғылыми зерттеулердің нәтижелерін тәжірибе жүзінде пайдалану тиімділігімен айқындалады. Қазіргі кезде 14 факультетте 20 мыңнан астам студент білім алуда, сондай-ақ қоғамның қажеттіліктеріне сәйкес бакалавриаттан кейін түлектер білім алуды магистратурада және докторантурада жалғастыра алады.

Аталған университеттен білім нәрін алған бірқатар түлектер бүгінде ғылыми дәреже мен атаққа ие.

«Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі және Қарағанды фармацевтикалық кешенінде Қарағанды мемлекеттік университетімен біріккен қолданбалы және іргелі зерттеулер аясында бірқатар ғылыми жобалар жүзеге асырылып, үлкен жетістіктерге жетуде. Сондай-ақ Қарағанды мемлекеттік университеті түлектерінің көптен бір бөлігі «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі және Қарағанды фармацевтикалық кешенінде білікті маман ретінде қызмет атқаруда. Өндірістік цехтар мен зертханаларда жылына 100 аса Қарағанды мемлекеттік университетінің студенттері, магистранттары және докторанттары оқу-өндірістік және дипломдық тәжірибелерді сәтті өтуде.

Қарағанды мемлекеттік университетінің еліміздің мемлекеттік жоғары оқу орындарының арасынан бірінші болып халықаралық аккредиттеуден өтіп, Еуропалық менеджментті дамыту қорының сертификатын алғандығы — университетте берілетін білім сапасын халықаралық деңгейде мойындаудың дәлелі.

Бүгінгі академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің 40 жылдық мерей тойы күні Сізге және Сіздің ұжымыңызға зор денсаулық, іс-қызметтеріңіздің жемісті болуын және егеменді еліміздің игілігі үшін жасап жатқан еңбектеріңізге мол табыстар тілеймін!



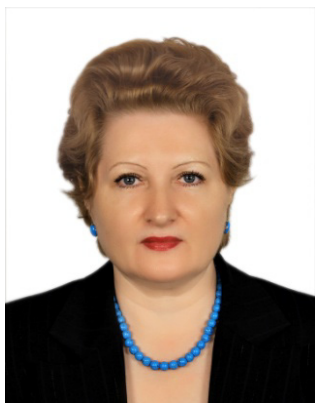
Управляющий директор ТОО «J Consulting», кандидат химических наук, выпускник 1992 г.

Букетов Гайса Камзабаевич

Передаю свои искренние и сердечные поздравления коллективу Карагандинского государственного университета имени Е.А.Букетова. В наше время основой конкурентоспособности экономики любой страны становится человеческий капитал. Поэтому КарГУ можно признать своеобразным предприятием, где формируется наше национальное богатство. Отрадно сознавать, что несмотря на пережитые трудности, университет не потерял репутации одного из сильнейших вузов республики. Его

выпускники, благодаря полученным в КарГУ знаниям, умениям и навыкам, достигают успехов не только в Казахстане, становясь активными участниками в развитии его экономического потенциала,

но и далеко за его пределами. В год 40-летия желаю профессорско-преподавательскому коллективу, студентам и выпускникам Карагандинского государственного университета имени Е.А.Букетова благополучия, большого счастья в жизни и творческих успехов в труде.



Г.н.с. лаборатории «Физико-химические методы исследования и электрокатализа» ТОО «ИОСУ РК» д.х.н., профессор, выпускница 1981 г.

Иванова Нина Михайловна

Воспоминания о студенческой поре в период 1976–81 гг. и 10 годах начала трудовой деятельности полностью связаны со зданием по ул. Ленина, 5, в котором размещался химический факультет КарГУ. Мы любили наш химфак, наших преподавателей во главе с деканом — требовательной и мудрой Рашидой Газизовной Омаровой. Наше желание учиться и узнавать всё самое новое в области химии сильно укрепилось, когда на 1-м курсе мы внимали практически художественным повествованиям академика Е.А.Букетова (в ту пору ректора КарГУ) на лекциях по «Введению в специальность». Сегодня с особой благодарностью вспоминаем наших преподавателей по неорганической химии А.А.Кожакону, А.В.Емелину; по физической химии — И.В.Егорову, А.С.Масалимову, Н.И.Валиханову; по органической химии — А.В.Казанцева, А.М.Газалиева; по аналитической химии — В.А.Минаеву; по ВМС — М.Л.Ли; по химической технологии — М.М.Аксартова; по коллоидной химии и экологии — В.П.Волкову. Это наши Учителя, открывшие нам двери в профессиональный мир химии. СПАСИБО!

Выбором на 3-м курсе не совсем понятной, но от того и более притягательной дисциплины «Квантовая химия» определилась моя научная и жизненная судьба. Руководителем курсовой, затем дипломной работы, а также и дальнейших научных исследований, вплоть до защиты кандидатской диссертации (1992 г.), был д.х.н., профессор Борис Филиппович Минаев. Как физик, выпускник и аспирант Томского госуниверситета, он имел мощную теоретическую подготовку по квантовой механике и щедро делился своими знаниями со студентами химфака. Было очень трудно вникать и разбираться в длинных выводах формул, например, для диагональных и недиагональных членов матрицы конфигурационного взаимодействия для одно- и двукратно возбуждённых электронных конфигураций молекул в синглетных или триплетных состояниях. Но было и чрезвычайно интересно! Квантово-химические расчёты выполняли в то время на больших ЭВМ типа ЕС-1020 или ЕС-1022, задания для которых сначала выбивали на перфокартах, потом появились дисплеи, затем персональные компьютеры. И это был прогресс, осуществляемый в компьютерной технике буквально на наших глазах, следом шло развитие и программного обеспечения.

Расцвету квантово-химических исследований на кафедре физической химии в 80-е годы способствовал приход в КарГУ в качестве ректора академика З.М.Мулдахметова — одного из основателей этого направления исследований в Казахстане. В 1982 г. на базе КарГУ была организована Всесоюзная школа-конференция по квантовой химии, в работе которой приняли участие многие известные учёные СССР. А в 1985 г. была открыта кафедра квантовой химии — в то время вторая кафедра подобного профиля в вузах СССР. На кафедре квантовой химии активно проводились исследования по двум направлениям: изучение эффектов спин-орбитального взаимодействия в молекулярной спектроскопии и химической кинетике (Б.Ф.Минаев) и разработка информационно-топологической теории аппроксимирующего функционала плотности и её вычислительных алгоритмов (С.А.Безносюк). По количеству публикаций (а они были и в дальнем зарубежье) наша кафедра неоднократно занимала первое место по университету. На кафедре часто устраивались семинары в присутствии ректора университета, на которых обсуждались полученные результаты исследований всех её сотрудников. Несомненно, тесное творческое сотрудничество с талантливыми, а сегодня и известными в мире учёными способствовало росту и их учеников: докторами наук стали И.С.Иргибаета, Г.И.Кобзев, А.Е.Букетова, в их числе и я. В настоящее время квантово-химические исследования на химфаке КарГУ успешно продолжают профессор А.С.Масалимов и его ученики.



Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университетінің жаратылыстану факультеті химия кафедрасының меңгерушісі химия ғылымдарының докторы, 1985 ж. түлегі

Матаев Мұхаметқали Мұсағалиұлы

Құрметті Еркін Қинаятұлы!

Қазақстан Республикасының жоғары оқу орындарының ішінде өзіндік орыны бар, ғылым мен білімнің орталығы академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің түлегі ретінде университет ұжымын 40 жылдығымен шын жүректен құттықтаймын. Осы жылдар арасында университет халықаралық деңгейде танымал жоғары оқу орындары қатарына қосылды, Болон процесінің талаптарына сәйкесті университетте жаңа білім беру бағдарламалары жасалып, жоғары деңгейде игеріліп, халықаралық аккредиттеу орталығымен жоғары деңгейде бағалануы, соның ішінде өзімнің біліммен сусындаған химия факультеті жетістіктерін ерекше атап өтуге болады, факультет алғашқылардың бірі болып кредиттік оқыту жүйесін енгізді. Осы жетістіктерге жетуге химия факультетінің іргетасын қалауда өзіндік орындары бар ұстаздарды атағым келеді, олар: химия ғылымдарының докторлары, академиктер Е.А.Бөкетов, З.М.Молдахметов, профессорлар О.Ш.Құрманалиев, М.Ш.Шарипов, М.И.Бакеев, Г.В.Макаров, Б.Ф.Минаев, А.Д.Кагарлицкий, М.И.Жәмбеков, химия ғылымдарының кандидаттары, доценттер Р.Г.Омарова, Е.К.Ғафуров, Б.З.Нұрғалиев, С.Н.Новик, И.В.Егорова, М.Б.Сыздықбаева және тағы басқалар, қазір сол ғылыми дәстүрді құрметпен олардың әріптестері химия ғылымдарының докторлары, профессорлар А.С.Масалимов, А.В.Казанцев, Қ.А.Аяпбергенов, К.Т.Рүстембеков, факультет түлектері химия ғылымдарының докторлары, профессорлар М.И.Байкенов, Л.Қ.Сәлкеева, М.Ж.Бүркеев, Е.М.Тажбаев, С.Н.Никольский, Е.С.Мұстафин, менің курстастарым университеттің ғылым және халықаралық байланыстар жөніндегі проректоры Х.Б.Омаров, техникалық және бейорганикалық химия кафедрасының меңгерушісі Н.Мерхатұлы және тағы басқалар игілікті жалғастыруда.

Қазір химия факультеті оқу процесін іргелі және қолданбалы зерттеулермен ұштастырған, өзіндік ғылыми дәстүрі қалыптасқан және заманауи талаптарына сәйкесті ірі ғылым және білім ордасы.

Өз ойымды тұжырымдай келе, Орталық Қазақстанның бірінші университеті, жоғары оқу орындарының арасындағы қара шаңырағы академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің ұжымына болашаққа сеніммен қарап, ғылым мен білімдегі инновациялық технологиялардың орталығына айналуына табыс тілеймін.

Профессор Синьцзянского университета

Ма Фэн-Юнь

Глубокоуважаемый Еркин Кинаятович!

Пользуясь случаем, поздравляю профессорско-преподавательский состав, студентов, аспирантов и выпускников со знаменательной датой — 40-летним юбилеем Карагандинского государственного университета имени академика Е.А.Букетова!

Сорок лет — плодотворное время, сорок лет — необыкновенная история! За прошедшие годы Ваш университет подготовил много квалифицированных специалистов, добился значительных достижений в области обучения и науки и внёс огромный вклад в развитие и прогресс Вашей страны. От всей души желаю Вашему университету больших успехов и блестящего будущего!

Қарағанды мемлекеттік университеті: тарихы мен бүгінгі күні

Карагандинский государственный университет: история и современность



История и современность КарГУ им. Е.А.Букетова отражают этапы становления системы образования в Республике Казахстан, основные вехи развития высшей школы, сформированной в соответствии с принципами преемственности академических традиций, открытости современным инновациям и эффективности внедрения результатов научных исследований.

Фундаментом для организации Карагандинского государственного университета стал Педагогический институт, созданный в 1938 г. как Учительский. Это был единственный вуз в регионе, готовивший педагогические кадры, в которых остро нуждалась в то время молодая республика.

Основой Учительского института стали

5 кафедр (марксизма-ленинизма, языка и литературы, истории, педагогики и психологии, физ. воспитания), осуществлявших подготовку студентов по специальностям «история» и «филология» на казахском и русском языках. В числе направленных в институт специалистов были выпускники Ленинградского института им. Герцена и Казахского педагогического института им. Абая.

Тяжелым испытанием для коллектива института, как и для всего советского народа, явилась Великая Отечественная война. Большая группа преподавателей и студентов была призвана на фронт, многие ушли добровольно. В первые дни на защиту Родины ушли директор института Р.Иманкулов, преподаватели А.Аймагамбетов, П.Г.Лаптев, А.Наршев, И.А.Колыванов и другие. Многие ушедшие на фронт пали смертью храбрых в боях за Родину.

Однако несмотря на суровое военное время, Учительский институт продолжал работать и развиваться. Вуз стал подлинной кузницей учительских кадров, и в послевоенные годы в институте были подготовлены более 1000 учителей, большая часть которых — представители казахской молодежи. В начале 50-х годов перед народным образованием республики ставились новые задачи, связанные с введением всеобщего семилетнего и среднего образования. Решение поставленных задач предопределило реорганизацию Карагандинского учительского института в Педагогический.

4 августа 1952 г. ректором учебного заведения был назначен доцент С.Б.Баймурзин, бессменно руководивший коллективом в течение 20 лет. В 1952 г. в институте функционировали факультеты: физико-математический, историко-филологический, естествознания, с казахским и русским отделениями.

О динамике развития института свидетельствуют данные об увеличении приема студентов и расширении структуры вуза: если в 1952 г. были приняты на первый курс 200 человек, то в 1971 г. — 625. К началу 70-х годов Карагандинский педагогический институт стал вузом первой категории, состоящим из 22 кафедр, 6 факультетов, на которых обучались 5 440 студентов. Преподавательским составом и руководством вуза была создана необходимая академическая и материально-техническая база для организации университета. 1 марта 1972 г., в соответствии с постановлением Совета Министров КазССР, на базе Карагандинского педагогического института был сформирован Карагандинский государственный университет. Ректором университета был назначен доктор технических наук, профессор, член-корреспондент АН КазССР, лауреат Государственной премии СССР Евней Арстанович Букетов.

С открытием университета началась новая страница в истории вуза. Перед профессорско-преподавательским составом встали задачи по совершенствованию форм учебно-методической, научной и воспитательной работы, по повышению качества подготовки специалистов.



плекс учебных и вспомогательных учреждений, учебным и научным оборудованием.

Показателем развития вуза стало создание еще 14 кафедр и увеличение преподавательского состава. Так, в 1980 г. численность преподавательского коллектива возросла до 502 человек, в числе которых 5 профессоров, докторов наук и 138 доцентов, кандидатов наук.

В 80-х годах университет развивается под руководством академика АН КазССР, доктора технических наук, профессора З.М.Мулдахметова (1980–1988) и доктора биологических наук, профессора А.Б.Бигалиева (1988–1991). 80-е годы в истории вуза стали определяющим этапом в преддверии становления университета как ведущего учебного заведения суверенного государства Республики Казахстан. В апреле 1991 г. университет возглавил профессор Ж.С.Акылбаев, проявивший себя как крупный ученый и организатор.

16 августа 1991 г. Постановлением Кабинета Министров Казахской ССР Карагандинскому государственному университету было присвоено имя его первого ректора — академика Е.А.Букетова.



(МАРУ). В апреле 1997 г. за достигнутые успехи в подготовке специалистов КарГУ принят коллективным членом в Международную академию наук высшей школы. В июле 1997 г. университет

Необходимым условием для реализации поставленных задач стал кадровый потенциал вуза. К началу учебного года в университете на 7 факультетах работали 280 преподавателей, из них 4 доктора наук, 82 кандидата наук. Страницы истории вуза в 70-е годы неразрывно связаны с именем первого ректора КарГУ академика АН КазССР, доктора технических наук Евнея Арстановича Букетова. Под руководством Е.А.Букетова в университете был сформирован прочный академический фундамент для развития учебно-методического и научно-исследовательского направлений деятельности. В эти годы закладывается и создается современная материальная база университета, включающая разветвленный комплекс специализированных лабораторий, оснащенных



В 90-е годы расширяется структура вуза. Так, в 1994 г. на базе отделения иностранных языков филологического факультета был открыт факультет иностранных языков. В январе 1995 г. был создан факультет повышения квалификации преподавателей. В 1996 г. в результате присоединения к КарГУ Педагогического института было образовано еще 4 факультета: педагогический, социальный, профессионально-художественный, физической культуры и спорта.

Свидетельством активного развития вуза становится расширение международных связей. В мае 1996 г. КарГУ стал членом Международной ассоциации руководителей университетов

утвержден в качестве действительного члена Евразийской ассоциации университетов. В августе 2002 г. КарГУ становится членом Международной ассоциации университетов, действующей под патронажем ЮНЕСКО.

В 2004 г. КарГУ возглавил доктор юридических наук, профессор Еркин Кинятович Кубеев. Под его руководством осуществляется многосторонняя деятельность по формированию и укреплению статуса вуза как классического университета, внедряющего современные технологии обучения в соответствии с критериями национальной образовательной модели и высокими международными стандартами качества. Подтверждением тому стала международная аккредитация экономического факультета, получившего статус первого в Казахстане факультета, аккредитованного по международным стандартам. Показателем результативности внедрения инновационных технологий, высокого качества обучения стало вхождение университета в Великую Хартию Университетов в мае 2005 г., введение системы менеджмента качества ISO 9001:2000 и кредитной технологии обучения, прохождение государственной аттестации специальностей в 2008 г. В 2010 г. КарГУ успешно прошел институциональную аккредитацию образовательных специальностей. В сентябре 2011 г. осуществлен аудит программ «Химия/Бакалавр/Магистр», «Физика/Бакалавр» и «Экономика/Бакалавр» в рамках международной аккредитации.

Статус Карагандинского государственного университета имени академика Е.А.Букетова как старейшего и крупнейшего вуза нашей страны подтвержден темпами и объемом реализации образовательных программ, осуществляемых по 76 направлениям бакалавриата, 43 программам магистратуры и 4 образовательным программам докторантуры. В 2011 г. состоялся первый выпуск докторов PhD по направлениям: «Нанотехнологии и нелинейная физика», «Фармацевтическая химия», «Экономика и инновационное развитие», «Лингвистическая типология и контактология».

КарГУ — это современный образовательный комплекс, вошедший в первую пятерку многопрофильных университетов Генерального рейтинга вузов Казахстана, в мировой рейтинг лучших университетов GS Word Universities Rankings (601+), в тройку лучших вузов Казахстана мирового рейтинга Webomatrix. Он по праву является ведущим вузом Республики Казахстан, образовательным и научным центром, сохраняющим классические академические традиции и активно внедряющим современные образовательные инновации.

Химия факультеті: даму және қалыптасу кезеңдері

Химический факультет: этапы становления и развития

История открытия химического факультета неразрывно связана с организацией на базе Педагогического института Карагандинского государственного университета. Как и весь университет, химический факультет 1 марта 2012 г. встречает свой юбилей.

В 70-е годы Карагандинский регион стал одним из ведущих промышленных центров в Казахстане. В Караганде действовали крупные предприятия, где требовались специалисты-химики, не хватало учителей химии в средних школах Караганды и области. Для подготовки специалистов-химиков в 1972 г. было принято решение на базе кафедры химии естественного факультета Карагандинского государственного педагогического института открыть химический факультет.

Первым деканом факультета была назначена кандидат химических наук, доцент Р.Г.Омарова. Рашида Газизовна более 20 лет возглавляла кафедру химии. Она была ведущим специалистом-химиком, профессиональным руководителем, обладала неповторимой способностью разглядеть в молодом специалисте талант педагога и ученого; в ней сочетались такие качества, как требовательность и справедливость, жизнерадостность и необыкновенное трудолюбие.



Декан Р.Г.Омарова с коллегами принимает на химическом факультете первого директора ХМИ АН КазССР чл.-корр. АН КазССР, д.х.н., профессора И.Н.Азербайева

Первыми руководителями кафедр были известные ученые и педагоги — доценты Еркен Камалитденович Гафуров и Акбет Аманбаевна Кожаква.

Нельзя переоценить роль в становлении, определении и развитии научных направлений химического факультета первого ректора университета, ведущего ученого-металлурга, лауреата Государственной премии СССР, академика доктора технических наук, профессора Е.А.Букетова. Евней Арстанович Букетов, являясь ректором и возглавляя кафедру физической химии, в 1976 г. организовал впервые в Казахстане научную школу химии и технологии халькогенов и халькогенидов, а в 1981 г. открыл на факультете одноименную лабораторию.

Огромный вклад в становление химического факультета, как одного из ведущих научных и образовательных центров химии в Казахстане, внес академик НАН РК, заслуженный деятель науки РК, доктор химических наук, профессор З.М.Мулдахметов. Зейнулла Мулдахметович был ректором университета с 1980 по 1988 гг. Академиком З.М.Мулдахметовым впервые в Казахстане на базе химического факультета была создана кафедра квантовой химии, а в 1983 г. — открыта Всесоюзная школа по квантовой химии и спектроскопии. И сегодня, управляя одним из крупнейших НИИ в республи-

ке — Институт органического синтеза и углехимии, Зейнулла Мулдахметович оказывает неоценимую помощь химическому факультету КарГУ.



Участники Первого Всесоюзного совещания по халькогенам и халькогенидам, организованного в 1978 г. на базе Химико-металлургического института и КарГУ по инициативе и активному участию академика Е.А.Букетова

Доктор технических наук, профессор Вениамин Павлович Журавлев, являясь проректором по научной работе в 1980–1982 гг., инициировал открытие кафедры коллоидной химии и экологии. Этот период стал началом активного проведения научно-исследовательских работ по охране окружающей среды.

Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор Мурат Журинович Журинов, будучи проректором по научной и учебной работе в 1982–1985 гг., инициировал открытие на химическом факультете кафедры электрохимии и создал научное направление по электрохимическим методам анализа. М.Ж.Журинов, занимая важные государственные посты, всегда курировал созданное им в КарГУ направление. Сегодня он, Президент Национальной академии наук, поддерживает инициативы карагандинских ученых.



У памятника Е.А.Букетову члены оргкомитета 6-го Беремжановского съезда, проходившего в КарГУ под председательством академика З.М.Мулдахметова (2008 г.)

Деканами факультета в разные годы были: кандидаты химических наук, доценты Е.К.Гафуров, М.И.Жамбеков, доктора химических наук, профессора О.Ш.Курманалиев, А.В.Казанцев, А.С.Масалимов, М.К.Алдабергенов, М.Ж.Буркеев, М.М.Матаев.

Большой вклад в развитие факультета, открытие новых кафедр, создание научных направлений внесли работавшие в разные годы на химическом факультете академики НАН РК С.М.Адекенов, Н.С.Бектурганов, А.М.Газалиев, А.А.Жарменов, профессора О.Ш.Курманалиев, М.Ш.Шарипов, М.И.Бакеев, А.В.Казанцев, М.И.Жамбеков, А.Д.Кагарлицкий, Б.Ф.Минаев, Г.В.Макаров, Т.А.Оралов, М.К.Алдабергенов, М.З.Угорец, А.В.Цыццра, В.Г.Стряпков, В.Г.Шкодин, В.П.Малышев, Б.К.Касенов и ныне работающие профессора К.А.Аяпбергенов, М.М.Аксартов, К.Т.Рустембеков, А.С.Масалимов, Ш.К.Амерханова и другие.

За короткий срок, благодаря насыщенной новаторской деятельности коллектива, химический факультет был занесен в Книгу почета университета, отмечен медалями Всесоюзных и Республиканских смотров и конкурсов.



Коллектив химического факультета — победитель социалистического соревнования, 1980 г., корпус на улице Ленина, 5

Благодаря богатой истории и сохранению традиций классической науки, интеграции с ведущими отечественными и зарубежными научными центрами химический факультет КарГУ сегодня является одним из лидеров химического образования и занимает свое место среди химических научных школ мира.

Химический факультет КарГУ — это крупнейший в регионе центр химии, состоящий из четырех выпускающих кафедр, научно-исследовательского института и 25 научно-исследовательских лабораторий. Факультет ведет подготовку высококвалифицированных специалистов по многоступенчатой системе: бакалавриат, магистратура, докторантура PhD. Преподавание ведется на казахском, русском и английском языках. Студенты специализируются на четырех кафедрах: неорганической и технической химии, органической химии и полимеров, физической и аналитической химии, химической технологии и экологии.

На базе научно-исследовательских институтов (ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», ТОО «Институт органического синтеза и углехимии», МНПХ «Фитохимия») и предприятий (ТОО «Alian Point», АО «EICG», АО «ҚазМұнайГаз Өнімдері») созданы филиалы кафедр химического факультета, базы практик, а также производственные площадки для реализации научных разработок.

К достижениям факультета последних лет можно отнести следующее:

- В рейтинге вузов по специальностям, составленном по итогам 2009 и 2010 гг. Национальным аккредитационным центром МОН РК, КарГУ им. Е.А.Букетова занимает 1-е место по специальности 050112 — Химия и 2-е места по специальностям 050606 — Химия, 050720 — Химическая технология неорганических веществ, 050721 — Химическая технология органических веществ.

- Факультетом налажено научное сотрудничество и заключены договоры о совместной подготовке магистрантов и докторов PhD с Университетом имени Гёте (Германия), Эйндховенским технологическим университетом (Нидерланды), Синьцзянским государственным университетом (КНР), Норфолкским университетом (США), МГУ, Томским политехническим университетом (Россия) и другими зарубежными научными центрами. Известные зарубежные ученые из России, Германии, Нидерландов, Китая и других стран читают гостевые лекции для студентов химического факультета. Преподаватели, докторанты, магистранты и студенты факультета проходят стажировку и обучение в ведущих университетах мира по индивидуальным программам и в рамках академического обмена по программам Erasmus Mundus, Tempus и др.



Встреча ректора университета Е.К.Кубеева с зарубежными партнерами химического факультета, ведущими учеными в области нанотехнологии из Германии и Нидерландов (2010 г.)

- Студенты факультета ежегодно побеждают на Республиканской олимпиаде по химии и химической технологии, становятся обладателями именных стипендий и премий, а также стипендии Казахстанских ассоциаций. Магистранты химического факультета в 2008 и 2010 гг. стали обладателями Золотой медали Фонда Первого Президента РК «За лучшую работу» и удостоены гранта Фонда по результатам выставки «Достижения молодых ученых Казахстана».



Министр по ЧС, генерал-полковник В.К.Божко посещает лабораторию инженерного профиля КарГУ им. Е.А.Букегова

- Приказом председателя Комитета науки МОН РК (№ 58 от 3 апреля 2008 г.) на химическом факультете КарГУ им. Е.А.Букетова открыта лаборатория инженерного профиля «Физико-химических методов исследования», оснащенная самым современным оборудованием.

- Преподаватели факультета ежегодно удостоиваются грантов МОН РК «Лучший преподаватель вуза РК» (7 профессоров факультета), 10 преподавателей удостоены «Стипендии для талантливых молодых ученых» МОН РК, 2 преподавателя получили премию имени Д.А.Кунаева в области естественных наук для молодых ученых МОН РК, 2 преподавателя химического факультета удостоены 1-й премии Акима Карагандинской области для молодых ученых «Кайнар», 2 преподавателя получили грант Российского фонда науки по программе «Мобильность молодых ученых» и т.д.

- Ежегодно реализуются проекты по программам фундаментальных исследований, инициативных и рискованных научных исследований, по программе «Межгосударственное сотрудничество и международные научно-технические программы и проекты», выполняются хозяйственные работы на общую сумму более 20 млн. тенге в год.

- В 2010 г. серия «Химия» журнала «Вестник Карагандинского университета» отмечена дипломом «Парасат», учрежденным Национальным центром научно-технической информации, как научный журнал с высоким импакт-фактором.

- За последние 5 лет химический факультет по итогам ежегодного конкурса трижды удостоивался диплома КарГУ «За лучшую организацию научной работы».

- Факультетом проводится большая работа по патриотическому воспитанию, этнокультурному развитию, пропаганде национальной и религиозной толерантности, здорового образа жизни и другим приоритетным направлениям воспитательной работы среди молодежи. Студенты факультета ежегодно становятся победителями различного уровня конкурсов на патриотические темы, на знание государственного языка, творческих, интеллектуальных конкурсов и спортивных соревнований.



Активисты факультета на Республиканской акции

Сегодня в соответствии с Государственными программами развития, в рамках Стратегической программы развития КарГУ им. Е.А.Букетова и потребностями региона факультет ставит перед собой новые задачи, среди которых: международная аккредитация образовательной программы, повышение академической мобильности преподавателей и обучающихся, реализация совместных проектов в сфере образования и науки с отечественными и зарубежными научными и образовательными организациями и промышленными компаниями, коммерциализация научных разработок, увеличение доли финансирования научных проектов венчурными фондами и институтами развития. По большинству из этих направлений уже начата работа и есть первые результаты. Коллектив факультета, не останавливаясь на достигнутом, стремится оставаться в авангарде отечественных научных школ и образовательных центров химии.

Накануне 40-летнего юбилея университета химический факультет поздравляет весь коллектив Карагандинского государственного университета имени академика Е.А.Букетова, наших уважаемых ветеранов, преподавателей, студентов, выпускников, наших партнеров и всю общественность г. Караганды со славным юбилеем второго в истории республики университета и одного из лидеров отечественного высшего образования.

Е.М.Тажбаев,
декан химического факультета
д-р. хим. наук., профессор

УДК 543:541.138.3

**Термодинамические особенности процессов взаимодействия
ионов кобальта(II) с фосфорсодержащими соединениями**

**Thermodynamic features of interaction processes
of cobalt (II) ions with phosphor containing compounds**

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Шауенова Д.

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

Мақалада калий және натрий дибутилдитиофосфатының кобальт иондарымен натрий нитраты қатысында әрекеттесу реакциялары потенциометрлік зерттеуінің нәтижелері келтірілген. Тұрақтылық константаларының температуралық тәуелділігі негізінде кобальт иондары түзетін комплекстердің түзілу реакцияларының термодинамикалық сипаттамалары есептелді. Термодинамикалық сипаттамалары және оның калий және натрий дибутилдитиофосфаттарымен комплекстүзуді құратын реакциялары негізінде кобальт иондарының калий және натрий дибутилдитиофосфатымен әрекеттесу үрдістерінің температураға тәуелді және тәуелсіз сипаттамалары зерттелді. Бұл ерітіндінің компоненттері арасындағы таңдамалы өзара әрекеттесулердің болжамын жүргізуге мүмкіндік береді.

This paper presents the results of potentiometric studies of reactions between potassium and sodium dibutyldithiophosphates and cobalt ions (II). There were determined the thermodynamic characteristics of formation reactions of cobalt ions (II) complexes on the basis of the temperature dependence of the stability constants. There were calculated the temperature-dependent and temperature-independent characteristics according to the thermodynamic parameters for complexation of cobalt ions (II) with potassium and sodium dibutyldithiophosphates. This will allow a prediction of the selective interaction between the components of the solution.

На сегодняшний день Казахстан — одна из крупнейших стран мира в области металлургии цветных металлов. Флотация среди методов обогащения полезных ископаемых занимает в настоящее время ведущее место, что определяется ее универсальностью (по отношению к рудам разных типов), значительными технологическими показателями и относительно высокой рентабельностью. Существующие технологии производства цветных и редких металлов в Казахстане не в полной мере соответствуют современным требованиям экологии, экономики и комплексного использования минерального сырья. Поэтому повышение технологического уровня и освоение новых инновационных процессов в этой важной отрасли цветной металлургии имеют стратегическое значение для нашей республики.

Комплексные соединения ионов металлов с собирателями в последнее время стали объектами интенсивных исследований [1]. Ранее [2] было изучено образование комплексных соединений кобальта (II), содержащих диизобутилдитиофосфинат-ионы и азотистые гетероциклы структуры $[\text{Co}_2(\text{триэтилендиамин})(\text{изо-Bu}_2\text{PS}_2)_4]$. В то же время диалкил- и диарилдитиофосфинат-ионы (R_2PS) привлекают внимание как способные к координации лиганды, содержащие два атома серы в составе безуглеродной функциональной группы PS_2^- . Координационные соединения с R_2PS_2^- -ионами представляют практический интерес в качестве ускорителей вулканизации, катализаторов, добавок к смазочным маслам и моторным топливам. К числу таких соединений относятся комплексы Co (II) . Поэтому исследования процессов взаимодействия ионов кобальта с дибутилдитиофосфатами натрия и

калия, а также определение их термодинамических характеристик являются актуальными и представляют теоретический и практический интерес.

Экспериментальная часть

pH-метрические измерения проводили на pH-метре марки «pH-Meter pH-410» с помощью стеклянного электрода марки ЭСК-10601/7. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, потенциал которого уточнялся относительно хингидронного электрода ($E_{\text{х.с.э.}} = 0,210 \text{ В}$). В данном случае использовалась цепь без переноса. Исходный раствор сульфата железа обычно готовили из точной навески соли. Растворы дибутилдитиофосфата натрия (74,3 %) и диизопропилдитиофосфата натрия (52,65 %) готовили путем разбавления концентрированных растворов. Все стандартные растворы содержали фоновый электролит NaNO_3 (0,075–0,75 М). Перемешивание растворов осуществлялось с помощью ротора магнитной мешалки. Для проведения опытов с заданным интервалом температур был использован термостат марки UTU-2/77 [3].

Свободную концентрацию лигандов $p[A] = -\lg[A]$, предварительные константы образования комплексов (k_n) рассчитывали по методу Бьеррума, с учетом фактора рассеяния x по уравнению [4]

$$k_n = \frac{N - n + 1}{n} kx^{N+1-2n}.$$

Далее, в зависимости от количества лигандов и заряда иона, определяли общие константы образования (K_n).

Термодинамические параметры рассчитывались на основании температурной зависимости констант устойчивости комплексов по уравнениям Улиха, Гиббса, Гиббса-Гельмгольца [4].

Обсуждение результатов

В данной работе были получены результаты, касающиеся термодинамических характеристик комплексов серосодержащих собирателей с ионами кобальта (II) в интервале температур 298–318 К и ионных сил 0–0,75 М (табл. 1, 2).

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе Co^{2+} – дибутилдитиофосфат калия

I	$-\Delta_r H_{298}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^o$, кДж/моль
0	32,66	32,65	32,64	32,62	32,61
0,075	31,43	31,42	31,41	31,39	31,38
0,1	31,02	31,01	30,99	30,98	30,97
0,25	28,55	28,54	28,53	28,52	28,51
0,5	24,45	24,44	24,43	24,42	24,41
0,75	20,34	20,33	20,32	20,31	20,30
I	$-\Delta_r S_{298}^o$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{303}^o$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{308}^o$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{313}^o$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{318}^o$, Дж/(моль·К)
0	134,14	134,19	134,23	134,27	134,32
0,075	140,58	140,63	140,67	140,71	140,75
0,1	142,73	142,77	142,81	142,85	142,89
0,25	155,61	155,65	155,68	155,72	155,76
0,5	177,07	177,1	177,14	177,17	177,20
0,75	198,53	198,56	198,59	198,61	198,64

Как видно из данных по изменению энтальпии (табл. 1), увеличение ионной силы в интервале $0 \div 0,75$ приводит к снижению количества выделяемого системой тепла, что является следствием упорядочивания структуры растворителя [5]. Для ионов кобальта снижение экзотермичности при возрастании ионной силы свидетельствует об ослаблении связи металл–лиганд. Данный факт можно объяснить с точки зрения теории ЖМКО, согласно которой ион кобальта (II) является мягкой кислотой, а дибутилдитиофосфат-анион — мягким основанием, поэтому взаимодействие мягкого основания и мягкой кислоты приводит к образованию прочных комплексов. Однако присутствие более мягкого

основания (нитрат-иона) вызывает смещение равновесия в сторону формирования более стабильного комплекса. С другой стороны, наличие неполярной составляющей молекулы, представленной гетероциклом, связанным с алифатическим радикалом, обладающим гидрофобными свойствами, является одним из основных факторов, способствующих протеканию процесса замещения нитрат-ионом связанных с ионом кобальта молекул воды. В то же время слабая зависимость энтальпии от температуры позволяет судить о формировании прочного лабильного комплекса. Более низкие величины энергетического вклада в общую стабильность системы для комплексов кобальта с дибутилдитиофосфатом калия обусловлены прежде всего особенностями электронного строения иона металла комплексообразователя, а также относительно низкой комплексообразующей способностью ионов кобальта [6].

Анализ данных по энтропии свидетельствует об изменении структуры комплекса. Так, в интервале ионной силы $0 \div 0,75$ комплексы имеют более рыхлую структуру, т.е. нитрат-ионы внедряются во внешнюю сферу комплекса и проявляют стабилизирующую функцию. Показано, что повышение температуры в случае низких ионных сил способствует незначительному уменьшению энтропии, что позволяет судить об удалении молекул растворителя, координационно связанных с ионом металла, приводящим к упрочнению связей металл–лиганд.

Т а б л и ц а 2

**Термодинамические характеристики процессов комплексообразования
в системе Co^{2+} – дибутилдитиофосфат натрия**

I	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^{\circ}$, кДж/моль
0	-23,05	-23,29	-23,54	-23,78	-24,03
0,075	-18,96	-19,16	-19,36	-19,56	-19,76
0,1	-17,59	-17,78	-17,96	-18,15	-18,34
0,25	-9,40	-9,50	-9,60	-9,70	-9,80
0,5	4,24	4,28	4,329	4,374	4,42
0,75	17,88	18,07	18,26	18,45	18,64
I	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{303}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{308}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{313}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta_r S_{318}^{\circ}$, Дж/(моль·К)
0	-278,89	-279,73	-280,53	-281,31	-282,07
0,075	-268,79	-269,48	-270,14	-270,78	-271,41
0,1	-265,43	-266,06	-266,68	-267,27	-267,85
0,25	-245,23	-245,57	-245,90	-246,22	-246,53
0,5	-211,57	-211,42	-211,27	-211,12	-210,98
0,75	-177,91	-177,26	-176,64	-176,03	-175,44

Показано, что увеличение ионной силы приводит к увеличению выделения тепла, что способствует возрастанию устойчивости образующихся комплексных соединений. С другой стороны, при высоких ионных силах высокая стабильность комплексов обусловлена присутствием нитрат-ионов [5]. Судя по данным, наблюдаемый переход к отрицательным значениям энтальпии имеет место при концентрации фонового электролита около 0,4 моль/л, что указывает на преобладание энтальпийного вклада (общая энергия связей, в частности, связи М–L) в общую стабильность системы. Увеличение энтальпии с температурой при ионных силах $0 \div 0,25$ связано с образованием комплекса, обладающего высокой стабильностью (табл. 2). С другой стороны, положительное влияние ионной силы обусловлено присутствием нитрат-ионов во внешней гидратной сфере комплекса, при котором имеет место ослабление связей составляющих компонентов комплекса с молекулами растворителя. Рассматривая влияние температуры и содержания нитрата натрия на изменение энтропии системы, подчеркнем, что энтропия характеризует как изменение числа частиц в ходе реакции, так и структурные перестройки в системе. В данном случае положительные изменения энтропии позволяют судить о преобладании стерических эффектов при образовании комплекса. При низких ионных силах положительные значения энтропии обусловлены процессами дегидратации, а при высоких — действием электростатического поля нитрат-ионов, которые являются причиной формирования внешнесферных комплексов. На основании данных по изменению величины энтропии выявлено, что формирование более прочного комплекса связано с упорядочением структуры воды второй гидратной оболочки (рис.).

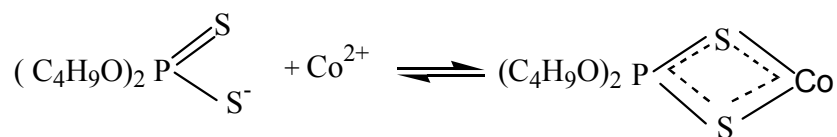


Рис. Схема взаимодействия ионов кобальта с дибутилдитиофосфатом натрия в водных растворах

Термодинамические характеристики и их составляющие реакций комплексообразования с дибутилдитиофосфатами калия и натрия позволяют проверить применимость развиваемых представлений на более широком экспериментальном материале (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Температурно зависимые и температурно независимые характеристики процессов взаимодействия ионов кобальта с дибутилдитиофосфатами калия и натрия

L	$\text{Co}^{2+} + 2\text{L} = \text{CoL}_2$				
	$-\Delta_r G_3^o$	$-\Delta_r H_3^o$	$-\Delta_r G_{\text{H3}}^o = -\Delta_r H_{\text{H3}}^o$	$-\Delta_r S_3^o$	A
	кДж/моль			Дж/моль·К	
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$	-25,99	-9,26	118,53	-118,143	-6707,48
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$	64,88	23,00	15,09	294,89	16742,26

Среди ионов *d*-металлов максимальной комплексообразующей способностью обладает ион кобальта. Дибутилдитиофосфат калия образует донорно-акцепторные комплексы с ионами кобальта, а дибутилдитиофосфат натрия, в равной мере, — комплексы с донорно-акцепторными и ионными связями [7]. Максимальную способность к образованию электростатических комплексов имеет дибутилдитиофосфат натрия, что подтверждает ранее высказанное предположение о взаимодействии веществ сходной природы, а именно мягкого основания и мягкой кислоты согласно ЖМКО Пирсона. В данном случае особую роль играет делокализация электронной плотности донорного атома серы при образовании связи с ионом натрия, имеющим меньший радиус, а следовательно, большую полярность связи, соответственно, и активность.

Таким образом, были проведены расчеты термодинамических параметров процессов связывания ионов кобальта (II) молекулами серосодержащих собирателей. В случае дибутилдитиофосфата калия для ионов кобальта снижение экзотермичности при возрастании ионной силы свидетельствует об ослаблении связи металл–лиганд. В то же время слабая зависимость энтальпии от температуры позволяет судить о формировании прочного лабильного комплекса. В случае дибутилдитиофосфата натрия положительные изменения энтропии позволяют судить о преобладании стерических эффектов при образовании комплекса. Рассчитаны температурно зависимые и температурно независимые характеристики реакций комплексообразования ионов кобальта с дибутилдитиофосфатом натрия и диизопропилдитиофосфатом натрия, позволяющие проводить прогноз избирательного взаимодействия между компонентами раствора.

References

1. Zharmenov A.A. The complex processing of mineral raw material of Kazakhstan. — Vol. 2. — Astana, 2003. — 415 p.
2. Kokina T.E., Klevцова R.F. et al. Complex compounds of cobalt (II) containing diisobutylthiophosphinate-ions and nitrous heterocycles of structure $[\text{Co}_2(\text{triethylenediamine})(\text{iso.Bu}_2\text{PS}_2)_4]$ // Russian Journal of General chem. — 2004. — Vol. 49. — № 4. — P. 593–601.
3. Amerkhanova Sh.K. Metal chalcogenides in a potentiometry. Theory, methods, practice: Monograph. — Karaganda: Publ. «Profobrazovanie», 2002. — 141 p.
4. Vasil'ev V.P. Thermodynamics properties of electrolyte' solutions. — M.: High shk., 1982. — 320 p.
5. Vasil'ev V.P., Volkov A.V. et al. Standard enthalpy of formation of crystalline glicil-L-asparagin and its aqueous solutions // Russian Journal of Phys. Chem. — 2001. — Vol. 75. — P. 590–593.
6. Bakeev M.I. Theory of hydratation and properties of electrolyte' solutions. — Karaganda: KarSU Publ., 2007. — 221 p.
7. Ryaboi V.I. About the superficial reactions of flotoreagents with minerals on the basis of their donor-acceptor interaction // The enrichment of ore. — 2008. — № 6. — P. 24–30.

**Сдвиг максимума флуоресценции в красную область
путем излучательного переноса энергии в сцинтилляционных полимерах
на основе метилметакрилата**

**Fluorescence maximum red shift by means of energy radiating transfer
in scintillator polymers on the basis of methylmethacrylate**

Мантель А.И.¹, Иргибаетова И.С.¹, Барашков Н.Н.²

¹*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: Wunderbar@pochta.ru);*

²*Micro-Tracers, Inc, Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States*

Нафталиндер және антраценнің хромофорлы және хромофорсыз бөлігі болатын метакрил қышқылы метилметакрилаттың сополимерлерінің топтамасы алынған. Сополимеризацияның оптимизацияланған әдістемесі келтірілген. Сополимерлердің құрамы ИҚ, ЯМР ¹H және УВ-спектроскопия әдістерімен зерттелген. Флуоресценциялар спектрлерінің арқасында энергияның екіншілік хромофордан біріншілікке нұр шашу жолымен тасымалдауына хромофорқұрамды полимерлік үлгілердің берілуі қабілеттілігі көрсетілген. Бір немесе екі хромофорлы сцинтилляционды полимерлер мысалындағы метилметакрилатпен салыстырғанда 9-винилантраценнің төменгі реакциялық қабілеттілігі көрсетілген.

Obtained a copolymer series methylmethacrylate–methacrylic acid containing chromophore naphthalene and anthracene and without them. Presented an optimized copolymerization way. Investigated the copolymers composition by the IR-, NMR ¹H- and UV-spectroscopy methods. With the help of spectroscopy spectra revealed the energy transfer ability from a secondary chromophore to the primary by means of radiating transfer into chromophore-containing polymer samples. Displayed low reaction ability of 9-vinylanthracene in comparison with methylmethacrylate on the example of scintillator polymers with one or two chromophores.

Введение

Одним из наиболее перспективных методов регистрации ионизирующих излучений является сцинтилляционный. Сцинтилляторы — вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т.д.). Излучаемое количество фотонов при этом для данного типа излучения приблизительно пропорционально поглощённой энергии, что позволяет получать энергетические спектры излучения [1].

Технически востребованными являются пластмассовые сцинтилляторы (PSc), так как они весьма удобны с точки зрения механической обработки и возможности их изготовления любой геометрической формы. Основным их достоинством является низкое время высвечивания (2–4 наносекунды). К недостаткам же можно отнести низкий квантовый выход по сравнению с неорганическими сцинтилляционными материалами [2]. Создание PSc, квантовый выход которых будет лучше или, по крайней мере, близок к квантовому выходу неорганических сцинтилляторов, является весьма перспективной задачей.

Один из примеров эффективных PSc — системы, состоящие из полимерной основы, содержащей первичный и вторичный органические люминофоры. Описаны PSc, которые содержат первичный и вторичный люминофоры, соединённые атомами кремния в наноразмерные разветвлённые макромолекулы, состоящие из 3–45 звеньев при соотношении первичного люминофора к вторичному — от 2 до 14. В качестве полимерной основы использован винилароматический полимер, при этом первичный люминофор имеет максимум длинноволновой полосы спектра поглощения — от 270 до 350 нм и квантовый выход флуоресценции не менее 5 %, а вторичный — от 330 до 400 нм и квантовый выход флуоресценции не менее 30 % [патент Российской Федерации N 2380726, кл. G01T1/203, 2010].

Использование полимеров в качестве основы PSc определяется тем, что они отвечают двум основным требованиям: высокая прозрачность и способность к преобразованию энергии электронного возбуждения в световую. В ряду оптически прозрачных полимеров полиметилметакрилат (ПММА) отличается высокими оптическими и физико-механическими характеристиками, что делает его перспективным материалом для использования в качестве полимерной основы PSc [3].

В этих системах световой выход трехкомпонентного пластмассового сцинтиллятора (полимерная основа, первичный люминофор, вторичный люминофор) в первую очередь зависит от эффектив-

ности переноса энергии электронного возбуждения от полимерной матрицы к первичному и, далее, к вторичному люминофору. Из-за низкой концентрации вторичного люминофора перенос энергии к нему происходит за счет фотонного механизма, что приводит к увеличению длительности сцинтилляции и уменьшению светового выхода сцинтиллятора [4]. Низкая концентрация вторичного люминофора в пластмассовом сцинтилляторе позволяет уменьшить самопоглощение, благодаря чему можно получить больший «технический» световой выход [5, 6].

Так как РММА не содержат в цепи сопряженных двойных связей, то в качестве вторичной люминофорной добавки в полимер вводят некоторые ароматические или гетероароматические молекулы, чаще всего нафталин, в виде твердого раствора. Этот способ введения хромофора в матрицу по таким показателям, как его стойкость к «выпотеванию» и фотохимическая стойкость уступает химической модификации макромолекул хромофорными группами [5].

Насколько это известно, химически модифицированные хромофором полимеры до настоящего времени остаются малоизученными в плане их использования как матриц пластмассовых сцинтилляторов.

Полимеры, содержащие функциональные группы, представляют большой интерес как для широкого спектра применения, так и для дальнейшей модификации, с целью придания полимерной молекуле заданных полезных свойств. Наличие функциональности у РSc позволяет придать им свойства, повышающие сцинтилляционную эффективность. Таким свойством может быть, например, способность к наноагрегации [7, 8].

Кислотная группа является весьма распространенным и доступным для химической модификации синтоном [9–11]. С целью получения кислотной группы в цепи полимера метилметакрилата (ММА) обычно проводят его сополимеризацию с метакриловой кислотой (МАК) [12–14] либо с эфиром метакриловой кислоты с дальнейшим гидролизом до кислоты [15].

Целью данной работы является получение сополимерных образцов ММА–МАК–нафталин–антрацена, содержащих в цепи достаточное количество функциональных кислотных групп и хромофорных фрагментов и способных к переносу энергии от вторичного хромофора к первичному.

Имеется достаточное количество трудов, посвященных различным методам сополимеризации ММА с 2-винилнафталином (Na) [16–18], а также сополимеризации ММА с 9-винилантраценом (Ant) [19–21]. Из данных работ можно сделать вывод, что в условиях радикальной полимеризации полимеризационная способность 2-винилнафталина приблизительно равна таковой у ММА, что позволяет легко получать сополимеры с приблизительно таким же соотношением сомономеров, как и в исходной реакционной смеси. Сополимеризация 9-винилантрацена с ММА выглядит сложнее, так как активность его в несколько раз ниже активности ММА [19, 20]. Это объясняется большими стерическими препятствиями для винильной группы 9-винилантрацена, с одной стороны, а также сильной делокализацией электронной плотности винильной группы по конденсированной системе антрацена — с другой [22].

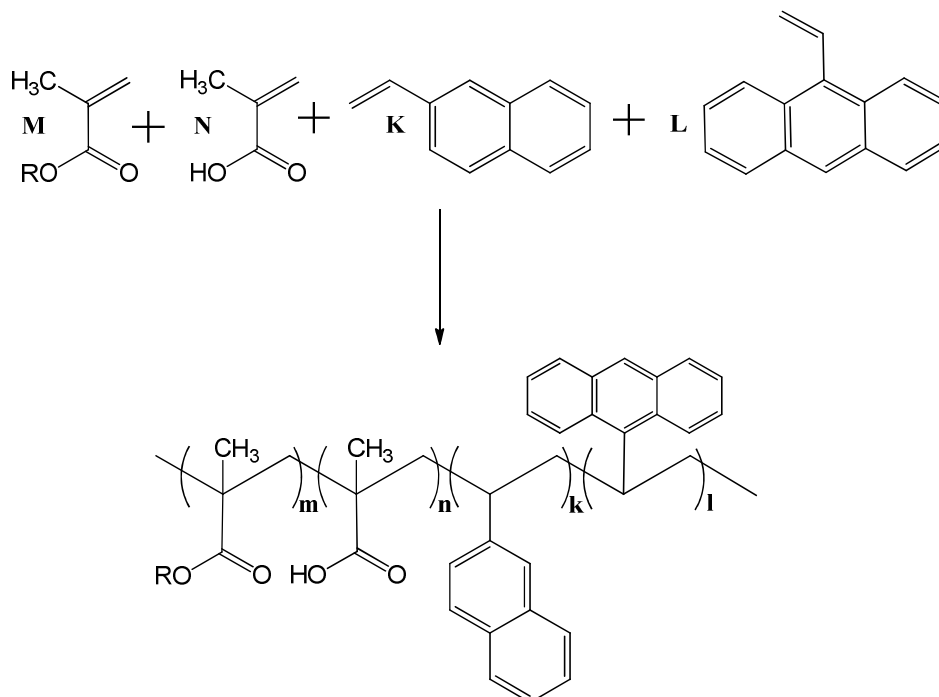
Сополимер ММА–МАК–Na–Ant представляет интерес как трехкомпонентный пластмассовый сцинтиллятор, имеющий в качестве матрицы оптически высокопрозрачный и фотохимически стойкий РММА, нафталин (около 0,5 % по молям), антрацен (0,05 % по молям) и метакриловую кислоту (около 10 % по молям). Нафталин играет роль вторичного люминофора и вводится в полимер сополимеризацией с 2-винилнафталином, имеющим максимум поглощения в области 285 нм, а максимум испускания — 350–355 нм. Антрацен играет роль первичного люминофора и вводится в полимер сополимеризацией с 9-винилантраценом, имеющим максимум поглощения в районе 350–390 нм, а максимум испускания — 416–430 нм. Таким образом, ожидается перепоглощение антраценом энергии излучения, испускаемого нафталином. МА играет роль реакционного центра для последующего введения в цепь агрегирующего фрагмента.

Экспериментальная часть

Все реактивы были куплены в Sigma-Aldrich. Метилметакрилат и метакриловая кислота перед реакцией были очищены от стабилизаторов и ингибиторов полимеризации перегонкой в вакууме. Все остальные реактивы были использованы без предварительной очистки.

Измерения ЯМР ^1H проводились на приборе «Bruker Bio Spin» при 20 °C в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ и CDCl_3 , частота 500 МГц; измерения ИК — на приборе Vertex 80v (Bruker) с рабочим диапазоном 4000–600 см^{-1} , разрешением 4 см^{-1} ; измерения УФ-спектров поглощения — на приборе Cary 6000i (Varian),

шаг сканирования 1 нм, толщина образцов 4 мм и 1 мм; измерения спектров флуоресценции — на приборе Fluorolog 3 (Horiba JobinYvon, USA), шаг сканирования 2 нм, толщина образцов 4 мм.



Для получения данного сополимера был выбран метод эмульсионной сополимеризации. 1,96 г натриевой соли диоктилсульфосукцината растворяли в 82 мл дистиллированной воды в течение 12 часов при перемешивании. К полученному раствору прибавили 1 г бисульфита калия, 0,61 г раствора бисульфита натрия и 0,15 г гексаолеата полиоксиэтиленсорбитола. Смесь интенсивно перемешали и шприцем через септум ввели раствор, 0,005 г 2-винилантрацена, 0,0005 г 9-винилантрацена и 2,5 мл метакриловой кислоты в 10 мл метилметакрилата. Из системы откачали воздух и заполнили ее аргоном. Смесь перемешивали в течение 7 часов при 60 °С.

После смесь растворили в 250 мл диоксана и осадили в 1 л диэтилового эфира. Высаженный полимер отфильтровали и сушили 3 часа в вакууме при 60 °С. Повторное осаждение проводили из диоксана в гексан.

В таблице приведены данные по составу и свойствам полученных сополимеров.

Т а б л и ц а

Состав и свойства полученных хромофорсодержащих сополимеров на основе ММА

Сополимер №	Соотношение мономеров в реакционной среде MMA–MA–Nap–Ant	Время полимеризации, ч	Положение максимумов в спектрах, нм		Соотношение мономеров в сополимере MMA–MA–Nap–Ant	Растворитель для ЯМР ¹ H
			Поглощение	Флуоресценция		
M1	80:20:0:0	15	277,5	–	76:24:00:00	(CD ₃) ₂ SO
M2	90:10:0:0	15	277,5	–	84,82:15,18:0:0	(CD ₃) ₂ SO
M3	95:5:0:0	15	277,5	–	90,6:9,6:0:0	(CD ₃) ₂ SO, CDCl ₃
M4	90:9,48:0,5:0,02	15	278, 370, 389	336, 416, 438	93: 6,54:0,46:0,004	(CD ₃) ₂ SO
M5	40:30:20:10	15	266, 371, 389	337, 415, 435	57,64: 23,14:18,1:1,12	(CD ₃) ₂ SO
M6	61,65:22,04: 0:16,31	15	352, 371, 389	398, 420, 444	53,33:43:0:3,67	(CD ₃) ₂ SO

Состав сополимеров M1–M3, а также содержание фрагментов карбоксикислоты в сополимерах определяли при помощи ИК-спектроскопии по соотношению пиков карбонильных групп метилметакрилата и метакриловой кислоты в цепи сополимера. Для сополимера M1, когда содержание кислоты велико, возможно определить состав сополимера по спектрам ЯМР ¹H.

Состав сополимера М6 был определен при помощи ЯМР ^1H спектра благодаря отсутствию в полимере нафталиновых фрагментов, пики которых сливаются с пиками антрацена, как в случае сополимеров М3, М4.

Состав сополимеров М3 и М4 определен по УФ-Вид-спектрам поглощения с использованием калибровочных прямых стандартов 2-этилнафталина и 9-метилантрацена по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Результаты и обсуждение

ЯМР ^1H -спектры сополимеров дают лишь информацию о полноте очистки полимеров от непрореагировавших мономеров. Определить соотношение люминофоров не удастся вследствие плохой разрешенности пиков под влиянием полимерной структуры (рис. 1).

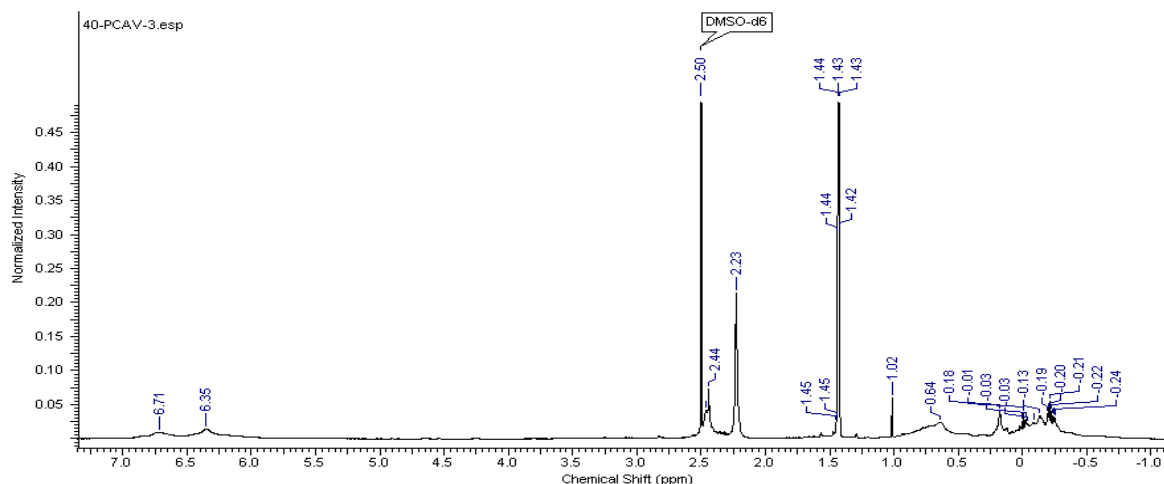


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр сополимера М5. Маловыраженные пики при 6,35 и 6,71 м.д. являются суммарными пиками от антрацена и нафталина

Таким образом, выяснить содержание антрацена и нафталина в сополимере при помощи ЯМР ^1H -спектроскопии при наличии обоих не удастся, так как их пики сливаются.

Определение содержания антрацена в сополимере М6, не содержащем нафталина, при помощи ЯМР-спектра показало, что при доле 9-винилантрацена в исходной мономерной цепи, равной 16,31 % по молям, в полимер входит лишь 3,33 %, что подтверждает малую скорость полимеризации 9-винилантрацена по сравнению с метилметакрилатом. В случае сополимера М4 в сополимер входит в 8 раз меньше по молям 9-винилантрацена, чем вводится в реакцию.

Приведенные ниже спектры иллюстрируют поглощение и испускание люминофорных мономеров 2-винилнафталина и 9-винилантрацена (рис. 2, 3).

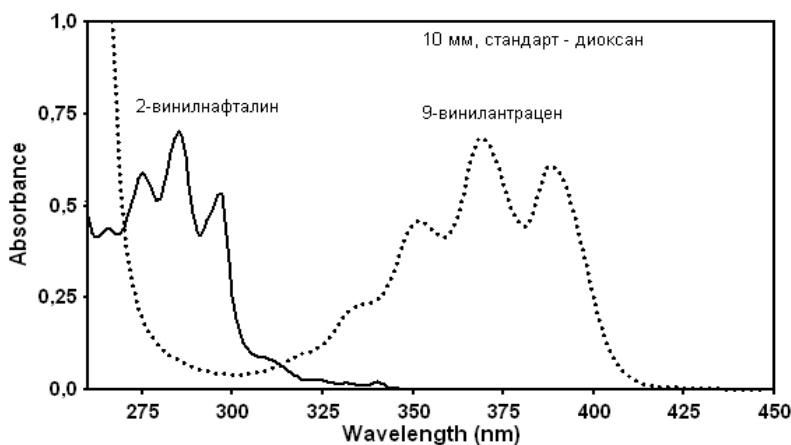


Рис. 2. Спектры поглощения растворов 2-винилнафталина и 9-винилантрацена в диоксане с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, снятые в 10 мм кювете

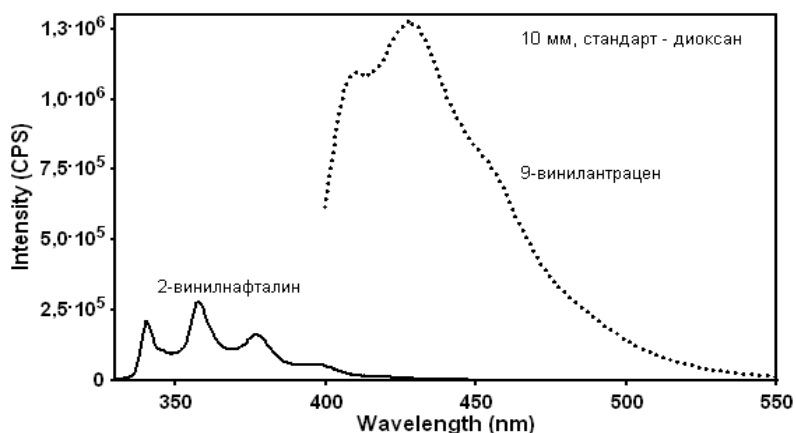


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов 2-винилнафталина и 9-винилантрацена в диоксане с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; длина волны возбуждения 388 нм для антрацена и 296 нм для нафталина

Спектр флуоресценции раствора полимера М5, который содержит 18,1 % по молям звеньев нафталина и 1,12 % мол. антрацена, в диоксане показывает наличие испускания антрацена при длине волны возбуждения, характерной для поглощения нафталина, что говорит о перепоглощении антраценовыми звеньями излучения нафталиновых звеньев (рис. 4).

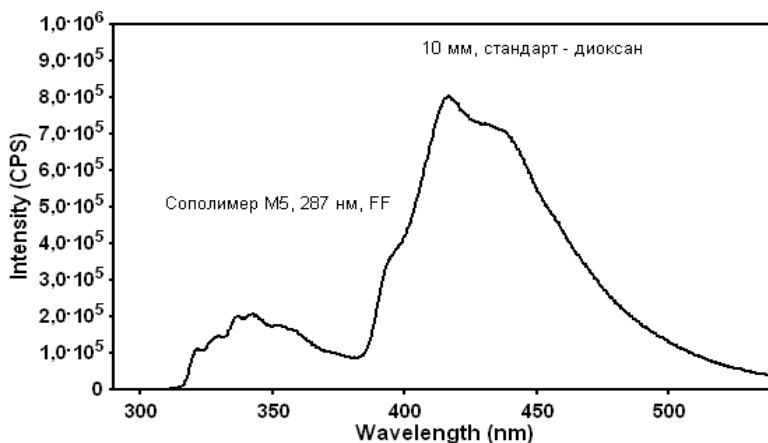


Рис. 4. Спектр флуоресценции сополимера М5, растворенного в диоксане при концентрации относительно нафталиновых звеньев $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, длина волны возбуждения 287 нм

Однако такой же закономерности не наблюдается для сополимера М4, вероятнее всего, потому, что концентрация антрацена слишком мала.

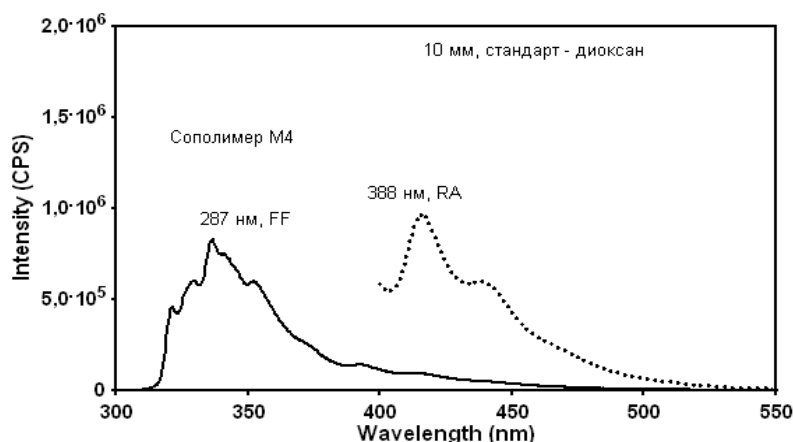


Рис. 5. Спектр флуоресценции сополимера М4, растворенного в диоксане при концентрации относительно нафталиновых звеньев $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; длина волны возбуждения 287 нм (сплошная линия) и 388 нм (пунктирная линия)

Отсутствие максимумов испускания антрацена на спектре полимера М4 при возбуждении при 287 нм, по нашему мнению, объясняется очень низким содержанием антрацена в полимере, ввиду пониженной константы скорости сополимеризации 2-винилантрацена в сравнении с константами скорости сополимеризации метилметакрилата и метакриловой кислоты [22].

Ниже приведены спектры поглощения сополимеров М4 и М5. Можно оценить разницу содержания антраценовых звеньев в сополимерах. В частности, в сополимере М4 поглощение антрацена весьма незначительное (рис. 6).

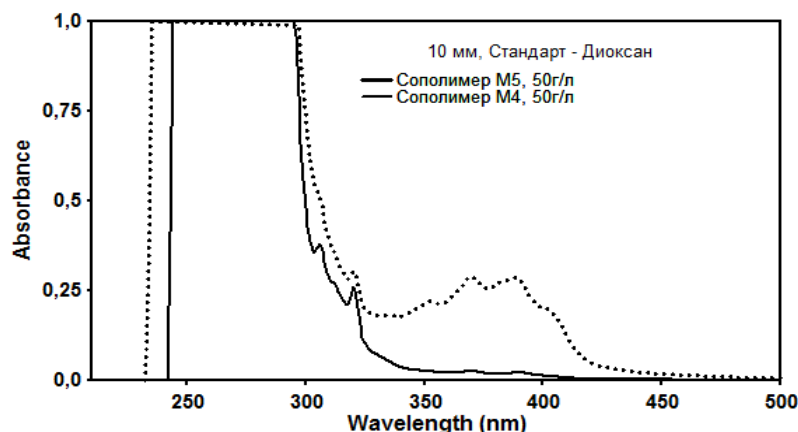


Рис. 6. Спектры поглощения сополимера М5 (пунктир) и сополимера М4 (сплошная линия) при одинаковой концентрации 50 г/л

Вывод

Таким образом, был получен ряд сополимеров на основе метилметакрилата, содержащих функциональную карбоксильную группу и фрагменты нафталина и антрацена в различном соотношении, определен состав каждого из образцов. Показан эффект излучательного переноса энергии от вторичного хромофора к первичному.

References

1. Detectors of nuclear radiations // The Great Soviet Encyclopedia: in 30 T. — M.: Sov. entsikl., 1969–1978.
2. Moser S. W., Harder W.F. et al. Principles and Practice of Plastic Scintillator Design // Radiat. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 1. — P. 31–36.
3. Salimgareyeva V.N., Kolesov S.V. Instruments and techn. of experim. — M.: Science, 2005. — № 3. — P. 5.
4. Rozman I.M., Kilin S.F. Luminescence of plastic scintillators // Successes of physical sciences. — 1959. — Vol. LXIX. — Iss. 3. — P. 459–482.
5. Barashkov N.N., Gunder O.A. Fluorescent polymers. — M.: Chemistry, 1987. — 486 p.
6. Barashkov N.N., Gorbunov L.A. et al. // J. Appl. Spectroscopy. — 1989. — Vol. 51. — P. 709.
7. De Greef T.F.A., Kade M.J. et al. Spacer-Length-Dependent Association in Polymers with Multiple-Hydrogen-Bonded End Groups // Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. — 2011. — P. 7.
8. Foster E.J., Berda E.B., Meijer E.W. Metastable Supramolecular Polymer Nanoparticles via Intramolecular Collapse of Single Polymer Chains // J. Am. Chem. Soc. — 2009. — Vol. 131 (20). — P. 6964–6966.
9. Jacobson B.S., Fairman K.R. A colorimetric assay for carbodiimides commonly used in peptide synthesis and carboxyl group modification // Analytical Biochemistry. — 1980. — V. 106. — № 1. — P. 114–117.
10. Mejillano M.R., Himes R.H. Assembly properties of tubulin after carboxyl group modification // The Journal of Biological Chemistry. — 1991. — № 266. — P. 657–664.
11. Hoare D.G., Koshland D.E. A Method for the Quantitative Modification and Estimation of Carboxylic Acid Groups in Proteins // The Journal of Biological Chemistry. — 1967. — № 242. — P. 2447–2453.
12. Saunders B. R., Crowther H.M., Vincen B. Poly[(methyl methacrylate)-co-(methacrylic acid)] Microgel Particles: Swelling Control Using pH, Cononsolvency, and Osmotic Deswelling // Macromolecules. — 1997. — Vol. 30 — № 3. — P. 482–487.
13. Ishizu K., Tahara N. Microsphere synthesis by emulsion copolymerization of methyl methacrylate with poly(methacrylic acid) macromonomers // Polymer. — 1996. — Vol. 37. — № 13. — P. 2853–2856.
14. Moraru B., Hüsing N. et al. Inorganic–Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate- or Acrylate-Substituted Oxotitanium Clusters with Methyl Methacrylate or Methacrylic Acid // Chem. Mater. — 2002. — Vol. 14. — № 6. — P. 2732–2740.

15. Ramireddy C., Tuzar Z. *et al.* Styrene-*t*-Butyl Methacrylate and Styrene-Methacrylic Acid Block Copolymers: Synthesis and Characterisation // *Macromolecules*. — 1992. — Vol. 25. — P. 2541–2545.
16. Zeng F., Yang M. *et al.* Synthesis and Characterization of Block Copolymers from 2-Vinylnaphthalene by Anionic Polymerization // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. — 2002. — Vol. 40. — P. 4387–4397.
17. Hirabayashi T., Nishikawa Y., Yokota K. Alternating Copolymerization of 1- and 2-Vinylnaphthalene with Methyl Methacrylate by Using Diethylaluminum Chloride // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. — 1979. — Vol. 17. — P. 3823–3833.
18. Bai F., Chang C. H., Webber S.E. Fluorescence and energy migration in 2-vinylnaphthalene alternating and random copolymers with methyl methacrylate and methacrylic acid // *Macromolecules*. — 1986. — Vol. 19. — № 3. — P. 588–595.
19. Katz D., Relis J. Free-Radical Copolymerization of 9-Vinylnanthracene // *Journal Of Polymer Science: Part A-1*. — 1968. — Vol. 6. — P. 2079–2083.
20. Takeuchi K., Arakawa H. *et al.* Accelerated free-radical copolymerization of 9-vinylnanthracene with methyl methacrylate using ethylaluminum sesquichloride // *Makromol. Chem., Rapid Commun*. — 1989. — Vol. 10. — P. 645–648.
21. Tiera M.J., De Oliveira V.A. *et al.* Fluorescence study of the interaction between metal ions and methyl methacrylate-methacrylic acid copolymers in aqueous solutions: thallium (I), calcium (II), and terbium (III) // *Colloid Polym Sci*. — 1998. — Vol. 276. — P. 206–212.
22. Katz D. Polymerization and Copolymerization of 1- and 9-Vinylnanthracenes and 9-Vinylphenanthrene // *Journal Of Polymer Science: Part A*. — 1963. — Vol. 1. — P. 1635–1643.

УДК 546.65+678.744

Определение объемно-фазовых характеристик гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты с иммобилизованной в матрицу гидрогеля этилендиаминтетрауксусной кислотой

Determination of volume-phase characteristics of hydrogels based on acryl amid and acryl acid with EDTA immobilized in hydrogel matrix

Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Кудайбергенов С.Е.

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

Сирек жер элементтері иондарын алуға арналған амфотерлі табиғатты комплексондар түзу мүмкіндігі зерттелген. Радикалды сополимеризация және акриламид (ААм) және акрил қышқылдары мономерлері қоспасын бір мезгілде тігу барысында гидрогель көлеміне этилендиаминтетраасірке қышқылын қосу арқылы *in situ* жағдайында ААМ-АК/ЭДТА (3:1) гидрогелі синтезі жүргізілді. Гидрогельдердің көлем-фазалық сипаттамалары (гидрогельдердің суда, қышқылда және сілтіде, сол сияқты аралас еріткіште ісіну кинетикасы) анықталған. Гидрогель көлеміне сұйықтықтың диффузиялану механизмі, ААМ-АК/ЭДТА (3:1) гидрогелі көлеміне судың диффузиялануы Фик заңына бағынатындығы көрсетілген.

Possibility of development of amphoteric complexons for extraction of rare-earth elements ions is investigated. It was carried out the *in situ* synthesis of AAm-AA/EDTA (3:1) hydrogel with inclusion of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) into volume of hydrogels during radical copolymerization and simultaneous sewing together of a mix of acrylamide (AAm) and acrylic acid (AA) (3:1) monomers. Volume-phase characteristics of hydrogels (kinetics of swellings of hydrogels in water, acid and alkali, and also in the mixed solvent) are investigated. The mechanism of diffusion of a liquid into volume of hydrogels is revealed. It is shown that water diffusion into volume of AAm-AA/EDTA (3:1) hydrogels is in accordance with Fick's law.

В последние годы перспективным направлением Hi-Tech является создание новых полимерных материалов со специфическими свойствами. Во многом технологические процессы по созданию таких материалов связаны с разработкой новых полимерных композитов, представляющих смеси двух или нескольких полимеров. Такая структура композитов способствует усилению и взаимодополнению индивидуальных свойств макромолекулярных компонентов. Кроме того, появляются новые свойства, не характерные для их составляющих. Это позволяет производителям конструировать новые композиционные полимеры с заданными эксплуатационными характеристиками [1–3].

Оптимальное сочетание индивидуальных и специфических свойств многокомпонентных систем расширяет области их практического использования. Известно применение полимерных гидрогелей в

нефтяной промышленности, сельском хозяйстве, медицине, парфюмерии, электронике и т.д. [4]. Особый интерес представляет получение композиционных сорбентов на основе полимерных гидрогелей для извлечения ионов металлов.

В данной работе исследована возможность создания комплексонов амфотерной природы для извлечения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). С этой целью использовали гидрогель на основе акриламида (ААм) и акриловой кислоты (АК) с иммобилизованной в матрицу гидрогеля этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). ЭДТА благодаря амфотерной природе, т.е. наличию в структуре как аминных, так и карбоксильных групп, может взаимодействовать с РЗЭ с образованием устойчивых внутрикомплексных соединений.

Экспериментальная часть

Акриламид (ААм), акриловая кислота (АК), N,N-метилен-бис-акриламид (МБАА) — продукты фирмы «Aldrich Chemical Co.» (США) марки «ч» использовали без дополнительной очистки. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) является коммерческим продуктом.

Синтез гидрогелей ААм–АК и иммобилизацию ЭДТА в матрицу ААм–АК проводили в условиях *in situ* путем включения ЭДТА в объем гидрогелей в ходе радикальной сополимеризации и одновременного сшивания смеси мономеров ААм и АК (3:1) [5].

Реакционную смесь, состоящую из акриламида (225 мг), водного раствора ЭДТА ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 мл), акриловой кислоты (0,75 мл), сшивающего агента — N,N'-метилен-бис-акриламид (МБА) (10 мг) и инициатора — персульфата аммония (ПСА) (10 мг), тщательно перемешивали до полной гомогенизации и продували инертным газом в течение 2–3 минут. В смесь вносили катализатор — N,N,N,N-тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) (1 мг) и термостатировали при 60 °С в течение 30 мин. Полученные образцы для удаления остаточных продуктов реакции периодически промывали дистиллированной водой в течение недели.

Равновесную степень набухания (α) гидрогелей (в г/г) определяли гравиметрически измерением массы набухшего и сухого геля и вычисляли согласно формуле

$$\alpha = (m - m_0)/m_0,$$

где m — масса равновесно набухшего полимера, г; m_0 — масса сухого полимера, г. Значение степени набухания определяли как усредненное значение трех параллельных опытов.

Скорость набухания вычисляли согласно [6]:

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

где k — постоянная скорости набухания; n — характеристическая экспонента, описывающая тип проникающего транспортного механизма; t — время адсорбции; M_t — масса водного раствора ЭДТА, адсорбированного за время t ; M_∞ — масса водного раствора ЭДТА, адсорбированного за бесконечное время t_∞ . Константу k рассчитывали из 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 $M_t/M_\infty < 0,6$.

Результаты и обсуждение

В условиях проведения радикальной сополимеризации *in situ* молекулы ЭДТА оказываются иммобилизованными в матрицу гидрогелей ААм и АК. Иммобилизация осуществляется путем образования ионных контактов с участием звеньев акриловой кислоты пространственной сетки (рис. 1).

Были определены коэффициенты набухания гелей ААм–АК–ЭДТА (концентрация ЭДТА: $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/л) в воде (ЭДТА), 0,1 н. растворе гидроксида натрия, 0,1 н. растворе соляной кислоты и 5 %-ном растворе NH_4OH . Из кривых набухания и зависимости $\ln(m_t/m_\infty)$ от $\ln t$ определены параметры n и k , отражающие механизм диффузии жидкости в объем гелей ААм–АК (3:1 и 2:1 моль/моль), ААм–АК–ЭДТА (концентрация ЭДТА: $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/л). Они составляют для ААм–АК = 2:1 моль/моль при сорбции ЭДТА $n = 0,85$ и $k = 0,037$, ААм–АК = 3:1 моль/моль при сорбции ЭДТА $n = 0,101$ и $k = 1,0 \cdot 10^{-2}$, ААм–АК–ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$ моль/л) $n = 0,03$ и $k = 0,499$ (рис. 2, табл.), ААм–АК–ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$ моль/л) $n = 0,03$ и $k = 0,501$ (рис. 3, табл.), ААм–АК–ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ моль/л) $n = 0,02$ и $k = 0,532$ (рис. 4, табл.).

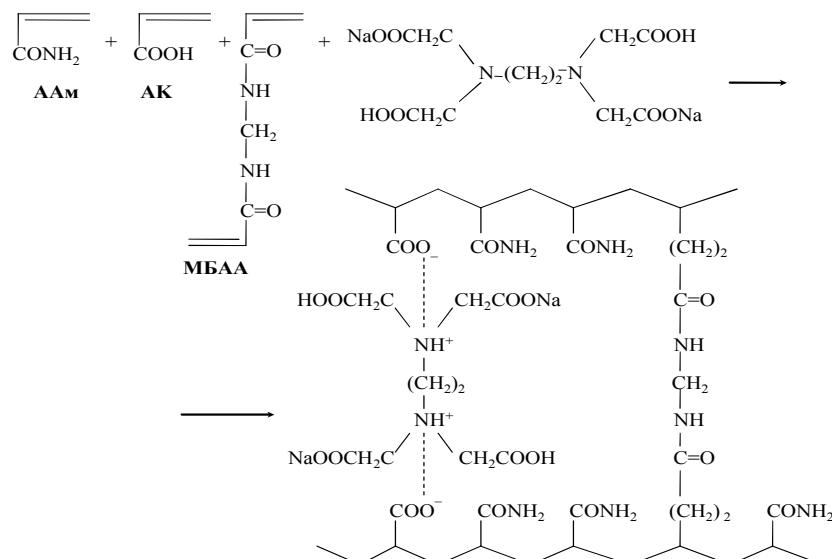


Рис. 1. Имобилизация ЭДТА в объем гидрогеля ААм-АК в условиях полимеризации *in situ*

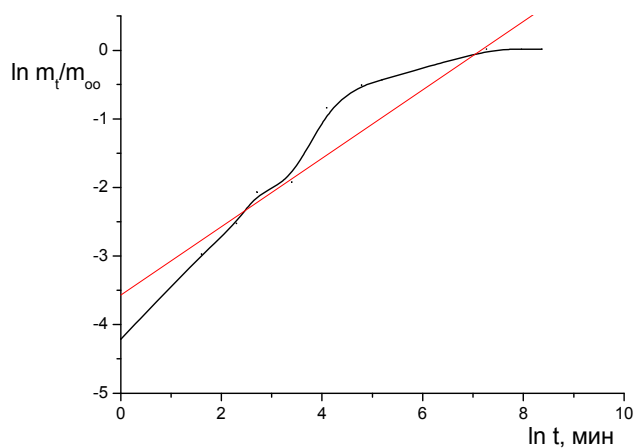


Рис. 2. Механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля ПААм-АК-ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$)

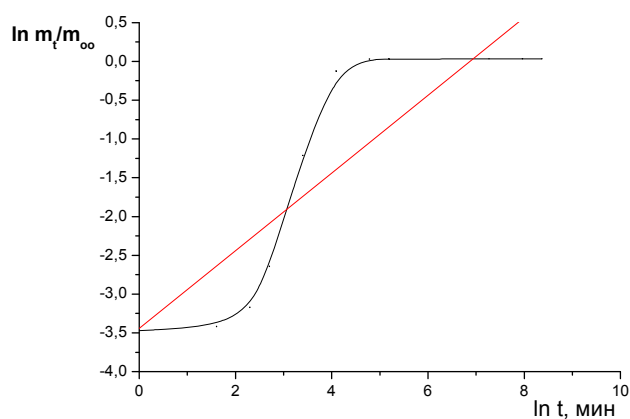


Рис. 3. Механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля ПААм-АК-ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$)

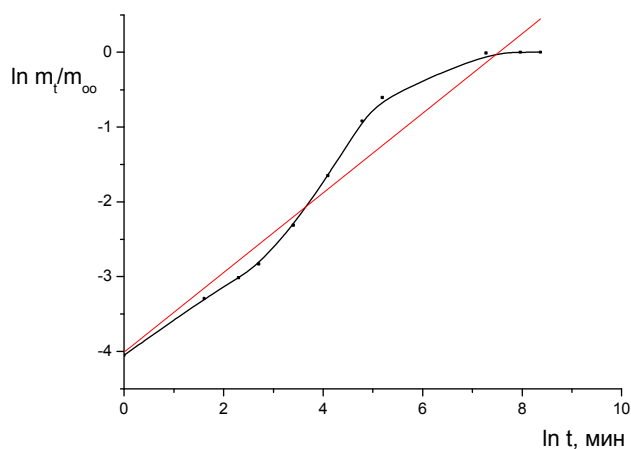


Рис. 4. Механизм диффузии жидкости в объем гидрогеля ПААм-АК-ЭДТА ($C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$)

Значения n и k гидрогелей ПААм–АК–ЭДТА с различной концентрацией ЭДТА

Концентрация ЭДТА, моль/л	n	k
10^{-1}	0,02815	0,4988
10^{-2}	0,03198	0,5007
10^{-3}	0,01812	0,5324

При $n = 0,5$ процесс диффузии жидкости внутрь геля подчиняется закону Фика, при $n > 0,5$ происходит аномальный транспорт жидкости, а при $n = 1$ реализуется релаксационно-контролируемый транспорт воды в объем сетки. В нашем случае для образца составом ААм–АК = 2:1 моль/моль $n > 0,5$, что указывает на аномальный транспорт жидкости; в остальных случаях процесс диффузии внутрь геля подчиняется закону Фика.

На рисунке 5 представлена зависимость степени набухания гидрогелей от ионной силы. С ростом ионной силы раствора объемы гидрогелей ААм–АК/ЭДТА постепенно сжимаются. Это связано с экранированием одноименно заряженных звеньев полиэлектролитов низкомолекулярными ионами и подавлением полиэлектролитной аномалии.

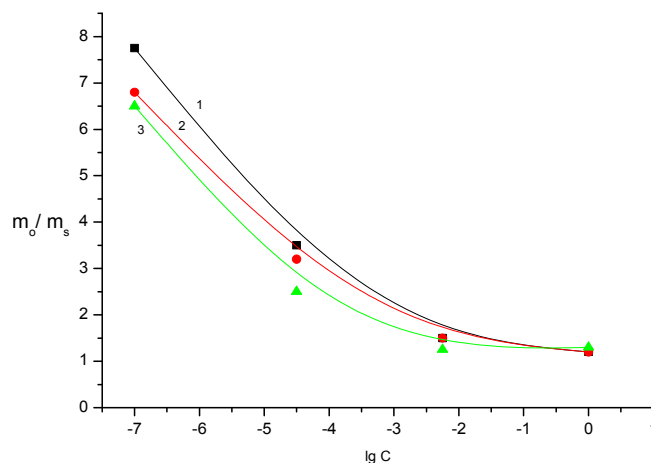


Рис. 5. Зависимость степени набухания гидрогелей ПААм–АК–ЭДТА от ионной силы: 1 — $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-1}$ М; 2 — $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-2}$ М; 3 — $C_{\text{ЭДТА}} = 10^{-3}$ М

Изучено влияние состава смешанного растворителя (H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) на поведение гидрогелей (рис. 6).

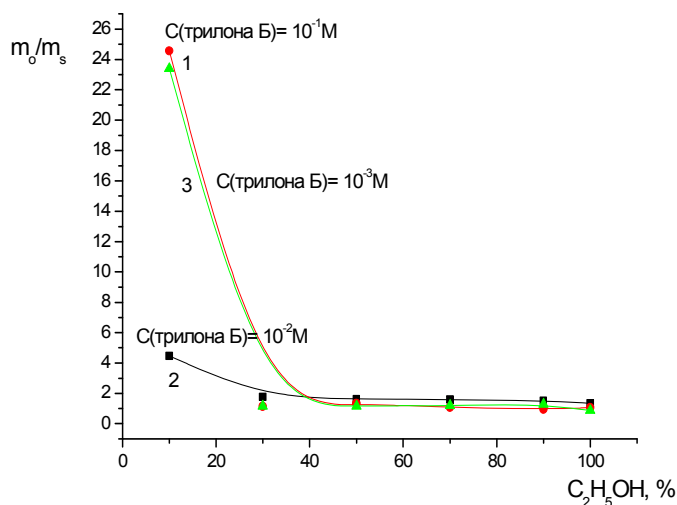


Рис. 6. Влияние состава растворителя на гидрогели ПААм–АК–ЭДТА с разной концентрацией ЭДТА

Как видно из рисунка, в смеси вода–этанол наблюдается постепенное сжатие полимерной сетки, что, вероятно, обусловлено, с одной стороны, постепенным ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к гидрофильным участкам макромолекул, а с другой — конденсацией противоионов с полиионами, иммобилизованными в матрицу гидрогеля, в среде с низкой диэлектрической проницаемостью.

Изучено поведение гидрогелей в 0,1 н. растворах HCl, NaOH и NH₄OH (5 %). Обнаружено, что в кислой среде все гидрогели ААм–АК/ЭДТА коллапсируют, тогда как в щелочной среде набухают по сравнению с исходным объемом. По всей вероятности, такое поведение обусловлено ионизацией карбоксильных групп в растворе 0,1 н. NaOH, 5 %-ного NH₄OH и подавлением ионизации карбоксильных звеньев в 0,1 н. HCl. Степень набухания в 5 %-ном растворе NH₄OH выше, чем в среде 0,1 н. NaOH, хотя в обоих случаях происходит ионизация карбоксильных групп сетки. Это, по-видимому, связано с различием в специфическом связывании противоионов (Na⁺, NH₄⁺) отрицательно заряженной сеткой. Иными словами, гидратированный ион Na⁺ с меньшим радиусом взаимодействует с карбоксилат-ионами сетки сильнее, чем с большим радиусом NH₄⁺.

Таким образом, методом радикальной сополимеризации *in situ* произведена иммобилизация молекул ЭДТА в матрицу гидрогелей ААм и АК. Изучены свойства гидрогелей (кинетика набухания гидрогелей в воде, кислоте и щелочи, а также в смешанном растворителе). Выявлен механизм диффузии жидкости в объем гидрогелей. Показано, что диффузия воды в объем гидрогелей ААм–АК/ЭДТА (3:1) подчиняется закону Фика.

References

1. Dukjoon Kim, Kinam Park. Swelling and mechanical properties of superporous hydrogels of poly(acrylamide-co-acrylic acid)/polyethylenimine interpenetrating polymer networks // *Polymer*. — 2004. — Vol. 45. — P. 189–196.
2. Ogawa Y., Ogawa K., Kokufuta E. Swelling-shrinking behavior of a polyampholyte gel composed of positively charged networks with immobilized polyanions // *Langmuir*. — 2004. — Vol. 20. — P. 2546–2552.
3. Mohan Y.M., Dickson J. P., Geckeler K.E. Swelling and diffusion characteristics of novel semi-interpenetrating network hydrogels composed of poly[(acrylamide)-co-(sodium acrylate)] and poly[(vinylsulfonic acid) sodium salt] // *Polym. Intern.* — 2006. — Vol. 56(2). — P. 175–185.
4. Ibraeva Zh.E., Hahn M. et al. Swelling behavior and complex formation ability of ternary amphoteric gels based on allylamine derivatives and maleic acid // *Macromol. Mater. Eng.* — 2005. — Vol. 290. — P. 769–777.
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.

Физикохимия халькогенидов металлов и некоторые аспекты их практического применения как отдельное направление научной школы академика Е.А.Букетова. Краткий обзор

Physical chemistry of metal chalcogenides and some aspects of their practical application as a separate line of academician E.A.Buketov's scientific school. The Overview

Амерханова Ш.К.

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

Металл халькогенидтері негізіндегі ионселективті электродтарды шынайы жүйелердің потенциометрлік анализінде қолдану мүмкіндіктері бойынша қысқаша шолу келтірілген. Аналитикалық сипаттамалары бойынша халькогенидті электродтар классикалық электродтарға және оларды теориялық және практикалық (жай және күрделі технологиялық) мәселелердің шешімінде қолдануға болатыны анықталған. Осындай электродтардың сульфидті кендерді таңдамалы флотациялау процесін бақылауда, сулы және сулы-органикалық ерітінділерде, металполимерлі жүйелерді зерттеуде қолдану мүмкіндіктері талқыланған.

A brief overview of the possibilities of using ion-selective electrodes based on chalcogenide metal in the potentiometric analysis of real systems is presented. It was established that the chalcogenide electrodes on the analytical characteristics are not inferior to classical electrodes and they can be applied to solve theoretical and practical (simple and complex technological) problems. The possibilities of using such electrodes to control the selective flotation process of sulfide ores in the study of metal-polymer systems in aqueous and aqueous-organic solutions were discussed.

Халькогениды переходных металлов, помимо практического применения в термо- и фотоэлектрических преобразователях, часто используются как уникальные модельные объекты в физике твердого тела. Уникальное сочетание полупроводниковых, люминесцентных, фото- и пьезоэлектрических свойств положено в основу применения халькогенидов в микроэлектронике.

В Казахстане начало систематическим электрохимическим и физико-химическим исследованиям халькогенов и халькогенидов было положено выдающимся ученым академиком АН КазССР Е.А.Букетовым.

В 1975 г. на кафедре физической и аналитической химии, при непосредственном участии академика Евнея Арстановича Букетова, была образована лаборатория, которая первоначально называлась лабораторией электрохимических методов исследования халькогенов и халькогенидов. Её первым руководителем был д.х.н. Геннадий Владимирович Макаров. В 1980 г. лаборатория перешла в состав проблемной лаборатории по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. С 1990 г. лаборатория вновь переходит в состав кафедры физической и аналитической химии.

Значительный вклад в исследование физикохимии электродных процессов внесли академик НАН РК М.Ж.Журинов (ныне президент НАН РК), д.х.н., профессор, лауреат премии «Тарлан» Х.К.Оспанов.

Вопросами применения электрохимических аспектов в геологии халькогенидов занимался Л.Г.Козорин; также внесли свою лепту в исследования халькогенидов д.х.н., профессор А.Б.Баешов, д.х.н. К.Т.Рустембеков. Возможности применения халькогенидов железа (пирита) в каталитической переработке тяжелого и твердого углеводородного сырья изучает д.х.н., проф. М.И.Байкенов.

Огромный вклад карагандинских ученых в химию халькогенов и халькогенидов был признан на всем постсоветском пространстве, о чем свидетельствуют 5 Всесоюзных конференций, проведенных на базе нашего университета и Химико-металлургического института им.Ж.Абишева.

С середины семидесятых до начала 2000-х годов научные интересы группы были сосредоточены на двух основных направлениях. Первое из них — электрофизические и электрохимические свойства халькогенидов металлов. В этот период бурно развивались области исследования особенностей строения, физико-химических свойств халькогенидов подгруппы меди и железа; электрофизических и электрохимических характеристик халькогенидов подгруппы меди и железа; влияния фазового со-

става халькогенидов меди (I) на механизм электропроводности, освещенности — на величину стационарного потенциала электрода, среды — на токи гальванических пар; формирования двойного электрического слоя на халькогенидах меди в растворах электролитов.

Эти изыскания представляют интерес и с позиций теоретического анализа физико-химической базы данных, имеющейся в литературе, включая полученный обширный материал по исследованию физико-химических и электрохимических характеристик природных и синтетических халькогенидов подгруппы меди и металлов первого переходного ряда. Работая в этом направлении, мы впервые натолкнулись на интересные свойства полупроводниковых материалов. Отличительной особенностью халькогенидных материалов является возможность реализации на границе электрод-раствор реакции как электронного, так и ионного обмена, что позволяет использовать халькогенидные ИСЭ в качестве ионометрических и редоксометрических электродов, в зависимости от выбора условий.

Второе направление связано с использованием природных и синтетических халькогенидных материалов в качестве ионоселективных электродов, в потенциометрическом анализе для решения научных задач теоретического и прикладного характера. Подходы, развитые в работе, и выводы имеют значение для физической химии, теоретической электрохимии халькогенидов, а также для решения прикладных задач.

Халькогениды меди и металлов первого переходного ряда хорошо зарекомендовали себя в качестве индикаторных электродов, благодаря своей обратимости к одноименным ионам металла, ионам гидроксония $[H_3O^+]$, чувствительности к редокс-системам [1]. Следует отметить, что конечным продуктом любого технологического процесса являются комплексные частицы, поэтому исследование процессов комплексообразования представляет определенный интерес для технологов и аналитиков, ибо показатель устойчивости комплексных соединений является ориентиром при выборе селективно действующих реагентов в гидрометаллургии, в аналитической химии. В связи с этим была установлена возможность применения датчиков на основе халькогенидов металлов в изучении процессов комплексообразования ионов металлов (тяжелых, благородных) с низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями, что позволило рассчитать важные термодинамические параметры комплексообразующих процессов [1].

Широкое внедрение в практику научных работ дало импульс к развитию новых экспериментальных методов, позволяющих определять количественный состав и свойства комплексов металлов в различных водных и водно-органических средах, модельных и промышленных электролитах, с применением ионоселективных электродов на основе халькогенидов металлов (потенциометрический анализ).

В 2002 г. была издана монография «Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика», в которой освещены теоретические и прикладные аспекты физической химии и электрохимии халькогенидов подгруппы меди и железа. Особое внимание в ней уделено аналитической части — определению качественного и количественного состава электролитов, контролю простых и сложных технологических процессов. По результатам этих исследований в 2004 г. была защищена докторская диссертация на тему «Электрохимические и физико-химические свойства халькогенидов подгруппы меди и металлов первого переходного ряда» [2].

Установленные ионоселективные свойства халькогенидов переходных металлов были использованы в решении теоретических и прикладных задач.

Т а б л и ц а 1

**Константы устойчивости некоторых комплексообразующих агентов (в воде при 20 °С)
с ионами Ag^+ и Cu^{2+} , найденные с помощью ИСЭ Ag_2S и Cu_2S**

Лиганд	Ионы Ag^+			Ионы Cu^{2+}		
	$K_{ср}$ [2]	$K_{эксп}$ (инд. электрод Ag_2S)	S_r	$K_{ср}$ [2]	$K_{эксп}$ (инд. электрод Cu_2S)	S_r
Аммиак	$1,08 \cdot 10^7$	$6,08 \cdot 10^7$	0,01	$2,30 \cdot 10^{13}$	$6,60 \cdot 10^{13}$	0,02
Изониазид	—	$4,00 \cdot 10^6$	0,02	—	$5,10 \cdot 10^7$	0,01
Кордиамин	—	$1,10 \cdot 10^2$	0,01	—	$2,00 \cdot 10^6$	0,02
Уротропин	—	$4,60 \cdot 10^2$	0,01	—	$2,20 \cdot 10^2$	0,02
Аланин	$4,20 \cdot 10^3$	$7,40 \cdot 10^3$	0,02	$3,20 \cdot 10^8$	$7,90 \cdot 10^8$	0,01
Глицин	$3,20 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^3$	0,02	$1,80 \cdot 10^{15}$	$4,50 \cdot 10^{15}$	0,02

В таблице 1 приведены экспериментально рассчитанные константы устойчивости ионов Ag^+ и Cu^{2+} с некоторыми лекарственными препаратами, определенные с помощью халькогенидных электродов в качестве индикаторных [2–4].

Как показано в таблице 1, константы устойчивости хорошо согласуются со справочными данными.

Известно, что редокс-реакции составляют основу большого числа технологических процессов, поэтому широкое использование оксидометрии в разных отраслях промышленности для контроля и регулирования многих производств — естественное отражение этого обстоятельства. Халькогенидные электроды используются в мониторинге объектов окружающей среды и контроля технологических процессов, в частности, разработаны:

- методика потенциометрического контроля (схема автоматической подачи алюминиевого порошка в реактор с потенциометрическим контролем внедрена на ОАО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия) [5–6];
- методики потенциометрического определения с помощью халькогенидных электродов селена, теллура, способ контроля концентрации ионов меди (II) и водорода в электролитах меднения рафинирования (Балхашский горно-металлургический комбинат, Казахстан);
- способ извлечения и утилизации ионов хрома из сточных вод АО «МитталСтил Темиртау» (Казахстан);
- способ потенциометрического определения содержания свинца в бензине с помощью халькогенидных датчиков [7–9].

В качестве примера можно привести результаты экспериментальных исследований возможности использования халькогенидных электродов для ионометрического определения ионов тяжелых металлов в воде, поступающей из поверхностных водосточных сооружений для технологических нужд и сбросных вод после локальной очистки металлургического комбината АО «МитталСтил Темиртау». Основными источниками загрязнения сточных вод являются ионы меди, никеля, железа, свинца, хрома, хлоридов, сульфатов и алюминия. Определение ионов металлов в воде проводили, строго контролируя pH измеряемой среды буферными растворами, при низком концентрационном содержании определяемых металлов. Исследуемую пробу воды концентрировали выпариванием объема в 5 раз. При комплексонометрическом определении ионов меди и железа в качестве титранта использовали ЭДТА, ионы свинца определяли методом осаждения. В таблице 2 представлены данные анализа воды на ионы свинца, меди и железа потенциометрическим и колориметрическим (контрольным) методом.

Т а б л и ц а 2

Результаты определения ионов тяжелых металлов в сточных водах металлургического комбината АО «МитталСтил Темиртау» ($n = 4$; $P = 0,95$)

Анализируемые пробы воды	Предлагаемый метод					
	FeS_2	S_r	Cu_2S	S_r	FeS_2	S_r
	$C_{\text{Fe}^{n+}}$, мг/л $\pm\delta$		$C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л $\pm\delta$		$C_{\text{Pb}^{2+}}$, мг/л $\pm\delta$	
I	0,11 $\pm$ 0,03	0,016	0,21 $\pm$ 0,01	0,001	0,83 $\pm$ 0,04	0,002
II	0,16 $\pm$ 0,05	0,022	0,21 $\pm$ 0,02	0,009	0,64 $\pm$ 0,02	0,003
Контрольный метод [9]						
Проба воды	$C_{\text{Fe}^{n+}}$, мг/л $\pm\delta$	S_r	$C_{\text{Cu}^{2+}}$, мг/л $\pm\delta$	S_r	$C_{\text{Pb}^{2+}}$, мг/л $\pm\delta$	S_r
I	0,11 $\pm$ 0,04	0,002	0,21 $\pm$ 0,05	0,004	0,73 $\pm$ 0,03	0,014
II	0,15 $\pm$ 0,03	0,013	0,21 $\pm$ 0,04	0,025	0,59 $\pm$ 0,02	0,130

По полученным результатам выявлено, что стабильность параметров чувствительности халькогенидных электродов на ионы тяжелых металлов обеспечивает возможность анализа сложных водных сред, в том числе и в мониторинговом режиме. Настоящий способ разработан и внедрен в отдел охраны природы АО «МитталСтил Темиртау».

Кроме того, согласно основной задаче — минимизации негативного влияния нефтегазовой индустрии на окружающую среду и разработки корпоративных систем экологического мониторинга — нами был проведен анализ содержания хлористых солей в нефти. В качестве индикаторного электро-

да служил твердофазный $\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$, полученный путем прессования двух солей с твердым внутренним серебряным контактом, и для сравнения — серебряный, согласно ГОСТу 21534–76. Титрование проводили аналогично методике [10]. Результаты потенциометрического титрования представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Результаты потенциометрического определения содержания хлористых солей в водной вытяжке нефти Узеньского (I) и Кулекольского (II) месторождений

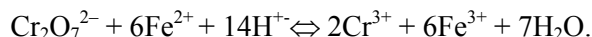
Электрод	ΔE , мВ		Содержание хлористых солей, мг/л	
	I	II	I	II
			$C_{\Sigma \text{Cl}^-} \pm Sr$	$C_{\Sigma \text{Cl}^-} \pm Sr$
$\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$	200	180	$151 \pm 0,01$	$49 \pm 0,01$
Ag	95	45	$120 \pm 0,1$	$30 \pm 0,01$

Исследуемый электрод обладает достаточными аналитическими возможностями, такими, например, как химическая устойчивость сенсора в растворах сложного состава. Следовательно, использование сульфидного электрода в смеси ($\text{Ag}_2\text{S}+\text{AgCl}$) вполне правомерно для этих целей [11].

Потенциальные возможности халькогенидных электродов не ограничиваются приведенными выше примерами.

В результате серий проведенных исследований была установлена возможность использования халькогенида — сульфида никеля — в анализе хромсодержащих электролитов, получен патент на разработку способа потенциометрического определения ионов хрома (VI) в сточных водах гальванического производства [12]. Были проведены опытно-промышленные испытания в АО «МитталСтил Темиртау» (2007 г.).

Определение хрома (VI) проводилось с раствором двойной сернокислой соли закиси железа-аммония. Электрохимическая реакция, протекающая с участием этой редокс-системы в присутствии ионов Cr^{6+} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) выражается уравнением



Способ осуществляется следующим образом: электрод помещают в стаканчик с аликвотной частью испытуемого раствора на фоне серной кислоты и проводят потенциометрическое титрование, т.е. строятся зависимость $E_{\text{Ni}_3\text{S}_2} - V$ мл титранта $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

После прибавления титрованного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ионы хрома (VI) восстанавливаются до хрома (III). Результаты титрования ионов хрома (VI) раствором двойной сернокислой соли закиси железа-аммония на фоне серной кислоты на компактном электроде представлены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

Результаты потенциометрического определения ионов хрома (VI) с помощью электрода состава Ni_3S_2

Величины	Типы электродов	
	Pt	Ni_3S_2
ΔE , мВ	16	60
Взято, моль/л	0,016	0,016
Найдено, моль/л	0,01	0,015
S_r	0,0078	0,0016

Электрод состава Ni_3S_2 чувствителен к электронам, что позволяет, удачно используя эти свойства, определять ионы хрома (VI) по методу окисления-восстановления. Контроль результатов осуществляли по классическому платиновому электроду, при этом преимущество сульфидного электрода по сравнению с другими очевидно.

В настоящее время халькогенидные электроды мы применяем в различных целях, например, в контроле за процессом избирательной флотации сульфидных руд, в изучении металлополимерных

систем в водных и водно-органических растворах. Это послужило основой для развития исследований в следующих направлениях:

- физико-химическое исследование процессов комплексообразования тяжелых, благородных металлов и РЗЭ с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями;
- разработка научной базы для использования высокоэффективных отечественных флотореагентов в целях обогащения полезных ископаемых;
- синтез и исследование новых композитных материалов (пленочные, порошкообразные), полученных на основе водорастворимых полимеров, модифицированных наночастицами серебра, редкоземельными элементами (самарий, европий), биологически активными добавками различного назначения.

Также проводятся исследования по разработке научных основ синтеза и исследования свойств новых нанодисперсных композиционных материалов, модифицированных веществами различной природы (металлы, неметаллы, биологические наполнители). Актуальность научного исследования не вызывает сомнений, так как на подобных исследованиях сфокусировано внимание многих ученых. В нашем случае новизна разработки заключается в использовании в процессе синтеза электрохимической модификации путем воздействия электрическим током (постоянным и переменным) в различных режимах на исходные вещества и промежуточные продукты. В результате все свойственные композитному материалу эффекты увеличиваются в несколько раз. В изучении характера поведения композитных материалов в различных по природе средах мы используем халькогенидные и заводские ионоселективные электроды [13–20].

Наряду с этим изучаются вопросы, связанные с поиском и выбором реагентов для обогащения сульфидных руд, в частности, выявление критериев избирательности (селективности) реагентов, проявляющих флотационную активность или потенциально обладающих ею для прогнозирования и управления степенью избирательного действия флотореагентов по отношению к полиметаллическим рудам. В рамках указанного выше направления были получены результаты, касающиеся термодинамики процессов взаимодействия флотореагентов с ионами переходных металлов, их адсорбционной активности, а также возможности использования этих данных в прогнозе флотационной активности соединений, так как результаты предварительных лабораторных испытаний хорошо согласуются с прогнозируемыми значениями, полученными путем термодинамического анализа. Результаты исследований обсуждены и опубликованы в ведущих научных журналах ближнего и дальнего зарубежья [21–23].

В целом за период существования лаборатории были защищены 2 докторские, 5 кандидатских диссертаций, подготовлены более 200 дипломников и магистров. Результаты исследований опубликованы в виде 1 монографии, 3 авторских свидетельств СССР, 3 предпатентов РК, 2 патентов на изобретение РК, 2 инновационных патентов РК, более 200 научных работ.

Лаборатория тесно сотрудничает со следующими институтами и организациями: Институт неорганической химии им. академика А.В.Николаева СО РАН, химический факультет Вроцлавского технологического университета, Национальный университет Малайзии, Университет Ридинга (Великобритания), Институт органического катализа и электрохимии, кафедра физической химии и электрохимии КазНУ им. аль-Фараби.

Необходимо отметить, что кафедра физической и аналитической химии во главе с профессором А.С.Масалимовым оказывает поддержку и создает условия для проведения всех лабораторных исследований.

В настоящей статье приведен лишь краткий анализ научно-исследовательской деятельности лаборатории термодинамики координационных соединений.

В заключение хотелось бы отметить, что использование полупроводниковых материалов открывает новые возможности для реализации селективных измерений. Сейчас, когда имеется большое количество ИСЭ, достаточно стабильных в реальных средах, возможность создания автоматизированных систем для контроля технологических процессов реально возрастает, и к этому, пожалуй, надо стремиться.

References

1. Amerkhanova Sh.K. The metal chalcogenides in potentiometry. Theory, methods, practice: Monograph. — Karaganda: Publ. «Profobrazovanie», 2002. — 141 p.
2. Amerkhanova Sh.K. Electrochemical and physical-chemical properties of chalcogenides and copper subgroup metals of the first transition series: Authoref. Dis.... Dr. Chem. Sci.: 25.02.2005. — Karaganda, 2004. — 50 p.
3. Amerkhanova Sh.K., Serikpaeva D.S. Thermodynamic study of aminoacidic complexes of copper (II) and iron (II) using chalcogenide electrode // Russian Journal of Physical Chemistry. — 2003. — Vol. 77. — № 2. — P. 376–378.
4. Amerkhanova Sh.K. Determination of stability constants of some complexing agents with the sulphides of copper and silver // Proceedings of the higher education institutions «Chemistry and Chemical Engineering». — 2003. — Vol. 46. — № 3. — P. 68–69.
5. Amerkhanova Sh.K. Potentiometric monitoring of the reduction reaction of selenium (IV) by aluminum powder // Proceedings of the higher education institutions «Chemistry and Chemical Engineering». — 2001. — Vol. 44. — № 2. — P. 15–17.
6. Amerkhanova Sh.K. Potentiometric cell for continuous process control // Proceedings of the higher education institutions «Chemistry and Chemical Technology». — 2001. — Vol. 44. — № 2. — P. 153.
7. Amerkhanova Sh.K. Method for determination of copper and selenium in the simultaneous presence in solution: patent number 13 189 Kazakhstan: G01N27/48, G01N27/00; applicant and the patentee is E.A.Buketov KSU. — № 2001/0630.1; appl. 05/07/2001; publ. August, 2006. — Bull. № 8 (Kazakhstan).
8. Amerkhanova Sh.K. The method of potentiometric determination of lead using chalcogenide sensors: patent number 13 190 Kazakhstan: G01N27/48; applicant and the patentee is E.A.Buketov KSU. — № 2001/0631.1; appl. 05/07/2001; publ. August, 2006. Bull. № 8 (Kazakhstan).
9. Reference of chemist. — L.: Chemistry, 1971. — Vol. III. — 1008 p.
10. Yongnian Ni. Simultaneous determination of mixtures of acids by potentiometric titration // Anal. chim. acta. — 1998. — Vol. 367. — № 1–3. — P. 145–152.
11. Amerkhanova Sh.K., Serikpaeva D.S. About the application of chalcogenide sensors in the determination of heavy metals and chlorine in wastewater // Proceedings of the III Republic. Scien.-Tech. Conf. «The problems of modern science: relevance, trends and perspectives». — Ust-Kamenogorsk, 2002. — P. 244–246.
12. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M. The method of potentiometric determination of Cr (VI); Report on the issue of innovation patent for the invention of 02.07.2010, Kazakhstan: S10N27/06 (2009.01), the applicant and the patentee E.A.Buketov KSU. — № 2009/1702.1; appl.23.12.2010.
13. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Solution thermodynamics of rare-earth metal ions — physicochemical study // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1 (2009) 012016 (6pp), 0,37 p.l.
14. Amerkhanova Sh.K., Uali A.S. Thermodynamic modeling of cooperative interaction processes of medical products with metals Chemistry in the New World of Bioengineering and Synthetic Biology: book of abstracts (22–24 September 2008, Said Business School, Oxford, UK), P. 22.
15. Amerkhanova Sh.K., Zhurinov M.Zh. Chalcogenide electrodes in potentiometric control of processing of chalcogens // The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008): CD of abstracts (9–13 December 2008, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan), LP1.
16. Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S., Uali A.S. Solution thermodynamics of rare-earth metal ions — physicochemical study // The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008): CD of abstracts (9–13 December 2008, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan), AAP1.
17. Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S. et al. Hydrodynamical properties and gel formation of polyvinyl alcohol // 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society and 3rd Workshop of COST Action D43: book of abstracts (6–11 September 2009, Antalya, Turkey), P.IV.027.
18. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R. M., Uali A.S. Synthesis and properties of nanoparticle-modified polymers from aqueous solutions // 42nd IUPAC Congress: Chemistry Solutions, (2–7 August 2009, SECC, Glasgow, UK) P.617015.
19. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M. et al. Interaction of Cu²⁺ with tartaric acid in the presense of polyvinyl alcohol in water solution // Education and science without borders. — Prague, 2010. — Vol. 1. — № 1. — P. 123–125.
20. Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S., Shlyapov R.M. et al. Reactivity Rating of Indicators in the Polyvinyl Alcohol Solution // 24th Conference of the European Colloid and Interface Society: book of abstracts (5–10 September 2010, Prague, Czech Republic), P. 2.64.
21. Amerkhanova Sh.K., Khairova G.K. et al. Physical-chemical aspects of selection of high domestic flotation reagents in mineral processing // Resource fertile, low-waste technologies and environmental development of the subsoil: mater. VII intern. conf. (15–19 september 2008). — M.–Yerevan, 2008. — P. 182–184.
22. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Bekkulina F.Zh. Thermodynamic aspects of selection of the collectors in sulphidic ores flotation // Separation Science — Theory and Practice 2011: Proceedings of the 1st International Conference on Methods and materials of Separation processes (June 5–9, 2009), Kudowa-Zdroj, Poland, 2011. — P. 131.
23. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. Physical-chemical parameters of adsorption dibutylldithiophosphates of alkali metals and ammonium on the boundary of the solid-liquid // Bulletin of VSU. — 2011. — Vol. 1. — № 5. — P. 607–614.

Сорбционные характеристики полимерных серебросодержащих пленок

Sorption characteristics of polymer silver containing films

Амерханова Ш.К., Уали А.С., Прназарова Г., Курбаналиев Н.

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

Мақалада полимерлі күмісқұрамды қабықшалардың бейорганикалық электролиттер қоспасына қатысты сорбциялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері талқыланған. Сорбцияның кинетикалық қисықтары келтірілген. Сорбциялану дәрежесі су буының қысымының шамасына, демек, ерітінді компоненттерінің еру энтальпиясына тәуелді болатыны анықталды. Алғаш рет ерігіш компоненттерінің өзара және еріткішпен әрекеттесу дәрежесі мен осы ерітінділер үстіндегі су буларының қысымын байланыстыратын өрнек алынды.

This article presents the results of investigation of the sorption characteristics of polymer silver films respect to inorganic electrolytes' mixtures. It was shown the kinetic curves of sorption. It was established that the degree of sorption depends on the pressure of water vapor and, consequently, on the enthalpy of dissolution of the components of the solution. Firstly expression relating the degree of interaction between the components of the solution and a solvent and water vapor pressure over these solutions was been derived.

Рост требований, предъявляемых к композиционным материалам, используемым в различных областях науки и техники, вызывает повышенный интерес исследователей к наноструктурированным системам. Наиболее распространенными из них являются полимерные нанокомпозиты, ценные свойства которых заключаются в полифункциональности и возможности реализации уникальных комбинаций свойств, недостижимых в традиционных материалах. Использование строительных блоков наноразмера делает возможным дизайн и создание новых композитов с необычной «гибкостью» физико-химических свойств, а также синергическими эффектами их эксплуатационных характеристик.

Создание новых металлсодержащих полимерных наноматериалов имеет важное прикладное значение в материаловедении, так как открывает необычные синергические эффекты и свойства наноструктурированных металлов, а также широкие перспективы использования материалов на их основе в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Благодаря большой значимости наночастиц металлов в науке и промышленности представляется существенным понимание изменения их свойств от малых кластеров до состояния в объеме.

При восстановлении ионов металлов или их комплексов в растворах подходящих полимеров образуются золи, в которых наночастицы металла защищены от агрегации и окисления макромолекулярными экранами. В обзорах [1–3] приведено множество примеров синтеза подобных металлических золь, условий их получения, а также показаны свойства и области применения. Разработаны [2] теоретические основы кооперативных нековалентных взаимодействий макромолекул с наночастицами и псевдоматричного синтеза наночастиц новой фазы, формирующейся в полимерных растворах. В частности, была установлена связь размеров наночастиц в золях, получаемых таким способом, с концентрацией полимера, температурой и энергией взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц (при прочих равных условиях, чем сильнее это взаимодействие, тем меньше размер растущей наночастицы, при котором она экранируется макромолекулой и прекращает свой рост).

Если растущие наночастицы оказываются в растворе смеси двух полимеров, способных кооперативно взаимодействовать с поверхностью наночастиц, то такие системы могут вести себя по-разному. При отсутствии взаимодействия между макромолекулами полимеров наночастицы могут либо распределяться между полимерными цепями разного строения, либо избирательно связываться с цепями одного из этих полимеров [3, 4]. Если же макромолекулы способны взаимодействовать друг с другом с образованием интерполимерного комплекса (ИПК), то, в принципе, возможно формирование тройных комплексов, включающих наночастицы и цепи двух полимеров, которые связаны друг с другом в ИПК. Необходимое условие устойчивости водных золь таких комплексов — достаточно хорошая растворимость ИПК. Данному условию отвечают нестехиометрические ИПК, состоящие из длинных цепей одного из полимеров (находящегося в избытке) и более коротких цепей второго полимера. Такие ИПК фактически являются амфифильными блок-сополимерами, поскольку включают свободные гидрофильные фрагменты цепей высокомолекулярного полимера и гидрофобные

фрагменты собственно ИПК. Полагают [5], что существенную роль в стабилизации золей металлов играют гидрофобные взаимодействия макромолекул полимерного протектора с поверхностью металлических наночастиц. В работах [6, 7] было показано, что полимерные протекторы, в молекулы которых введен гидрофобный блок, превосходят обычные полимеры по способности стабилизировать металлические наночастицы, поэтому можно ожидать, что благодаря амфифильной природе нестехиометрические ИПК окажутся эффективными стабилизаторами золей металлов.

Авторами работы [8] проведено комплексное исследование сорбции воды ПВС с применением различных структурно-морфологических методов исследования. Установлено, что в случае сложных по структурно-морфологической организации сорбентов для интерпретации механизма сорбции и расчета термодинамических параметров смещения данные по изотермам сорбции должны быть дополнены результатами прямых структурно-морфологических и физико-механических исследований. Поэтому исследование сорбционных характеристик полимерных пленок, модифицированных наночастицами серебра, по отношению к парам воды является актуальным, поскольку объединяют свойства полимерных пленок как матрицы и наночастиц как активаторов межмолекулярного взаимодействия.

Экспериментальная часть

Синтез полимерных серебросодержащих пленок проводили по методике, описанной в [9]. В работе использовался 8 %-ный раствор поливинилового спирта.

Синтез гелей начинали со смешивания водных растворов полимера ПВС и нитрата серебра (соотношение 2:1 по объему) на магнитной мешалке в течение 10 мин при постепенном нагревании. В результате образовалась гомогенная бесцветная смесь, далее по каплям добавляли восстанавливающий агент, продолжая перемешивание.

Полученную смесь заливали в чашки Петри, которые оставляли чуть приоткрытыми. Пленки образуются в течение 1 недели. Образовавшиеся прозрачные пленки отделяли от чашек Петри и хранили при комнатной температуре в закрытых эксикаторах.

Процессы сорбции паров воды и разных насыщенных растворов электролитов образцами полимерных пленок изучали при разных относительных влажностях среды. Перед началом исследований образцы выдерживали 3 часа в суховоздушном шкафу при температуре 50 °С, затем их переносили в эксикатор с хлоридом кальция и под вакуумом удаляли остатки влаги. Образцы помещали в эксикаторы, наполненные насыщенным водным раствором неорганических солей.

Изменение массы образцов пленки фиксировали в первые сутки 5 раз (первоначально через 1 ч с момента начала опыта, затем через 2, 3, 4, 5 часов соответственно), а далее — 1 раз в сутки. Опыт проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для приготовления насыщенных растворов использовали NH_4Cl , KCl , NaCl , NaNO_3 и мочевины марки (х.ч.) и (ч.д.а.).

Обсуждение результатов

Анализ научной литературы показал, что по сравнению с пленками из чистого поливинилового спирта и аналогичной пленки с частицами золота полимерные пленочные материалы, имеющие в своем составе наночастицы серебра, должны обладать потенциально высокой степенью сорбции, так как давно известно, что использование серебра более результативно в плане усиления различного рода эффектов [10]. В связи с этим нами были выбраны серебросодержащие полимерные пленки. Результаты изучения их физико-химических и структурно-морфологических свойств даны в [9, 11]; результаты исследования сорбционной активности приведены на рисунках 1 и 2.

Величины давления паров воды над насыщенными растворами солей при $T = 283,5 \text{ К}$ 1 — CON_2H_4 , 3 — NH_4Cl ; 2 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ равны 7,702; 7,558 и 6,109 мм рт. ст. Растворы солей сильных электролитов подчиняются закону Рауля только тогда, когда имеют положительное (отрицательное) отклонение. В данном случае имеет место отрицательное отклонение, связанное согласно [12] с большей силой взаимодействия между компонентами водного раствора, чем между каждым компонентом в отдельности и растворителем. При этом происходит выделение тепла и снижение объема (энтропии). Далее были рассчитаны величины давления паров по закону Рауля (теоретические) и изменение энтальпии растворения смеси при $T = 283,5 \text{ К}$, которые соответственно равны 7,63 мм рт. ст. и 15,63 кДж/моль; $\Delta p = -1,5215 \text{ мм рт. ст.}$ и $\Delta H_{\text{раств}} = -15,189 \text{ кДж/моль}$.

Как известно, процесс сорбции заключается в насыщении активных центров (пор) полимерной сетки молекулами растворителя до какого-то конечного значения, что сопровождается набуханием полимера, а кривые имеют фиковский вид [8].

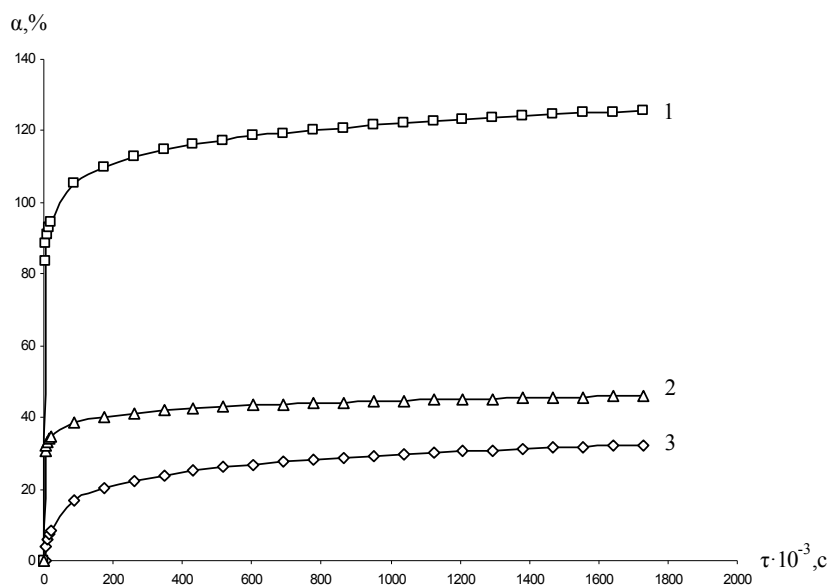


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции паров воды полимерными серебросодержащими пленками: 1 — CON_2H_4 ; 2 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$; 3 — NH_4Cl

Однако резкое повышение давления паров приводит к такому же резкому насыщению центров, которые расположены в поверхностном слое, находящемся ближе к границе раздела фаз, и препятствует проникновению молекул растворителя в глубь сетки, что снижает степень сорбции. Указанные эффекты можно отнести, прежде всего, к насыщенному раствору хлорида аммония, тогда как в случае смеси с мочевиной давление паров воды снижается вследствие образования ассоциатов между компонентами раствора и молекулами растворителя, а вероятность проникновения молекул воды в сетку полимера возрастает [13].

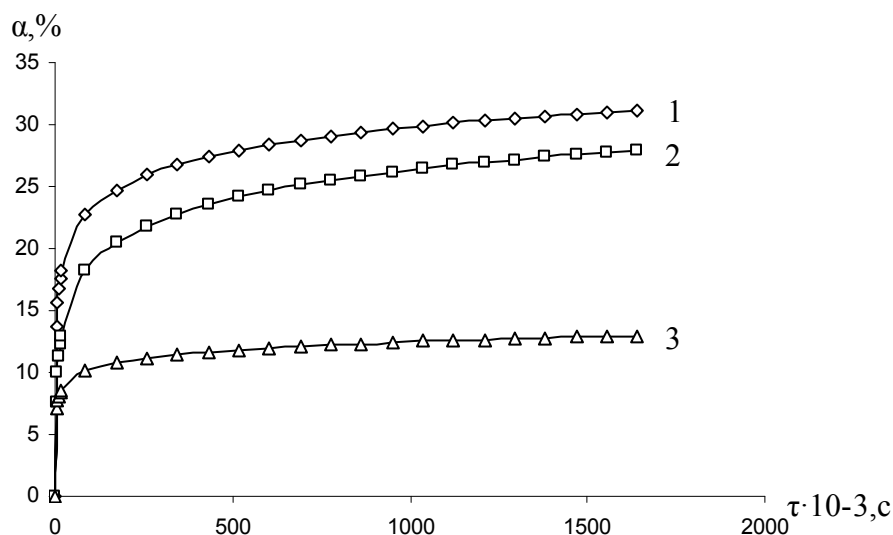


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции неорганических электролитов полимерными серебросодержащими пленками: 1 — $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$; 2 — $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$; 3 — $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$

Величины давления паров воды над насыщенными растворами солей при $T = 303 \text{ K}$ 1 — $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$; 2 — $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$; 3 — $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ изменяются в ряду $23,39 > 21,91 > 21,53 \text{ мм рт. ст.}$ Как указывалось ранее, давление насыщенных паров находится в зависимости от энтальпии растворения солей, а в данном случае — от энтальпии взаимодействия компонентов. Энтальпии растворения чистых веществ составляют для $T = 291 \text{ K}$ $\text{NH}_4\text{Cl} = 16,256$; $\text{KCl} = 18,67$; $\text{NaCl} = 5,127$; $\text{NaNO}_3 = 21,08 \text{ кДж/моль}$. Энтальпии для чистых веществ и для смесей при температуре 303 K приведены в таблице.

Т а б л и ц а

**Энтальпия растворения солей и давление паров воды
над насыщенными растворами солей и их смесей**

Вещество	NaCl	NaNO ₃	KCl	NH ₄ Cl
p , мм рт. ст.	23,76	23,07	26,75	23,61
$\Delta_s H_{303}$, кДж/моль	5,18	21,13	18,72	16,30
Смесь	NH ₄ Cl–KCl	NaCl–NH ₄ Cl	NaCl–NaNO ₃	
$p_{\text{эксп}}$, мм рт. ст.	23,39	21,91	21,53	
$\Delta_s H_{303}$, кДж/моль	17,51	10,74	13,15	
$p_{\text{теор}}$, мм рт. ст.	25,18	23,69	23,42	
Δp , мм рт. ст.	–1,79	–1,78	–1,89	
$\Delta_r H_{303}^0$, кДж/моль	–17,51	–10,74	–13,15	

Как видно из таблицы, изменение отклонения давления насыщенных паров пропорционально изменению энтальпии растворения смеси, учитывая, что знак отклонения показывает возможность образования ассоциатов компонентов раствора, тогда как величина будет соответствовать степени взаимодействия компонентов. Максимальное понижение давления паров воды над насыщенными растворами характерно для смеси $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а минимальное — для $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$, которые равны $-15,26$ и $-0,28 \text{ мм рт.ст.}$ при 303 K . Следовательно, за 100% принимаем изменение давления насыщенных паров для $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а за 0% — $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Уравнение зависимости степени взаимодействия от давления паров воды имеет вид

$$w = 6,675\Delta p - 1,869.$$

Для смесей $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$, $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ степень взаимодействия равна $30,84$; $10,08$; $9,98$; $10,71 \%$, следовательно, добавление органического компонента приводит к усилению процессов ассоциации, а введение хлорида натрия ослабляет межмолекулярные связи; из неорганических компонентов введение NaNO_3 приводит к усилению взаимодействия [13]. Для смесей с одноименным анионом присутствие компонента (соли), в состав которой входит катион большего радиуса, склонный к гидратации и нестабильный, характерно образование более прочных межмолекулярных связей и ассоциатов из трех и более компонентов. Тем самым молекулы растворителя вовлекаются в процесс формирования комплексов типа хозяин-гость и их способность к отрыву с поверхности раствора снижается.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям сорбционной способности полимерных серебросодержащих пленок по отношению к парам воды над насыщенными растворами неорганических солей и их смесей с карбамидом степень сорбции зависит от величины давления паров воды, а следовательно, и от энтальпии растворения компонентов раствора. Впервые получено выражение, связывающее степень взаимодействия компонентов раствора между собой и растворителем с давлением паров воды над этими растворами.

References

1. Ostaeva G.Yu., Papisov I.M. et al. The mutual strengthening of complex general properties of components is in the triple systems, including nanochasticy of copper, polyacrylic acid and polyethyleneglycol // Journal of HMC. B. — 2010. — Vol. 52. № 2. — P. 336–340.
2. Papisov I.M. Obtaining of nanocomposites by processes controlled by macromolecular pseudomatrices. Theoretical consideration // Journal of HMC. B. — 1997. — Vol. 39. — № 2. — P. 323.
3. Litmanovich O.E., Bogdanov A.G. et al. Recognition and substitution are in co-operations of macromols and nanochastic // Journal of HMC. B. — 1998. — Vol. 40. — № 1. — P. 100.

4. *Ostaeva G.Yu., Selisheva E.D., Papisov I.M.* Competition of macromols of polyelectrolyte and micell of amphipath polymer at co-operating with copper nanoparticles // *Journal of HMC. B.* — 2007. — Vol. 49. — № 1. — P. 130.
5. *Litmanovich O.E., Bogdanov A.G., Papisov I.M.* Temperature dependence of size of copper nanoparticles formed in aqueous solution of poly-N-vinylcaprolactam // *Journal of HMC. B.* — 2001. — Vol. 43. — № 11. — P. 2020.
6. *Ostaeva G.Yu., Bogdanov A.G., Papisov I.M.* // *Journal of HMC. A.* — 2006. — Vol. 48. — № 4. — P. 720.
7. *Ostaeva G.Yu., Selisheva E.D. et al.* Pseudomatrix synthesis of copper nanoparticles in solution of mixture of polyacrylic acid and Pluronic // *Journal of HMC. B.* — 2008. — Vol. 50. — № 6. — P. 1102.
8. *Kulagina G.S., Chalykh A.E. et al.* Sorption of water by a polyvinyl alcohol // *Journal of HMC. A.* — 2007. — Vol. 49. — № 4. — P. 654–662.
9. *Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S. et al.* Hydrodynamical properties and gel formation of polyvinyl alcohol // 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society (September 6–11, 2009). — Turkey, Antalya, 2009. — P. IV.027.
10. *Yershov B.G.* The metal nanoparticles in aqueous solutions: electronic, optic and catalytic properties // *Mendeleev Communications.* — 2001. — Vol. XLV. — № 3. — C. 20–30.
11. *Amerkhanova Sh.K., Belgibayeva D.S. et al.* Synthesis and investigation of polymer films modified silver nanoparticles // *Problems of theoretic and experimental chemistry: abstracts of XX Russian Scien. Conference, (April 20–24, 2010).* — Yekaterinburg, 2010. — P. 342–343.
12. *Arkhipova N.V.* Ideal solutions and their properties. — Saratov, 2006. — 15 p.
13. *Bakeev M.I.* Theory of hydration and property of electrolyte' solutions. — Karaganda, 2007. — P. 221.

УДК 543:541.1.

**Развитие школы химии фосфорорганических соединений
в КарГУ им. академика Е.А.Букетова**

**Development of the school of the chemistry organophosphorus compounds
in E.A.Buketov Karaganda State University**

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

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

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінде қазіргі заманғы фосфорорганикалық қосылыстар химиясының мектебі өзінің шекарасын кеңейтіп, классикалық іргелі зерттеулердің дәстүрін сақтап отырған ұрпақтарының жұмысында өз дамуын тауып отыр. Олар сонымен қатар алынған ғылыми нәтижелерді адам іскерлігінің әр саласында қолдануды іздестірумен айналысады. Тәжірибелік қолданудың үлкен мүмкіндіктері фосфорорганикалық қосылыстар химиясының қарқынды дамуына әкелді. Бұрын белгілі және қайта ашылған синтетикалық әдістердің көмегімен фосфордың көптеген жаңа органикалық туындылары алынып, фосфорорганикалық қосылыстардың әр түрлі класының реакциялық қабілеттілігінің сұрақтары терең зерттеліп, бұл қосылыстардың құрылымы мен олардың реакция механизмдері саласында қызықты нәтижелер алынды.

Modern School of the Organophosphorous Compounds Chemistry at the KSU named after E.A. Buketov expanded its borders. It has been further developed by its followers, who invariably keep the classical tradition of basic research. They also seek for the application of scientific results for use in various fields of human activity. Great possibilities of practical use have led to the rapid development of the Organophosphorous Compounds Chemistry. There were obtained a large number of new organic phosphorus-containing derivatives with the previously known and newly discovered synthetic methods. Questions of reactivity of different classes of organophosphorous compounds were widely studied. There were obtained interesting results on the structure of these compounds and the mechanisms of their reactions.

*Посвящается светлой памяти учителя и наставника
д.х.н., профессора Института органической
и физической химии им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН
Газизова Тагира Хасановича*

Основы современной школы химии фосфорорганических соединений (ФОС) в КарГУ им. Е.А.Букетова были заложены в конце 60-х – начале 70-х годов и связаны с именем известного химика-органика Казахстана — одного из первых заведующих кафедрой органической химии КарГУ к.х.н., доцента Е.К.Гафурова.

Несомненный вклад в развитие Карагандинской школы химии ФОС внесли такие исследователи, как К.М.Уызбаев, Б.Ж.Кенесбаев, К.К.Досмухамбетова, которые в течение ряда лет работали бок о бок со своим педагогом и наставником и определили путь данного научного направления, которое достаточно успешно развивается и до настоящего времени.

Огромный вклад в становление химии ФОС в Караганде был сделан одним из ведущих химиков-фосфороргаников современности — д.х.н. ведущим специалистом Казанского института органической и физической химии им. академика А.Е.Арбузова, учеником академика А.Н.Пудовика профес-

сором Т.Х.Газизовым, который в течение длительного времени принимал участие в совместных работах и курировал основные научные исследования.

Известно, что среди различных типов элементоорганических соединений, привлекающих до настоящего времени внимание химиков, важное место занимают фосфорорганические соединения. Весьма интересные в плане теоретического исследования, ФОС представляют в то же время значительный практический интерес. Они нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов, инсектицидов, фунгицидов, пластификаторов и стабилизаторов, поверхностно-активных соединений, экстрагентов, катализаторов, мономеров для синтеза фосфорорганических огнестойких полимерных материалов, присадок к смазочным маслам, добавок, придающих негорючесть тканям, синтетическим смолам, и т.д.

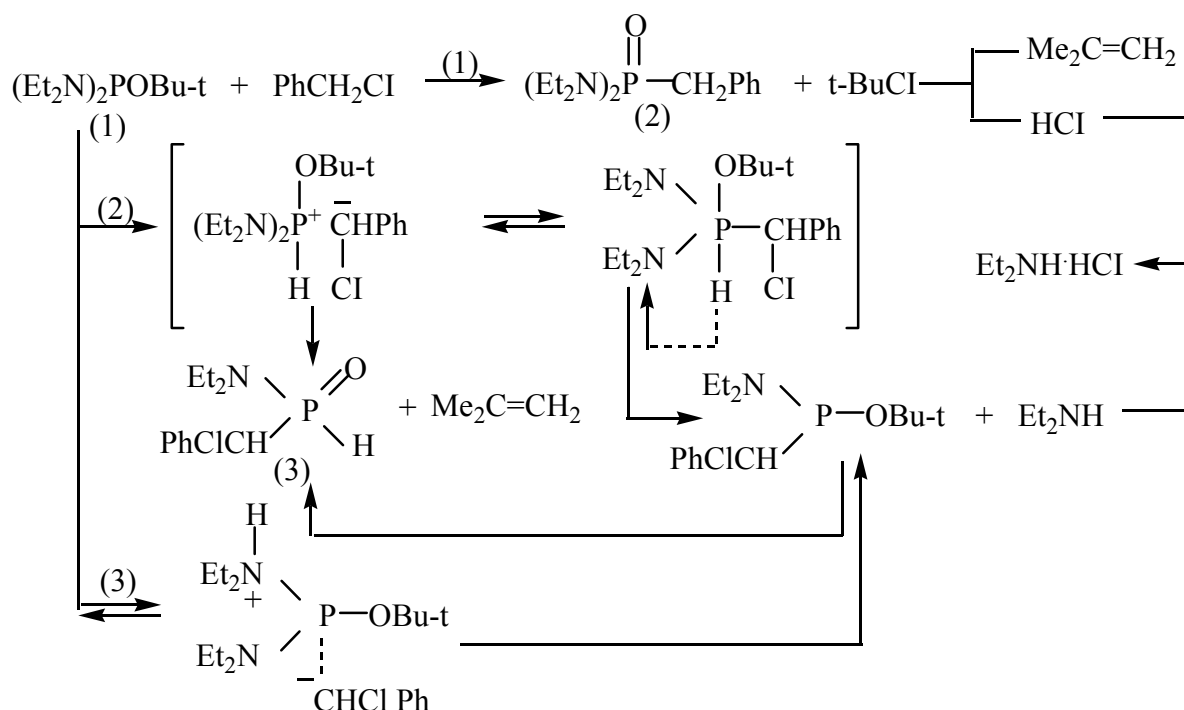
Значительные успехи в практическом использовании органических производных фосфора и важная роль соединений фосфора в жизненных процессах являются основой большого и неугасающего интереса к химии этих соединений. За последние годы прикладная химия фосфорорганических соединений получила значительное развитие. Был накоплен огромный экспериментальный материал, который систематизирован и обобщен во многих обзорных статьях и монографиях. Вместе с тем развивались исследования и теоретического характера. Однако теоретический подход к вопросам механизма реакций и реакционной способности ФОС, особенно для производных трехвалентного фосфора, оказался более трудным, а результаты — менее значительными по сравнению с таковыми для объектов классической органической химии.

Одной из важных и интересных реакций в химии ФОС была и остается реакция Арбузова, или перегруппировка Арбузова, оказавшая большое влияние на становление и развитие химии фосфорорганических соединений. Здесь уместно вспомнить слова академика А.Н.Несмеянова о том, что «явление “арбузовской изомеризации” приобрело фундаментальное значение в химии фосфорорганических соединений, открыв новые синтетические возможности, широко использованные А.Е.Арбузовым, его учениками и последователями и неисчерпанные по сию пору. Без преувеличения можно сказать, что арбузовская изомеризация стала столбовой дорогой синтеза в ряду фосфорорганических соединений» [1].

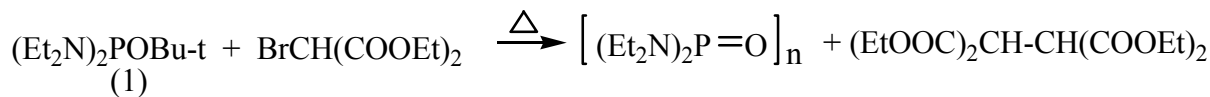
Химия ФОС своим развитием в значительной степени обязана соединениям трехвалентного фосфора, которые благодаря высокой реакционной способности занимают выдающееся место среди других типов фосфорорганических веществ. Наиболее интересные превращения соединений трехвалентного фосфора сопровождаются повышением валентности и вовлечением неподеленной пары в образование новой связи.

Карагандинская школа химии ФОС не осталась в стороне от несомненно перспективного как в практическом, так и теоретическом отношении направления и, надо отметить, достигла определенных успехов, которые в первую очередь связаны с продолжением изучения реакции Арбузова. Объектом исследования стали производные трехвалентного фосфора, а именно амиды и эфиромиды фосфористых кислот, так как, несмотря на огромный арсенал данных о превращениях эфиромидов кислот трехвалентного фосфора в самых разнообразных реакциях, есть достаточно противоречивые сведения о механизме этих реакций. О механизме реакций эфиромидов кислот Р(III) с электрофильными реагентами до настоящего времени нет единого мнения. В частности, эфиромиды с трет-бутоксильной группой ранее вообще не привлекались в качестве объектов при изучении механизмов реакций, а оказалось, что их поведение во многих реакциях не вписывается в общеизвестные рамки. Введение трет-бутоксильной группы во многих случаях может оказаться очень удобным инструментом в решении спорных вопросов механизма сложнопротекающих реакций. Например, в таких полифункциональных системах, как эфиромиды кислот трехвалентного фосфора, где в молекуле одновременно присутствует три нуклеофильных центра — атом Р(III), атом азота и атом кислорода, установление места первоначальной атаки остается проблематичным. В таких системах искусственное ускорение одной из стадий реакций дает возможность, с одной стороны, контролировать процесс, а с другой — установить реакционный центр и достаточно однозначно определить механизм протекания таких реакций. Очевидно, выяснение деталей механизма реакций эфиромидов кислот трехвалентного фосфора представляет несомненный интерес в теоретическом плане и может быть использовано в управлении направлениями протекания этих реакций и в целенаправленном синтезе новых ФОС полифункциональной структуры, потенциально обладающих различными видами биологической активности [2–8].

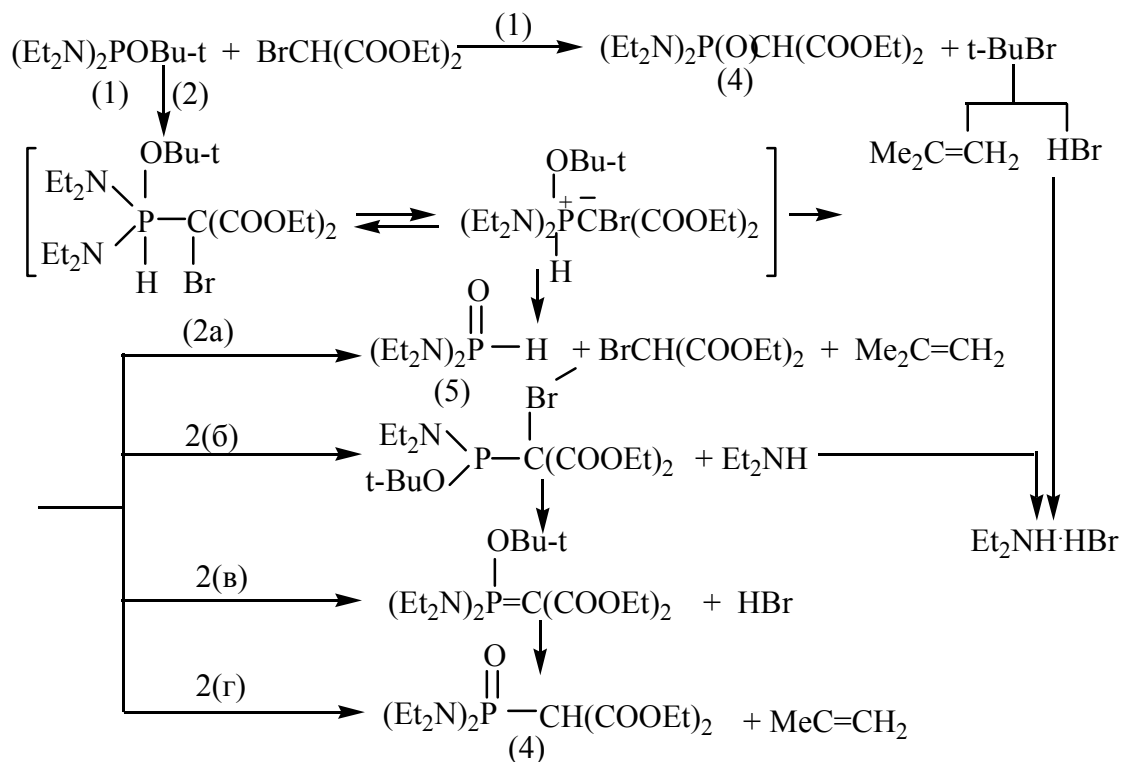
Закономерным для нас явилось изучение реакции Арбузова с вовлечением трет-бутиловых эфиров амидофосфористых кислот в реакции с различными галоидными алкилами, как в плане решения дискуссионных вопросов механизма протекания реакций, так и с целью поиска эффективных способов создания Р–С-связи. При исследовании реакции фосфита трет-бутилтетраэтилдамидофосфита (1) с хлористым бензилом было показано, что реакция протекает в зависимости от условий проведения с образованием смеси продуктов. Так, в частности, при проведении реакции без растворителя было установлено, что основным направлением реакции является перегруппировка Арбузова, приводящая к образованию тетраэтилдамидобензилфосфоната (2), широко применяемого в качестве гербицида в сельском хозяйстве и садоводстве. При проведении реакции в неполярных апротонных растворителях наряду с бензилфосфонатом образуется значительное количество гидрохлорида диэтиламина ($\approx 50\%$). В качестве продуктов реакции зафиксированы также изобутилен и диэтиламино(α -хлорбензил)фосфористая кислота (3) с $\delta^{31}\text{P}$ 8 м.д., J_{PH} 580 Гц., в ИК-спектре которой имеется полоса поглощения, характерная для Р–Н-связи в области 2370 см^{-1} .



Несомненный интерес может иметь реакция фосфита (1) с броммалоновым эфиром. Реакция в отсутствие растворителя протекает экзотермично, с выделением изобутилена и образованием в качестве одного из продуктов реакции расплывающегося на воздухе олигомера — полиаминофосфина.

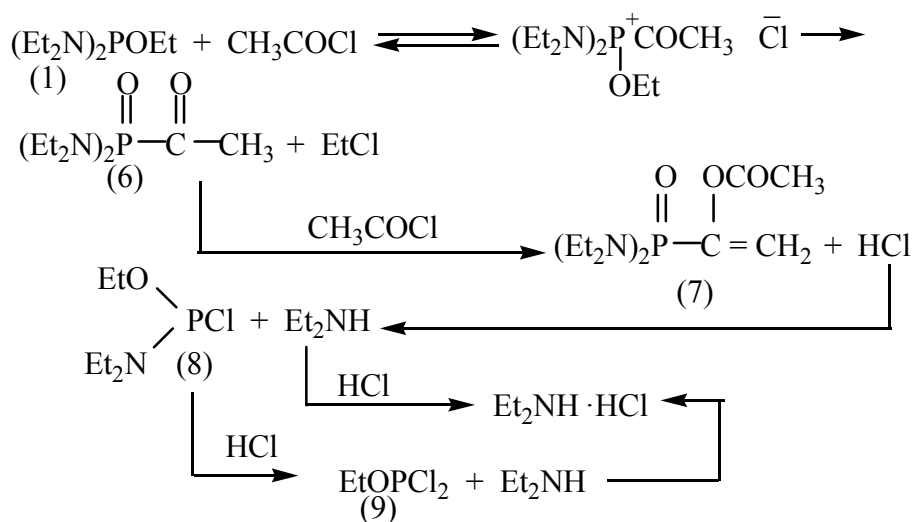


При проведении реакции в растворителях было обнаружено образование значительного количества гидрохлорида диэтиламина. Объяснение этому факту, очевидно, кроется в наличии кислого протона, способного атаковать нуклеофильный атом фосфора. Реакция протекает как по обычной схеме реакции Арбузова, с образованием тетраэтилдамидофосфонмалонового эфира, так и путем протонирования атома фосфора и дальнейшим распадом промежуточного квазифосфониевого соединения в различных направлениях. Образование, выделение и идентификация тетраэтилдамидофосфористой кислоты с $\delta^{31}\text{P}$ 19 м.д., J_{PH} 570 Гц доказывают возможность протонирования атома фосфора.



Эфирами кислот трехвалентного фосфора являются типичными амбидентными системами. Наличие атомов азота и трехвалентного атома фосфора, несущих неподеленные электронные пары, предопределяет возможность протекания реакций с участием одного или одновременно двух нуклеофильных центров. Одним из важных вопросов является выявление факторов, управляющих избирательностью в амбидентной системе фосфор–элемент.

Реакции эфирами кислот P(III) с галогенангидридами карбоновых кислот протекают сложно, неоднозначно, и направление протекания этих реакций существенным образом зависит от строения исходных соединений и условий проведения процесса. Создалось мнение, что P- или N-ацилирование эфирами кислот P(III) галоидными ацилами определяет направление протекания реакции по схеме реакции Арбузова или по схеме замещения амидогруппы у атома фосфора эфирами на атом галогена ацилгалогенида.



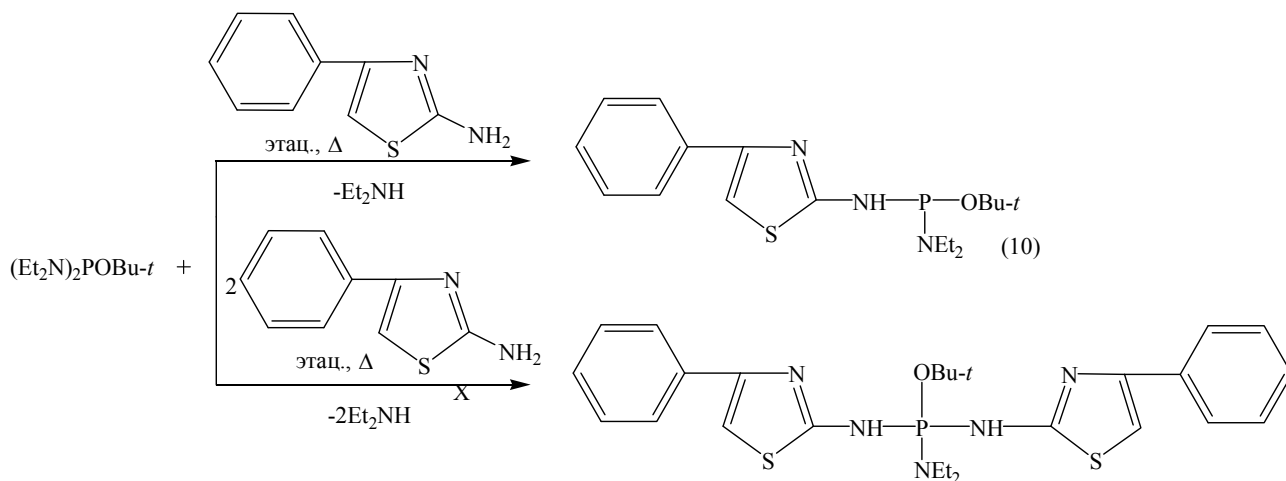
Представлялось интересным проследить за поведением фосфита (1) с хлористым ацетилом в различных условиях и сравнить с литературными данными. Показано, что фосфит (1) взаимодействует с хлористым ацетилом в петролейном эфире с образованием смеси тетраэтилдиамидоацетилфос-

фоната (6, $\delta^{31}\text{P}$ 14 м.д.) и тетраэтилдиамидо- α -ацетоксивинилфосфоната (7, $\delta^{31}\text{P}$ 19 м.д.) в соотношении 1:1 и незначительного количества этилдихлорфосфита (9, $\delta^{31}\text{P}$ 178 м.д.). Реакция в хлористом метиле протекает с образованием смеси ацетилфосфоната (6) и ацетоксивинилфосфоната (7) в соотношении 1:2, хлориды P(III) по данным ЯМР ^{31}P не обнаружены.

Создание и химическая модификация новых производных тиазола, в частности, трет-бутиловых эфиров амидофосфористой кислоты, фосфоновых кислот, их солей и эфиров, являются оправданным в прикладном и теоретическом плане научным исследованием. Введение в молекулу гетероциклического амина реакционноспособного атома трехвалентного фосфора делает эти соединения уникальными синтонами для получения разнообразных классов ФОС с практически полезными свойствами. Не менее интересно и введение фосфорнокислого остатка, так как последний обуславливает наличие у соединений комплексообразующих свойств и возможность проявления значительных фармакологических эффектов, например, противовоспалительного, жаропонижающего, анальгетического, противоартритного и многих других.

Фосфорилированные тиазолы представляют значительный теоретический и практический интерес, оставаясь, тем не менее, мало изученной областью исследования. Как показывает анализ литературных данных, сведения о взаимодействии соединений трехвалентного фосфора с 2-амино-4-фенилтиазолом или его производными практически отсутствуют. Несомненно, принципиальное отличие в реакционной способности соединений трехвалентного фосфора делает результат взаимодействия неочевидным. Однако производные 2-амино-4-фенилтиазола, содержащие атом трехвалентного фосфора, могут быть окислены до производных пятивалентного фосфора, что делает их уникальными синтонами для дальнейших химических превращений.

Известно, что эфирами фосфористых кислот достаточно легко обменивают амидогруппу под действием спиртов, аминов и фенолов. Подобный синтез очень удобен для получения труднодоступных в прямом синтезе амидофосфитов. С этой целью нами была исследована реакция переамидирования фосфита (1) 2-амино-4-фенилтиазолом, приводящая к образованию диэтиламино(4-фенилтиазолил-2-амино)-трет-бутилфосфита (10). При переамидировании фосфита (1) в тех же условиях двумя молями 2-амино-4-фенилтиазола удалось зафиксировать выделение только одного моля диэтиламина. При добавлении в реакционную среду еще одного моля фосфита был выделен и идентифицирован амидофосфит (15). Таким образом, ввести к атому P(III) два остатка 2-амино-4-фенилтиазола не удается, очевидно, в силу стерических препятствий [9, 10].



Представленные в данном обзоре результаты являются лишь незначительной частью проведенных исследований в области классической и неклассической реакции Арбузова. В настоящее время исследователями школы химии ФОС проводятся научные разработки в области достаточно перспективных гетероциклических производных соединений фосфора, широко известных в качестве самых разнообразных, интересных в практическом отношении материалов.

References

1. Salkeeva L.K., Nurmaganbetova M.T., Kurmanaliev O.Sh. Cyclic oxazafosfolans in the Arbuzov reaction // Proceedings of the republic scientific-practical conference dedicated to 75th anniversary of E.A.Buketov. — Karaganda, 2000. — P. 26–27.
2. Gazizov T.H., Sudarev Y.I. Reaction mixed esters of acids P(III), containing a phosphorus atom and at the same time alkoxy triorganosiloxil group with halogens, alkyl halides and acyl // J. General Chemistry. — 1982. — Vol. 52. — № 4. — P. 769–776.
3. Nurmaganbetova M.T., Salkeeva L.K., Kurmanaliev O.Sh. Interaction efiroamide acids P(III) with carbonyl compounds // Proceedings of the International scientific conference «Science and Education — a leading factor in the strategy Kazakhstan 2030». — Karaganda, 2000. — P. 393–394.
4. Kabachnik M.I., Pudovik A.N. et al. New data on the reaction with alkyl halides alkyltrithiofosfites // Izv. Akad. Ser. Chem. — 1987. — № 8. — P. 1871–1873.
5. Salkeeva L.K., Usmanov L.N., Gazizov T.H. Reactions of esters, acids and amidoesters of P(III) with galogen acyls // J. General Chemistry. — 1992. — Vol. 62. — № 2. — P. 333–338.
6. Pudovik A.N., Gazizov T.H. On the thermal isomerization reactions in diethylacetylphosphite with esters of α -ketons acids // J. General Chemistry. 1968. — Vol. 48. — № 1. — P. 140–143.
7. Gazizov T.H., Belyalov R.U., Pudovik A.N. On the mechanism of the reaction phenyl esters of trivalent phosphorus acids with chlorides of carboxylic acids // J. General Chemistry. — 1980. — Vol. 50. — № 8. — P. 1673–1677.
8. Nifantiev E.E., Ivanova N.L. Alcoholysis of amides of trivalent phosphorus acids in the presence of amine hydrochlorides // Vestnik MSU. Ser. Chem. — 1968. — № 4. — P. 104–106.
9. Nasonovskoye I.S., Kryuchkov A.A., Nifantiev E.E. Stereochemistry of 1,3-amide acidolysis alkylenfosforistyh acids // J. General Chemistry. — 1975. — Vol. 45. — № 4. — P. 724–727.
10. Nifantiev E.E., Ivanova I.V., Fursenko I.V. Update on the alcoholysis of amides of trivalent phosphorus acids // J. General Chemistry. — 1969. — Vol. 39. — № 4. — P. 854–856.

ӘОЖ 541.64+678

Оксиэтилидендифосфон қышқылының этиленгликольмен полиэтерификациясы

Polyesterification of oxyethylydendiphosphonic acid by ethyleneglycol

Омашева А.В., Сугралина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Әділхан А.Д.

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: valihanovna@mail.ru)

Статья посвящена изучению реакции полиэтерификации малоисследованной оксиэтилидендифосфоновой кислоты с этиленгликолем при различных мольных соотношениях. Впервые были определены молекулярные массы полученных полимеров двумя способами — нефелометрическим методом и на основе кислотного числа. В результате полученных экспериментальных данных установлено, что синтезированные продукты относятся к олигомерам, что растворы полимеров оксиэтилидендифосфоновой кислоты и этиленгликоля обладают слабой огнезащитной способностью, так как потеря массы составляет больше 30 %.

The article is devoted to study of polyesterification of oxyethylydenphosphonic acid with ethylene glycol at various molar ratios. Oxyethylydenphosphonic acid is a compound little studied in step-growth polymerization. Polymers molar masses were determined by turbidimetry method and on the base acid number meaning. As a result of experimental data obtained it was established that polymeric products synthesized are referred to oligomers. Solutions of polymers on the base of oxyethylydenphosphonic acid and ethylene glycol were stated to possess weak fire-proof capacity as mass loss is more than 30 %.

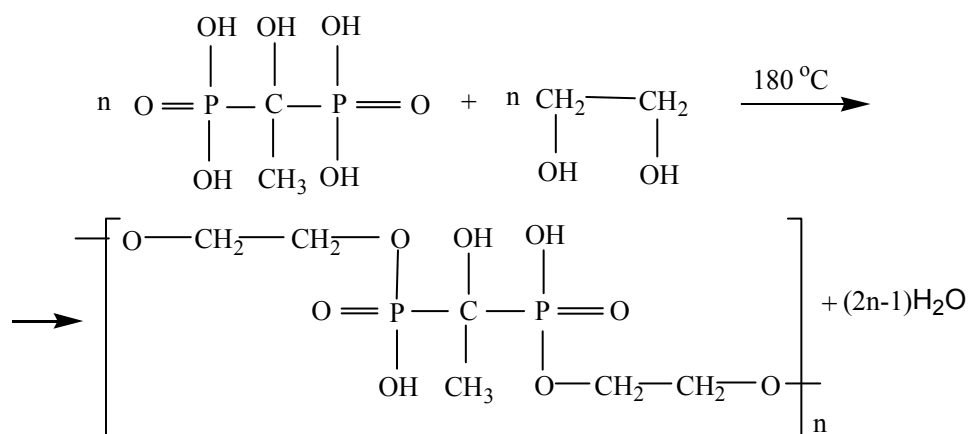
Соңғы жылдары түрлендірілген, суда еритін оксиэтилидендифосфон қышқылын (ОЭДФ) қолдану және оны зерттеу қызығушылық танытуда. Ол жоғары химиялық тұрақтылығымен және әр түрлі әдістермен салыстырмалы түрде оңай түрленуімен ерекше орынға ие. Осылайша, ОЭДФ және этиленгликоль экологиялық таза өнеркәсіптік жаңа қасиеті ерекше материалдар болып табылғандықтан, біз оларды әр түрлі қатынастарда поликонденсациясын өткізіп, қандай жаңа қасиетке ие болатынын зерттедік.

Фосфорорганикалық заттардың отқа төзімділігі көпшілікке мәлім және оларды түрлі салаларда, құрылыс, тоқыма өнеркәсіптерінде, көбіне антипирендік қасиеті үшін қолданады. Сондай-ақ гликольдердің де, берілген жағдайда, этиленгликольдің, мысалы, диметилтерефталатпен отқа төзімді диэтилтерефталат полимері белгілі және тоқымада өте жоғары сұранысқа ие. Мономерлердің осындай қасиеттеріне сүйене отырып, оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликольдің сәйкестігін табуға және нәтижесінде алынған олигомерлердің қолдану аймақтарын зерттеп болжауға бағыттадық.

Тәжірибелік бөлім

Дифосфон қышқылы — оксиэтилидендифосфон қышқылы (1-гидроксиэтан-1,1-дифосфон қышқылы) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$, мол. м. 206,03; ақ ұнтақ; балқу температурасы 198-200 °С; 350 кДж/кг, -1214 кДж/моль, -2177 кДж/моль. Ерігіштігі (г/л): суда — 2300, этанолда — 700, ДМФА — 125, ДМСО — 200, 30 %-ды сірке қышқылында — 1500; ацетонда, көмірсутектерде және алкилгалогендерде ерімейді.

Оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликоль сәйкесінше 1:2, 1:1 және 2:1 мольдік қатынастарында (1-кестеге сәйкес) 453 К температурада 2 сағ аралығында полиэтерификация реакциясы арқылы жүзеге асырылып және осындай теңдеу арқылы өтетінін болжадық:



Синтезделген полимерлер құрылысы ИҚ-спектр нәтижесінде дәлелденді және нефелометр (2100 АН кәсіби-лабораториялық турбидиметр) және қышқылдық саны (ҚС) арқылы полимерлердің молекулалық массасы анықталды.

1 - кесте

ОЭДФҚ (M_1) және ЭГ (M_2) полиэтерификация процесіне қатысқандағы мольдік қатынастары және түзілген полимер шығымы

$M_1: M_2$	Бастапқы алынған мөлшерлік қатынастары	Тәжірибеден кейінгі алынған полимерлер шығымы, г
1:1	6,87 г : 1,86 мл	4,34
1:2	6,87 г : 3,72мл	5,60
2:1	13,74 г : 1,86 мл	8,85

Қышқылдық санды қарапайым әдіс көмегімен, яғни 15 мл суда ерітілген реакциялық қоспаның өлшемін (0,3–0,4 г) 0,1 н. КОН-тың спиртті ерітіндісімен титрлеу арқылы, анықтайды.

Теориялық қышқылдық санды (немесе бастапқы реакциялық қоспаның қышқылдық санын) компоненттер қатынасы мен олардың молекулалық массасы арқылы анықтайды [1].

Бөлінген су көлемін теориялық ҚС мен алынған полиэфирдің ҚС арқылы табуға болады [2].

Полиэфирдің молекулалық массасы нефелометриялық әдіспен анықталды [3].

Ағашты оттан қорғау үшін пайдаланатын заттардың тиімділігі МЕСТ 16363–76 (СТ СЭВ 468–84) және СТ СЭВ 2437–80 бойынша жүргізілген өрт сынауларымен дәлелденуі тиіс.

Қорғалатын құрылғылар пайдаланатын жағдайлар оттан қорғау үшін өңдеудің сапасы мен төзімділігіне қатты әсер етеді. Осыған байланысты оттан қорғаушы заттарды жасағанда оған жоғары және

төмен температуралардың, ауа ылғалдылығының, агрессивті булар мен газдардың, атмосфералық жауын-шашынның әсері мұқият зерттелуі тиіс.

Нәтижелер және оңы талдау

Поликонденсация процесінің нәтижесінде алынған полимерлердің қышқылдық санын анықтау үшін 0,1 н. КОН спирттік ерітіндісі арқылы титрлеу әдісі қолданылды.

Ол үшін алдымен полимерлер толығымен еритін еріткіштер іздестірілді және зерттеу барысында полимерлердің дистильденген суда жақсы еритіні анықталды. Бастапқы мономерлердің 1:1, 1:2 және 2:1 мольдік қатынастағы полимерлерді әрқайсысынан 0,3 г өлшендісінен екі-екіден алып, 15 мл дистильденген суда жазық конусты колбада ерітілді және 1–2 тамшы фенолфталеин тамызылды.

0,1 н. КОН спирттік ерітіндісін дайындау үшін 350 мл колбаға 0,12 г КОН ұнтағы 350 мл «абсолютті» этил спиртінде ерітілді.

Бюретка сәйкесінше титрант — 0,1 н. КОН спирттік ерітіндісін белгіге дейін құйып, фенолфталеиннің қызғылтым түсін бергенше титрленді. Нәтижесінде есептелген мәндер 2-кестеде көрсетілген.

2 - к е с т е

Олигомерлердің молекулалық массасын қышқылдық сан арқылы анықтау

Мономерлер- дің мольдік қатынасы	Жұмсалған 0,1 н. КОН спирттік ерітіндінің кө- лемі, мл		Теориялық қыш- қылдық саны, $KC_{\text{теор.}}$	M_{Σ}	Полимер қышқылдық саны, $KC_{\text{эф.}}$	Бөлінген су мөлшері, X, г
	V_1	V_2				
1:1	40,0	39,0	146,5	268	6,5	3,4
1:2	40,0	38,5	119,0	330	9,8	4,4
2:1	45,0	43,0	82,8	474	13,0	5,8

Түзілген полимерлердің молекулалық массасын нефелометриялық әдіспен анықтау:

– $n_0 = 1,332986$;

– $T = 298 \text{ K}$;

– $\lambda = 5,461 \cdot 10^{-5}$.

Полимерлердің молекулалық массасын нефелометриялық әдіспен, яғни түзілген полимерлердің лайлануын 2100 АН кәсіби-лабораториялық турбидиметр көмегімен өлшеу арқылы жүзеге асырылды.

Полимерлердің әр қатынасы (1:1, 1:2, 2:1) үшін төрт түрлі концентрациядағы (с) ерітінділер дайындалды. Әр ерітінді сүзгіден өткізіліп, ішінде «қалқымалардың» қалып қоюы қадағаланады. Ерітінділер дайын болған соң арнайы алдын ала тазартылған сыйымдылығы 33 мл болатын шыны кюветаларға құйылды. Содан кейін әр кювета алма кезек, турбидиметрді қолдану ережелерін сақтай отырып, қондырғының арнайы шұңғымасына салынып лайлану мәндері алынады. Еріткіш ретінде дистильденген су алынғандықтан, оның да лайлануы (τ) өлшенеді.

Сонымен қатар әр ерітіндінің сыну көрсеткіші (n_1) және еріткіш-дистильденген судың сыну көрсеткіші (n_0) де өлшелініп алынады.

Ендігі кезекте, қондырғылар көмегімен алынған мәндерді қолдана отырып, арнайы формулалар бойынша келесі шамалар есептелінеді: осмостық қысым π , сыну көрсеткіші өзгерісінің концентрация өзгерісіне тәуелділігі $\Delta n/\Delta c$, Дебай өрнегіндегі K тұрақтысы, Hc/τ шамалары анықталды (3-кесте).

Олигомерлердің молекулалық массаларын анықтай келгенде, екі жолмен табылған олигомерлердің молекулалық массаларының мәні жуықтас болып шықты, айырмашылықтары 100–300 бірлікте болды. Нәтижелерді салыстыра отырып, 1:1 мольдік қатынастағы олигомердің молекулалық массасы 3000 шамасында, 1:2 мольдік қатынастағы олигомердікі 2500–3000 шамасында және 2:1 мольдік қатынастағы олигомердікі 1500–2000 шамасында болатынын болжадық (4-кесте).

$Hc/\tau = f(c)$ кисығы тұрғызылады (1–3-сур.). Нәтижесінде тұрғызылған кисықты экстраполяциялап, ордината осіндегі мәні $1/M$ деп қабылданады да, экстраполяция нүктелерін табуға болады, сәйкесінше $1/M = 0,000328$; $0,000416$; $0,000664$ тең.

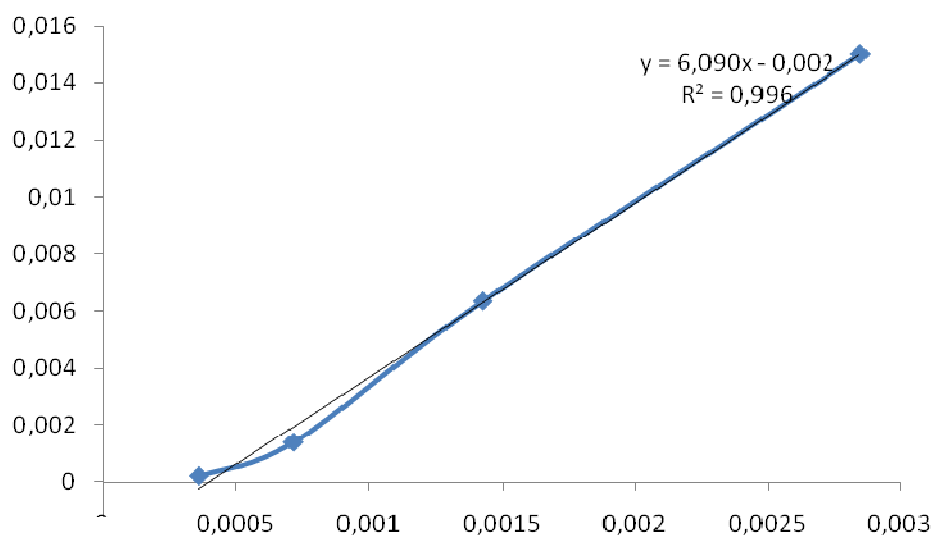
Жоғары молекулалық химиядағы қосылыстарды үш топқа бөліп қарастырады: төмен молекулалы қосылыстар $M < 10^3$, шайырлар $10^3 < M < 10^4$, жоғары молекулалық қосылыстар $10^4 < M < 10^6$. Осы әдеби және анықталған мәліметтерге сүйене отырып, түзілген қосылыстарды олигомер деуге болады. Олигомерлердің полимерлерден негізгі айырмашылығы — олардың физикалық қасиеттерінің полимеризация деңгейі мен бастапқы мономерлердің табиғатына тәуелділігі [4].

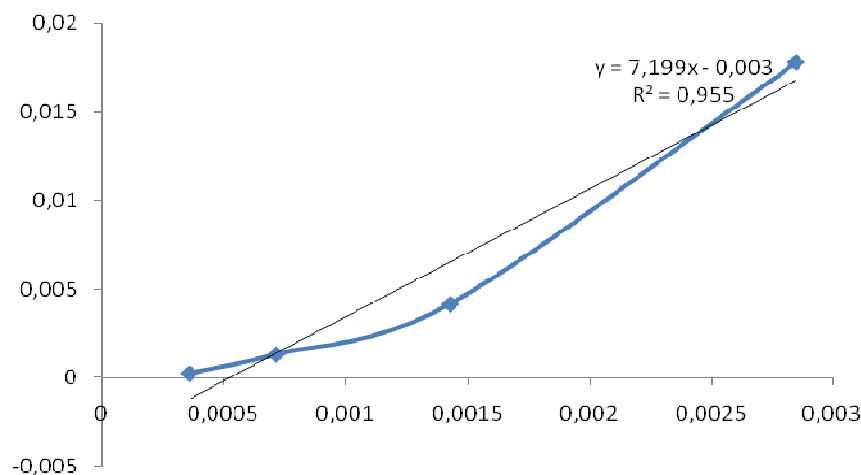
Полимерлердің молекулалық массасын нефелометриялық әдіспен анықтау

Моно- мерлердің мольдік қатынасы		Концентра- ция, $C \cdot 10^{-3}$, г/мл	Осмостық қысым, π	Дебай өрнегі- нің тұрақтысы, $K \cdot 10^{-5}$	Лайлану, $\tau \cdot 10^{-5}$	Оптикалық тұрақты, $H \cdot 10^{-5}$	Оптикалық тұ- рақты мен кон- центрацияның лайлануға тәуелділігі, $Hc/\tau \cdot 10^{-5}$
1:1	1	2,85	7,00	6,00	44,50	1280	1500
	2	1,40	3,50	5,00	21,20	160	630
	3	0,70	1,76	3,45	16,70	20	140
	4	0,35	0,88	1,33	11,00	2,50	20
1:2	1	2,85	7,00	4,92	29,40	970	1800
	2	1,40	3,50	3,00	19,40	128	420
	3	0,70	1,76	2,17	10,90	16	130
	4	0,35	0,88	1,50	10,30	20	24
2:1	1	2,85	7,00	4,92	23,70	1120	9430
	2	1,40	3,50	3,40	19,40	132	940
	3	0,70	1,76	2,37	13,20	18	100
	4	0,35	0,88	1,65	10,40	2,30	7

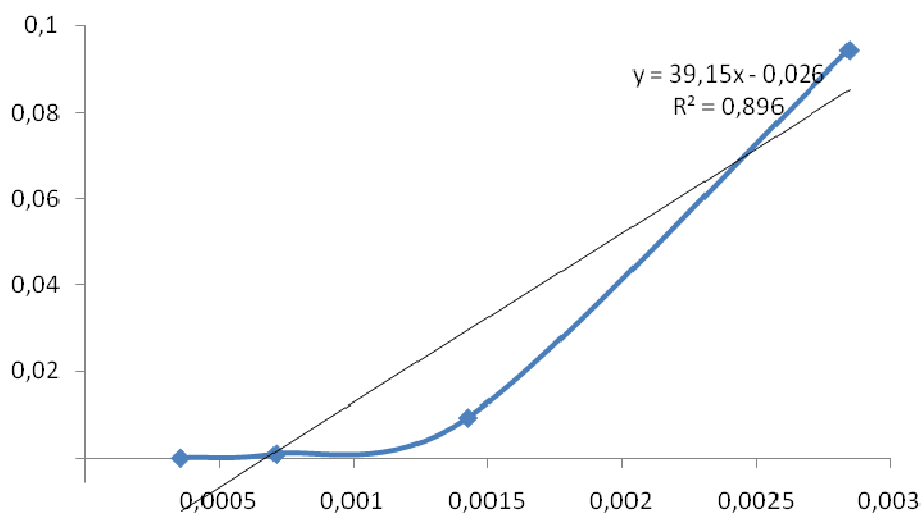
ҚС_{эф} және нефелометриялық әдіс арқылы табылған олигомерлердің молекулалық массасы

ОЭДФҚ:ЭГ	ҚС _{эф} бойынша анықталған молекулалық массасы	Нефелометриялық әдіспен анық- талған молекулалық массасы
1:1	3045	3000
1:2	2400	2000
2:1	1510	1506

1-сур. ОЭДФҚ:ЭГ (1:1) үшін $Hc/\tau = f(c)$ қисығы: абсцисса osi — концентрация, C , г/мл; ордината osi — оптикалық тұрақтысы мен концентрацияның лайлануға тәуелділігі, Hc/τ



2-сур. ОЭДФК:ЭГ (1:2) үшін $Hc/\tau = f(c)$ қисығы: абсцисса осі — концентрация, C , г/мл; ордината осі — оптикалық тұрақтысы мен концентрацияның лайлануға тәуелділігі, Hc/τ



3-сур. ОЭДФК:ЭГ (2:1) үшін $Hc/\tau = f(c)$ қисығы: абсцисса осі — концентрация, C , г/мл; ордината осі — оптикалық тұрақтысы мен концентрацияның лайлануға тәуелділігі Hc/τ

Оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликольдің поликонденсациясы нәтижесінде түзілген полимерлердің отқа төзімділігін анықтау жүргізілді. Алдымен ағаш кесектері МЕСТ16363-76 сәйкес өлшемде алынып, массасы өлшенді. Содан сынамаларға полимер ерітінділері жағылып, 14 күн кептірілді және тағы да массасы өлшенді. Сынамаларды жандыру «отты түтік» деп аталатын қарапайым қондырғыда жүргізілді. Полимер ерітінділерімен өңделген сынамалар ілулі жағдайда 2 мин бойы спирт шаммен жандырылды.

Жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде алынған мәліметтер 5-кестеде келтірілген.

Оттан қорғау тиімділігі сынаманың салмағын жоғалтуы бойынша келесі формуламен анықталады:

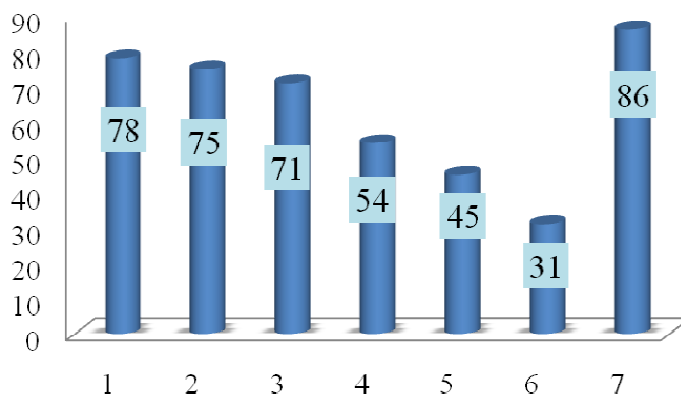
$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100,$$

мұндағы m — сынаманың салмағын жоғалтуы, %; m_1 — сынаманың сынауға дейінгі салмағы, г; m_2 — сынаманың сынаудан кейінгі салмағы, г.

Оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликоль полимерлерінен дайындалған ерітінділерін ағаш үлгілеріне сынау барысында берілгендер:
1 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:1); 2 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:2); 3 — ОЭДФҚ:ЭГ (2:1)

Заттың атауы		Ағаш үлгілерінің ерітіндіні жағар алдындағы массасы, г	Ағаш үлгілерінің ерітіндіні жаққаннан кейінгі массасы, г	Ағаш үлгілерінің отқа жаққаннан кейінгі массасы, г	Салмақ жоғалтуы, %
5 %	1	1,19	1,20	0,26	78
	2	2,01	2,03	0,50	75
	3	1,80	1,84	0,53	71
10 %	1	1,25	1,29	0,59	54
	2	1,91	1,99	1,10	45
	3	1,82	1,88	1,30	31
Ағаш		1,16	—	0,16	86,2

4-суреттегі диаграммаға қарай отырып, оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликольдің 1:1, 1:2 және 2:1 мольдік қатынастарында алынған олигомерлерді МЕСТ-1636376 бойынша анықтау нәтижесінде отқа төзімсіз екені анықталды. Яғни 30 % жоғары от алатын топқа жатқызылатыны анықталды.



4-сур. Сынамалардың масса жоғалтуы бойынша тұрғызылған графигі: 1 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:1); 2 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:2); 3 — ОЭДФҚ:ЭГ (2:1) — 5 % ерітіндісі; 4 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:1); 5 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:2) 10 %; 6 — ОЭДФҚ:ЭГ (2:1) 10 % ерітіндісі; 7 — ерітіндімен өңделмеген ағаш үлгісі; *абсцисса осі* — сынамалар; *ордината осі* — сынамалардың сынақтан кейінгі жоғалтқан массалары, %

Сонымен, оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликольді 1:1, 1:2, 2:1 мольдік қатынастарында поликонденсация реакциясы алғаш рет жүргізілді. Нәтижесінде алынған полимерлердің молекулалық массасы екі жолмен — қышқылдық саны және нефелометриялық әдісі арқылы алғаш рет анықталды және алынған мәндерді салыстыра келе, олардың бір-бірімен жуықтас екені байқалды. МЕСТ 16363–76 стандартына сәйкес ағашты оттан қорғау заттарының тиімділігін бағалау барысында, ОЭДФ қышқылы мен этиленгликольдің 1:1, 1:2 және 2:1 мольдік қатынастарындағы полимерлер ерітінділерінің оттан қорғау қасиеті нашар болатынын, яғни масса жоғалтуы 30 % жоғары болатынын, анықтадық.

References

1. Kalinina L.S., Motorina M. A. et al. Analysis of condensation polymers. — M.: Chemistry, 1984. — P. 251.
2. Toroptseva A. M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratory manual in chemistry and technology of high-molecular compounds. — L.: Chemistry. Leningrad branch, 1972. — P. 155–157.
3. Babko A.K., Pilipenko A.T. Photometric analysis. The general data and equipment. — M.: Chemistry, 1968. — P. 245–257.
4. Semchikov Yu.D. High Molecular Compounds: Textbook for high schools. — M.: Academy, 2005. — 368 p.

Фосфонсірке қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттеу

Investigation of complexing properties of phosphonacetic acid

Кенжетаева С.О.¹, Сәлкеева Л.Қ.¹, Нұрмағанбетова М.Т.¹,
Кенжетаев Р.Р.², Сәрсенбаева А.Ш.¹

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru);

²«Болашақ» Қарағанды университеті

В статье даны сведения о синтезе и комплексообразующих свойствах фосфонуксусной кислоты. Взаимодействием диалкилфосфористого натрия с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты по методу Михаэлиса-Беккера синтезирован эфир фосфонуксусной кислоты, который последующим кислотным гидролизом превращен в фосфонуксусную кислоту. С целью исследования ее комплексообразующих свойств были изучены реакции с ацетатами меди, свинца и нитратами кобальта и никеля. Установлено, что в результате взаимодействия с ацетатами меди и свинца образуются фосфорорганические комплексоны, а с нитратами кобальта и никеля не наблюдается комплексообразования.

Data about synthesis and complexing properties of phosphonacetic acid are presented in the article. Interaction of dialkylphosphorous-bearing sodium and ethyl ester of monochlorineacetic acid by Michaelis-Becker method resulted in ester of phosphonacetic acid which was converted into phosphonacetic acid by acidic hydrolysis. Phosphonacetic acid reactions with acetates of copper and lead and nitrates of cobalt and nickel were studied with purpose of its complexing properties investigation. Phosphorous organic complexones were stated to be formed as a result of interaction with acetates of copper and lead, but complex formation was not observed in a case of nitrates of cobalt and nickel.

Қазіргі кезде фосфордың органикалық қосылыстарын әлемдегі барлық ғылыми орталықтарда зерттейтіні белгілі және ол бұл қосылыстардың химиялық басымдылығымен, ағзаның өмір сүруіне деген маңыздылығымен, сондай-ақ өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында, тұрмыста кеңінен қолданылуымен анықталады. Фосфорорганикалық қосылыстарға жоғары отқа төзімділік, металдарға, шыныға және басқа материалдарға деген жоғары адгезия, ионалмастырғыш және комплекстүзгіш қасиеттер тән [1].

Бүгінгі күні химия саласында комплексондар мен металл комплексонаттарының іргелі және қолданбалы зерттеулері барлық өндірістік елдерде жүргізілуде. Фосфорланған лигандалардың комплекс түзуінің негізгі заңдылықтарын М.И.Кабачник және Н.М.Дятлова құрамына PO_3H_2 және PO_2H_2 топтары кіретін қосылыстардың (аминдердің фосфорилденген туындылары, құрамында комплекс түзуге бейім екі топтары бар, мысалы, фосфон және карбоксил немесе оксиэтил, меркаптоэтил) мысалында сипаттаған [2].

Зерттеулердің нәтижесін талдау негізінде фосфорқұрамды комплексондардың бетаинді құрылымдары жөнінде қорытындылар жасалған. Бетаинді құрылым фосфон тобының сутек атомдары есебінен іске асады. Фосфон тобының — PO_3H_2 диссоциациялануы қышқылдық ортада жүреді. рН мәнін жоғарылатқанда — PO_3H топтары диссоциацияланады және сілтілік ортада бетаинді азот атомдарынан протондар бөлінеді. Комплексон молекуласында оксифенилді радикалдар болса, гидроксил топтары бетаин топтарымен салыстырғанда рН-тың жоғары мәндерінде диссоциацияланады. Бұл жағдайларда сутектік байланыстар түзілуі мүмкін. Комплексондар кристалдық күйде цвиттериондық құрылысқа ие. Рентгенқұрылымды анализ көмегімен зерттелген комплексондарда азот атомы протондалған [3]. Құрамында фосфон және карбоксил топтары бар комплексондар молекулаларында ацетаттық емес, фосфондық буын диссоциацияланытыны байқалған. Аминкарбонды аналогтармен салыстырғанда аминфосфонды комплексондар кристалдық фазада әлсіз молекулалық сутектік циклдер түзетіні анықталған [4, 5].

(1-Оксиалкилиден)дифосфон қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттеу бұл қосылыстың молекуласында екі қышқылдық — фосфон және негізділігі жоғары гидроксил топтардың бір мезгілде болуына байланысты бұл лигандалар сілтілі-жер, ауыспалы және сирек металдармен тұрақты комплекстер түзуіне мүмкіндік туатынын көрсетті [6]. Оксиэтилидендифосфон (ОЭДФ) қышқылының комплекс түзу ерекшеліктерін талдау барысында оны құрамында екі фосфон тобы бар, бірақ гидроксил тобы жоқ метилидендифосфон (МДФ) қышқылымен салыстыру керек болды. Салыстыру мәліметтері бұл қышқылдардың сілтілі-жер металдармен түзген комплекстері бірінен бірі аз ажыратылатынын көрсетті.

Комплексондарды зерттеу олардың қолданылу салалары кең екенін және ғылым мен техниканың бірқатар мәселелерін шешуге мүмкіндік беретінін тапты. Мысалы, өсімдіктер ағзасына қажетті микроэлементтерді енгізу үшін металл комплексонаттары табысты қолданылады, себебі олар бірқатар бағалы қасиеттерге ие: улы емес, суда жеткілікті мөлшерде ериді, тұрақтылығы жоғары, топырақпен аз адсорбцияланады және ондағы микроорганизмдерден бұзылады, сол себептен топырақ ерітіндісінде ұзақ уақыт болады.

Микроэлементтердің комплексонаттары жануарлар ағзасына енгізгенде жоғары биологиялық белсенділік көрсетеді. Олар сол элементтердің жетіспеушілігін жояды, яғни соған байланысты аурулар емделінеді.

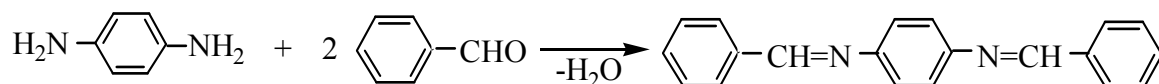
Комплексондар катализдік белсенді металл иондарын байланыстыру қабілетіне қарай тағамдық заттарды алу үрдістерінде және оларды бұзылудан сақтауда реттеуші ретінде қолданылады.

Фосфоркұрамды комплексондарды, біршама қышқылдық қасиеттерге ие болу себебінен, карбонаттық және сульфаттық даттарды тазартуға пайдаланады. Олар кальций иондарымен құрамы, беріктігі және ерігіштігі бойынша әр түрлі комплекстер түзеді.

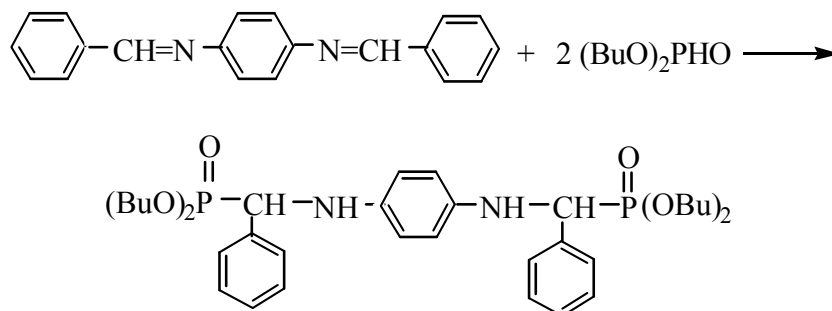
Комплексондар өнеркәсіптің әр түрлі салаларында және медицинада кең қолданыс тапқан. Әсіресе оларды ағзадан улы және радиобелсенді заттарды шығару үшін қолдану саласы маңызды және аз зерттелгеніне байланысты қызығушылық туғызады.

Антидоттар ретінде кең қолданыс тапқан ЭДТА және оның тұздары, мысалы, тетацин (Na, Ca). Фосфоркұрамды комплексондарды металдармен уланған жағдайларда қолданады [7].

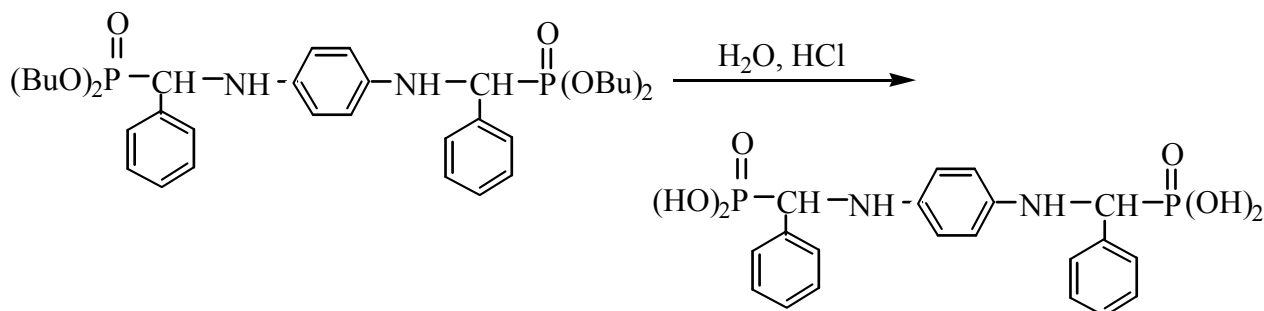
Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің фосфорорганикалық химия лабораториясында әр түрлі фосфорорганикалық қосылыстардың синтезі және қасиеттерін зерттеу бойынша жүйелі зерттеулер жүргізілуде. Сол жұмыстарды жалғастыра отырып, біз фосфорорганикалық комплексондардың синтезі және қасиеттерін зерттеу жұмыстарын жүргізудеміз. Мысалы, бастапқы зат ретінде Шифф негізін — N,N' -добензаль- n -фенилендиаминді қолданып,



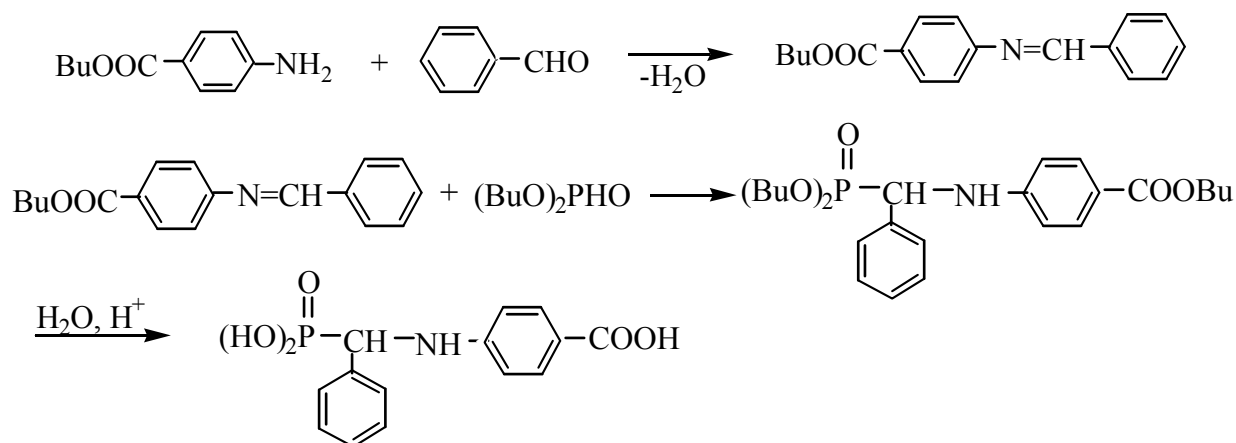
соңынан оны дибутилфосфитпен әрекеттестіріп, біз N,N' -бис(дибутилфенилфосфонометил)- n -фенилендиамин синтездедік:



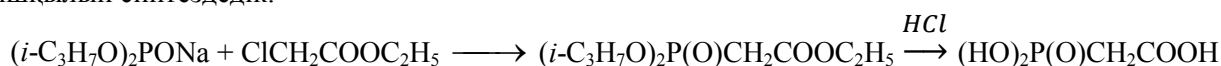
Алынған N,N' -бис(фенилдибутилфосфонометил)- n -фенилендиаминнің гидролизі нәтижесінде соңғы өнім — n -фенилендиамино- N,N' -добензилдифосфон қышқылы алынған [8].



Төменде көрсетілген бірқатар химиялық әрекеттесулердің нәтижесінде *n*-N-(бензилфосфоно)-аминобензой қышқылы синтезделген [9]:

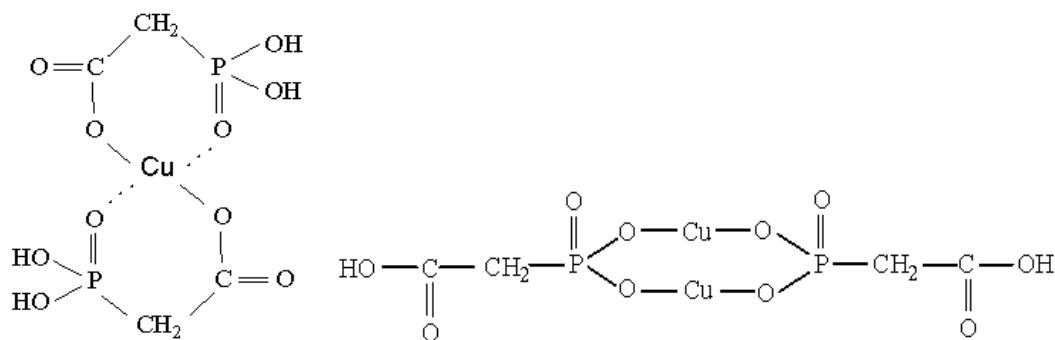


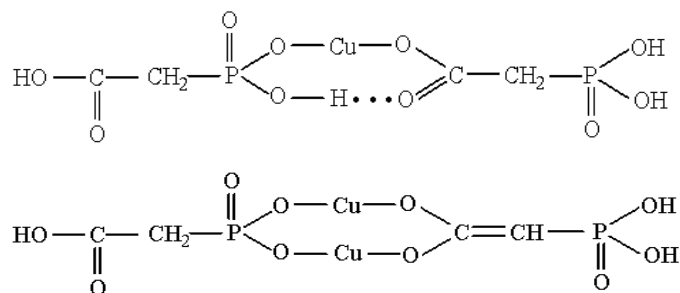
Осы жұмыста біз фосфонсірке қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттедік. Фосфонсірке қышқылы бұрыннан белгілі болғанымен, әдебиетте оның қолданбалы қасиеттері туралы мәліметтер жоқ. Сондықтан біз диизопропилфосфорлы қышқылдың натрийлық тұзының монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен әрекеттесуі, соңынан түзілген өнімнің гидролизі нәтижесінде фосфонсірке қышқылын синтездедік:



Фосфонсірке қышқылының алыну әдістері белгілі болып, оның кейбір химиялық модификациялары зерттелгенімен, комплекс түзгіш қабілеттілігі осы уақытқа дейін қарастырылмаған және оның тәжірибелік қолдану салалары зерттелмеген. Оның молекуласында бір мезгілде әрі фосфон, әрі карбоксил топтары болғандықтан, біз әдебиеттерге сүйене отырып, бұл қосылыс комплекстүзгіш қасиетке ие болуы мүмкін деп болжадық. Осы болжауымызды тексеру үшін біз фосфонсірке қышқылын әр түрлі тұздармен әрекеттестіріп, комплекс түзу қабілетін зерттедік. Тұздар ретінде мыс (II), қорғасын (II) ацетаттары, никель, кобальт нитраттары алынды. Реакцияны фосфонсірке қышқылын сулы-спирттік ортада 12–14 сағ қайнату арқылы іске асырдық. Бастапқы заттың құрылысына сәйкес біз екі түрлі комплекстердің түзілуін болжадық: карбоксил тобындағы гидроксил және фосфон тобындағы гидроксил топтарымен.

Зерттеу барысында біз тек ауыспалы металдар ацетаттарымен әрекеттесуі нәтижесінде комплекстердің түзілуі байқалатынын таптық, ал никель және кобальт нитраттарымен әрекеттесу тосқан нәтижелерге әкелмеді. Бәлкім, бұл факт тұздардың табиғатымен және ерігіштігімен түсіндіріледі. Мыс ацетатымен жүрген реакцияда көк түсті кристалдық зат бөлінді, қорғасын ацетатымен — ақ зат. ИҚ-спектроскопия мәліметтері (3331 см^{-1} OH, 2360 см^{-1} P(O)–OH, 1071 см^{-1} P–O–C и 1606 см^{-1} C=O) алынған қосылыстарға келесідей құрылымдар ұсынылған, бірақ нақтылы құрылымды және комплекстің құрамын анықтау үшін зерттеулерді жалғастыру қажет:





Эксперименттік бөлім

Фосфонсірке қышқылының тұздармен комплекс түзу әдісі. Кері салқындатқышы бар 100 мл колбаға жеке алдын ала дайындалған 10 мл сулы-спиртті ерітіндіде 0,2 г ($8,93 \cdot 10^{-4}$ моль) фосфонсірке қышқылын ерітеміз және оған дәл сол көлемдегі сулы-спиртті ерітіндіде 0,16 г ($8,93 \cdot 10^{-4}$ моль) мыс ацетатын ерітіп, екі ерітіндіні сол колбаға құямыз. Және оны бір тәулікке құм моншасында қыздырамыз. Реакцияны жұқақабатты хроматография әдісімен бақылап отырдық. Реакция аяқталғаннан кейін түзілген тұнбаны сүземіз.

Дәл сол әдістемелер бойынша қорғасын ацетатымен реакцияны жүргіземіз. Реакцияны фосфонсірке қышқылын сулы-спирттік ортада 12–14 сағ қайнату арқылы іске асырдық. Бастапқы заттың құрылысына сәйкес біз екі түрлі комплекстердің түзілуін болжадық: карбоксил тобындағы гидроксил және фосфон тобындағы гидроксил топтарымен.

References

1. *Purdela D., Vylchanu R.* Chemistry of Organic Compounds of Phosphorous. — M.: Khimiya, 1972. — 752 p.
2. *Tolstikov A.G., Karpyshev N.N. et al.* Complexons and complexonates of metals // Journal of Org. Chem. — 2001. — Vol. 37. — P. 193.
3. *Zhorov K.N., Gavrilov V.A. et al.* Phosphorous Organic Ligands // News of AS of the USSR. — Chemistry, 1990. — P. 1451.
4. *Samakaev R.Kh., Djatlova N.M., Driker B.N.* Influence of complexons containing phosphonic and oxyethyl groupings on crystallisation of sulphate of calcium // Complex research of mineral raw material. — 1983. — № 10. — P. 124.
5. *Veltishchev Yu.O., Yur'eva E.A., Arhipova O.G.* Biological active phosphonic acids and their derivatives // Chemical and Pharm. Journal. — 1983. — № 3. — P. 99.
6. *Djatlova N.M.* Complexons and complexonates of metals. — M: Khimiya, 1988. — P. 544.
7. *Yefimov G.V., Makashev Yu.A.* Complexons and medicine // Journal of General Chemistry. — 1986. — Vol. 56. — P. 2295.
8. *Salkeyeva L.K., Kenzhetaeva S.O. et al.* Research of complexing properties of phosphonacetic acid // Materials of the All-Russian Scientific Conference. — M., 2011. — P. 194–195.
9. *Salkeyeva L.K., Kenzhetaeva S.O. et al.* New possibilities of practical application phosphonacetic acid // Problems of theoretical and experimental chemistry. — Ekaterinburg, 2011. — P. 66–67.

Direct liquefaction of coal with oil-soluble iron-based catalysts

**Майда дисперленген темірқұрамды катализаторлардың қатысында
көмірді тікелей сұйырту**

Yizhao Li¹, Xintai Su¹, Fengyun Ma¹, Jianchao Liu¹,
Yanglong Hou², Tateeva A.B.³, Vlasova L.M.³

¹Ministry Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

²Department of Advanced Materials and Nanotechnology, College of Engineering,
Peking University, Beijing 100871, China;

³Karaganda State University named after E.A.Buketov, Kazakhstan

Майда дисперленген Fe_2O_3 бөлшектері, темір олеаты және коммерциялық Fe_2O_3 ұнтағы көмірді тікелей сұйылтауда катализаторлар ретінде қолданылған. Fe_2O_3 нанобөлшектері темір олеаты прекурсорының термиялық ыдырауынан алынған. Майдың конверсиясы мен шығу деңгейіне, газдың шығымына байланысты көрсетілген катализаторлар келесі ретпен орналасады: Fe_2O_3 нанобөлшектері > темір олеаты > Fe_2O_3 коммерциялық ұнтағы. Қорытынды бойынша синтезделген майда дисперленген темірлі катализаторлар көмірді тікелей сұйырту процесінің тиімді катализаторлары болып есептеледі.

Диспергированные в масле наночастицы Fe_2O_3 , олеат железа и коммерческий порошок Fe_2O_3 использованы в качестве катализаторов при прямом ожижении угля. Наночастицы Fe_2O_3 получены термическим разложением прекурсора олеата железа. По уровню выхода и конверсии масла, выхода газа указанные катализаторы располагаются в следующем порядке: наночастицы Fe_2O_3 > олеат железа > коммерческий порошок Fe_2O_3 . Результаты показали, что синтезированные диспергированные в масле железные катализаторы являются перспективными катализаторами процесса прямого ожижения угля (ПОУ — DCL).

1. Introduction

In order to utilize fully of coal, much effort have been devoted to the DCL processes [1]. During the conversion of coal to liquid, the catalysts are widely investigated, which are used for cracking and hydrocracking of C–C bonds of coal [2, 3]. Up to now, various catalysts have been studied for DCL process [4–6], such as Co, Mo, Ni, Fe etc. Among them, iron-based catalysts have received intensive interest because of their low cost, high activity, low toxic and eco-friendly performance [7].

On the other hand, there are major drawbacks in the application of iron-based catalysts originating from the lower coal conversion and lower oil yield. Two major methods have been adopted to improve the iron-based catalytic property, including increasing the dispersion of the catalysts and reducing the size of the particles [8–10]. Suzuki [11] has studied iron pentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) as the catalyst for the hydroliquefaction of a variety of coal samples. As a well dispersed iron-based catalyst, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ has been proved an active catalyst for DCL. However, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ is a noxious and expensive organometallic compound. Zhao et al. [12] have also reported that highly dispersed ferrihydrite and binary ferrihydrite compounds can be used as the catalysts for the DCL. Dadyburjor and co-workers [13] have prepared ferric sulfide-based catalysts using an aerosol reactor. And the catalyst activity of the synthesized particles with 3–20 nm in diameter was tested in

liquefaction experiments of coal. Therefore, the research on increasing the dispersion of the catalysts and reducing the size of the particles for the DCL is required.

In this study, iron oleate was synthesized by reacting ferric chloride and sodium oleate. Subsequently, monodispersed Fe_2O_3 nanoparticles were prepared by the thermal decomposition of the iron oleate precursor [14]. The synthesized Fe_2O_3 nanoparticles were around 15 nm in diameter. The iron oleate and the monodispersed Fe_2O_3 nanoparticles were all oil-soluble and highly dispersive in the DCL system. In addition, the catalytic properties of the two oil-soluble iron-based catalysts for the DCL were compared with that of the commercial Fe_2O_3 powders. The DCL test results show that oil-soluble iron-based catalysts present higher catalytic performance than that of the commercial catalyst.

2. Experimental section

2.1. Materials

Ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, analytically pure) and oleic acid ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, analytically pure) were purchased from Tianjin Fuchen Chemical Reagent of China. Sodium oleate ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$, chemically pure) and 1-octadecene ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, 90 % pure) were obtained from Aladdin. The commercial Fe_2O_3 was purchased from Tianjin Zhiyuan Chemical Reagent of China. All reagents were used as received without any further purification.

2.2. Preparation of the iron oleate and Fe_2O_3 nanoparticles

The preparation method of iron oleate and Fe_2O_3 nanoparticles was similar with the original paper by Hyeon and co-workers [14]. In a typical experiment, ferric chloride (5.4 g, 20 mmol) and sodium oleate (18.2 g, 60 mmol) were dissolved in a mixture of hexane (70 mL), ethanol (40 mL), and water (30 mL). The resulting solution was heated to 70 °C and kept at that temperature for 4 h under vigorous stirring. The upper organic layer was separated and washed 3 times with water in a separating funnel. Subsequently, the hexane was evaporated off, resulting in iron oleate in a reddish-brown viscous oil form. The iron oleate was used for the preparation of Fe_2O_3 nanoparticles and the DCL test.

In a typical experiment for Fe_2O_3 nanoparticles, the synthesized iron oleate (9.0 g, 10 mmol) and oleic acid (1.4 g, 5 mmol) were dissolved in 50 g of 1-octadecene. And the residual water of the mixture was removed under vacuum at 100 °C for 30 min. The reaction mixture was then heated slowly to 320 °C with stirring and aged at this temperature for 3 h under N_2 atmosphere. The resulting solution containing the nanoparticles was then cooled down to the room temperature, and excess ethanol was added into the solution to make the nanoparticles precipitation. Then the nanoparticles were washed and centrifuged with ethanol for three times. After that, the resultant nanoparticles were dried for the next catalytic reaction.

2.3. Characterization

The transmission electron microscopy (TEM) images of Fe_2O_3 nanoparticles were obtained on a Hitachi H-600 with an accelerating voltage of 100 kV. The scanning electron microscopy (SEM) images of commercial Fe_2O_3 was presented using LEO1450VP. The size distribution analysis of the obtained Fe_2O_3 nanoparticles and the commercial Fe_2O_3 were performed using MALVERN Nano-S90. The direct liquefaction of Jiangjunmiao coal from Xinjiang province of China was carried out in a batch 500 mL of autoclave reactor. And the activity of catalysts was evaluated by oil yield, conversion, and gas yield.

2.4. Reaction of the DCL

In a typical procedure of the DCL, 1.0 g of the as-prepared Fe_2O_3 nanoparticles, 0.3 g of sulfur, 30.0 g of pulverized Jiangjunmiao coal and 60.0 g of tetralin was mixed with ultrasonication for 30 min to produce a viscous suspension. The reaction mixture was then transferred into an autoclave reactor. Before the liquefaction experiment, the reactor was sealed and flushed several times with hydrogen followed by pressuring the system to the initial hydrogen pressure of 6.5 MPa. Then the reactor was heated to 420 °C under stirring and kept for 75 min. The result product was extracted in sequence with *n*-hexane, toluene, and tetrahydrofuran (THF) in Soxhlet extractor. The *n*-hexane-soluble (HS), *n*-hexane-insoluble but toluene-soluble, toluene-insoluble but THF-soluble, and THF-insoluble substances were defined as oil and solvent, asphaltene, preasphaltene, and residue, respectively. The direct liquefaction of Jiangjunmiao coal with iron oleate and commercial Fe_2O_3 powders were also processed under similar procedures. In addition, the oil yield, conversion and gas yield of coal were determined using the following equations:

$$\text{Oil yield} = (W_{\text{HS}} - W_s) / W_{\text{daf}} ; \quad (1)$$

$$\text{Conversion} = (W_{\text{daf}} - W_r) / W_{\text{daf}} ; \quad (2)$$

$$\text{Gas yield} = \text{Conversion} - \text{Oil yield} - (W_A + W_{\text{PA}}) / W_{\text{daf}} , \quad (3)$$

where W_{daf} is the dry and ash-free weight of coal; W_r is the weight of residue; W_{HS} is the weight of HS; W_s is the weight of solvent, i.e. the 60.0 g of tetralin; W_A is the weight of asphaltene and W_{PA} is the weight of preasphaltene.

3. Results and discussion

The sizes and morphologies of synthesized Fe_2O_3 nanoparticles were investigated by TEM. A typical TEM image of the nano- Fe_2O_3 is shown in Figure 1. It can be seen that the Fe_2O_3 nanoparticles are well-disperse with a uniform size of 15 nm. The size distribution of the Fe_2O_3 nanoparticles is provided in Figure 2. The result shows that the majority size of the particles is 10–20 nm. The peak is sharp, indicating the particle size distribution is narrow.

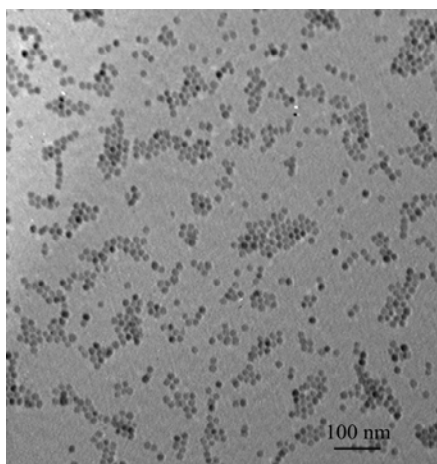


Fig. 1. TEM image of the synthesized Fe_2O_3 nanoparticles

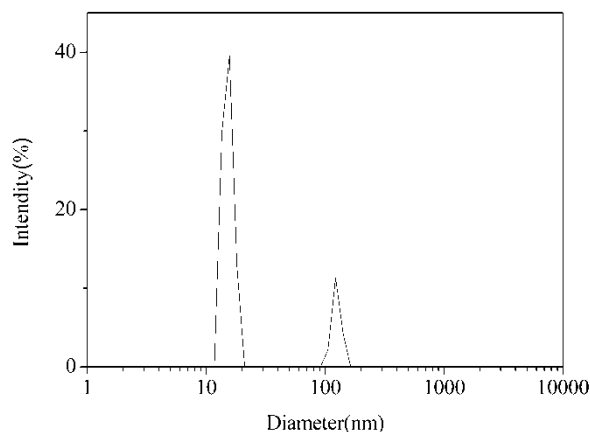


Fig. 2. Particle size distribution of the synthesized Fe_2O_3 nanoparticles

Figure 3 is the SEM image of the commercial Fe_2O_3 powders. It can be seen that the powders are the irregular spheres and agglomerate to form bulk materials. This indicates that the commercial Fe_2O_3 particles are poor dispersion. The average particles size is about 200 nm. The size distribution of the commercial Fe_2O_3 powders is provided in Figure 4, showing that the majority size of the particles is 300–700 nm. Broad peak demonstrates the polydispersion of the particles.

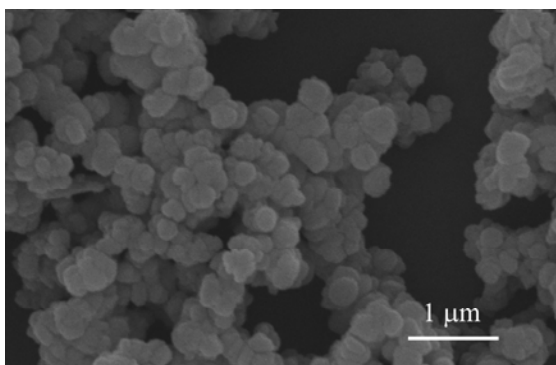


Fig. 3. SEM image of the commercial Fe_2O_3 powders

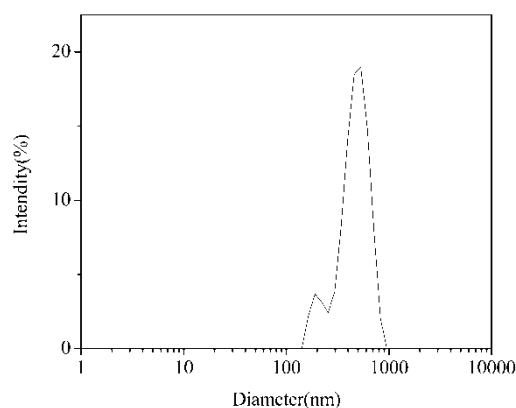


Fig. 4. Particle size distribution of the commercial Fe_2O_3 powders

The synthesized iron oleate, Fe_2O_3 nanoparticles and the commercial Fe_2O_3 powders were used as the catalysts for direct liquefaction of Jiangjunmiao coal. The result of reaction is shown in Figure 5. With the addition of commercial Fe_2O_3 , the oil yield, conversion and gas yield are 76.62, 93.4 and 9.55 wt%, respectively. At the same reaction condition but with the addition of synthesized iron oleate, obtain oil yield of

80.33 wt%. Iron oleate exhibits 3.71 percentage points higher than commercial Fe_2O_3 catalyst. In particular, the oil yield increase about 10 percentage points used Fe_2O_3 nanoparticles comparing with the commercial Fe_2O_3 , reach 86.45 wt% in the reaction. The conversion of 95.12 wt% and 97.18 wt% are obtained by using iron oleate and nano- Fe_2O_3 catalysts, respectively. It is noted that gas yield decreases to 6.13 wt% and 5.21 wt% respectively with the addition of iron oleate and Fe_2O_3 nanoparticles catalysts. This shows that the synthesized catalysts prevented effectively the conversion of obtained oil to gas.

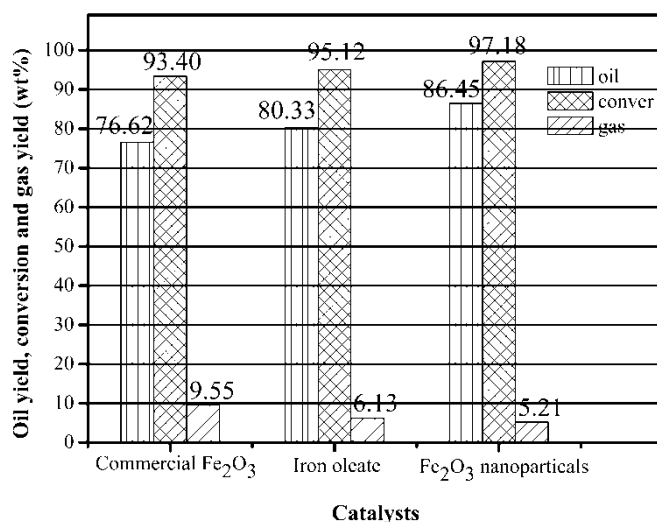


Fig. 5. Results of the direct liquefaction of Jiangjunmiao coal with different catalysts

In our study, it was found that Jiangjunmiao coal had a higher oil yield and conversion with the synthesized iron-based catalysts than that with the commercial Fe_2O_3 catalyst. The possible reason is that the long-chain organic molecules are existed in synthesized catalysts. The highly catalytic activity of the oil-soluble catalysts is result form their high dispersity in the reaction solvent. Furthermore, the exciting result of DCL using nanoscale Fe_2O_3 catalyst also attribute to the smaller size of particles. High specific surface and vast active sites of synthesized nano- Fe_2O_3 are beneficial to break down the structure of the coal and transfer hydrogen to coal fragment radicals. And the related further research is still in progress.

4. Conclusions

In summary, iron oleate and 15 nm sized Fe_2O_3 nanoparticles are synthesized by a simple and environmentally-friendly method. The synthesized catalysts are oil-soluble and highly dispersion in reaction system. Compared with commercial Fe_2O_3 powders, the synthesized iron-based catalysts are more effective for the DCL. The order of activity in reactions with the different catalysts is Fe_2O_3 nanoparticles > iron oleate > commercial Fe_2O_3 powders.

Acknowledgements

The authors are grateful to Scientific and Technological Assistance Projects in Xinjiang (No. 201191102), Project supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Province (No. 2011211A006) and National Natural Science Foundation of China (No. 21066012) for financial support.

References

1. Mochida I., Sakanishi K. Catalysts for coal conversions of the next generation // *Fuel*. — 2000. — Vol. 79. — P. 221–228.
2. Ikenaga N., Kan-nan S., Sakoda T. et al. Coal hydroliquefaction using highly dispersed catalyst precursors // *Catalysis Today*. — 1997. — Vol. 39. — P. 99–109.
3. Salim S.S., Bell A.T. Effects of Lewis acid catalysts on the hydrogenation and cracking of three-ring aromatic and hydroaromatic structures related to coal // *Fuel*. — 1984. — Vol. 63. — P. 469–476.
4. Gözmen B., Artok L., Erbatur G. et al. Direct Liquefaction of High-Sulfur Coals: Effects of the Catalyst, the Solvent, and the Mineral Matter // *Energy & Fuels*. — 2002. — Vol. 16. — P. 1040–1047.

5. Priyanto U., Sakanishi K., Mochida I. Optimized Solvent Amount in the Liquefaction of Adaro Coal with Binary Sulfide Catalyst Supported on Carbon Nanoparticles // *Energy & Fuels*. — 2000. — Vol. 14. — P. 801–805.
6. Wilson B.L., Charles A., Jackson K. Soluble cobalt (II) complex as catalysts for direct coal liquefaction // *Fuel*. — 1988. — Vol. 67. — P. 437–438.
7. Li X., Hu S., Jin L. et al. Role of iron-based catalyst and hydrogen transfer in direct coal liquefaction // *Energy & Fuels*. — 2008. — Vol. 22. — P. 1126–1129.
8. Yoon W.L., Lee H.T., Chung H. et al. First-stage direct liquefaction of a subbituminous coal with oil-soluble metal naphthenates as dispersed catalyst precursors // *Fuel*. — 1997. — Vol. 76. — P. 397–405.
9. Zhu J., Yang J., Liu Z. et al. Improvement and characterization of an impregnated iron-based catalyst for direct coal liquefaction // *Fuel Processing Technology*. — 2001. — Vol. 72. — P. 199–214.
10. Brannan C.J., Curtis C.W., Cronauer D.C. Effect of solvent swelling and catalyst impregnation on the liquefaction of Black Thunder coal // *Fuel Processing Technology*. — 1996. — Vol. 48. — P. 173–187.
11. Suzuki T. Development of highly dispersed coal liquefaction catalysts // *Energy & Fuels*. — 1994. — Vol. 8. — P. 341–347.
12. Zhao J., Feng Z., Huggins F.E. et al. Binary iron oxide catalysts for direct coal liquefaction // *Energy & Fuels*. — 1994. — Vol. 8. — P. 38–43.
13. Sharma R., Stiller A., Dadyburjor D. Effect of preparation conditions on the characterization and activity of aerosol-generated ferric sulfide-based catalysts for direct coal liquefaction // *Energy & Fuels*. — 1996. — Vol. 10. — P. 757–765.
14. Park J., An K., Hwang Y. et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals // *Nature Materials*. — 2004. — Vol. 3. — P. 891–895.

UDC 662.75

The heat recovery equipment design of the primary furnace/exhaust gas: coil heat exchanger

Біріншілік жанған/қолданған газдан шыққан жылуды утилеу құралын жобалау

Dilnur Talifu¹, Fengyun Ma¹, Yuan Xue², Tateeva A.B.³, Baikenova G.G.³

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, 830046 China;

²Xinjiang Urumchi Petrochemical Corporation, Xin Jiang Urumqi, 830002;

³Karaganda State University named after E.A.Buketov, Kazakhstan

Мақалада сызықты регрессия көмегімен есептелген ASPEN бағдарламасынан алынған параметрлердің қасиеттері берілген. Урімші қаласындағы петрохимиялық компаниясында жылуды утильдеу құралдың есептеулері EXCEL бағдарламасы көмегімен орындалған. Есептеулер бойынша қолданған газдың температурасы 175 °C-тен 150 °C және 90 °C-қа дейін төмендеген.

В статье дан параметр свойства, взятый из большой выборки данных программы ASPEN, рассчитанный с помощью линейной регрессии. Расчет оборудования по утилизации тепла для петрохимической компании г. Урумчи выполнен с помощью программы EXCEL. Расчет показал, что температура отработавшего газа снизилась с 175 °C до 150 °C и 90 °C.

The primary reformer in Urumqi Petrochemical Company fertilizer plant ammonia plant in the second section was designed by TECNOMONT and manufactured by KIRCHNER, which had radiation section and convection section. Combustion reaction was occurred in radiation section and the fuel for the combustion was natural gas, waste gas, refining gas and synthesis purge gas, combustion improver was fuel turbine exhaust gas and the methane-steam transforming reaction was occurred in reformer tube with the heat released by the combustion reaction. The products of combustion was mixed with another fuel turbine exhaust gas well in the bottom of convection section, and then enter in convection section to recovery heat. There are six groups of convection section coil, from top to bottom boiler feedwater coil and feed gas preheating coil and preheating coil and mixing feed coil and air preheating coil and overheating coil respectively, and after recovering heat stack gas was discharged by means of induced draft fan. The temperature of the conversion furnace gas was higher, the actual exhaust gas temperature is about 247 °C. Because of their large capacity of discharge and high temperature the

recovery efficiency is higher, thereby the secondary pollution of the atmosphere which was caused by the drain of high temperature gas could be reduced.

Compared with the tube heat exchanger, the coil heat exchanger has been extensive attention because of its fast heat transfer rate and its high heat transfer coefficient [1]. And because of its compact structure, high heat transfer coefficient the coil heat exchanger is widely used in power generation, nuclear industry, manufacturing, waste heat recovery systems, refrigeration and food industries. Therefore since 1974 the coil heat exchanger has been studied extensively at home and abroad [2]. The coil was designed with Excel software in this article to recover the waste heat emissions which was used to heat up the water for civilian.

1 Design models

1.1 Model of convective heat transfer coefficient in the tube [3]

Convection heat transfer coefficient in the tube: $\alpha_1 = C\alpha_{11}$ $\alpha_{11} = 0.023 \frac{\lambda}{d_1} \text{Re}^{0.8} \text{Pr}^{0.4}$.

For liquid $C = 1.2$, $\text{Re} = \frac{d_1 u_2 \rho_c}{\mu_c}$, $\text{Pr} = \frac{C_{pc} \mu_c}{\lambda_c}$.

1.2 External heat transfer coefficient model [4]

Mixed gas heat transfer coefficient outside the coil [4]: $\alpha_2 = 0.87 \frac{\lambda}{D_e} \text{Re}^{0.63} \text{Pr}^{\frac{1}{3}}$, $\text{Re} = \frac{D_e u_1 \rho_h}{\mu_h}$, $\text{Pr} = \frac{C_{ph} \mu_h}{\lambda_h}$.

1.3 Model of logarithmic mean temperature difference [5]

For the coil heat exchanger which the cooling water baffled over four in the tube [5]: the average temperature difference is calculated based on counter-current: $\text{LMTD} = \Delta t_m = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}}$.

1.4 Overall heat transfer coefficient and heat transfer area model based on the coil outside surface area

Overall heat transfer coefficient [6]: $\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_1} \times \frac{d_2}{d_1} + R_1 + \frac{t_3 d_2}{\lambda_s d_m} + R_2 + \frac{1}{\alpha_2}$.

Heat transfer area: $A = \frac{Q}{K \Delta t_m}$.

1.5 Pipe size design model [7]

Determination of the number of coil parallel group number m : $m = \frac{4V}{\pi d_1^2 u_2}$.

Coil length: $L_t = \frac{A}{\pi d_2}$; Each coil length: $L = \frac{L_t}{m}$.

Length of each hose pipe: $l = \sqrt{(\pi D_c)^2 h^2} \approx \pi D_c$; coil turns: $n = \frac{L}{l}$; the distance between inner and out:

$Pt = 2.5d_2$ the vertical distance between up and down ring: $Sc = 1.6d_2$. The total coil height: $Lc = (n-1)Sc$.

1.6 Calculation model of fluid pressure drop in pipe [8]

The single-phase flow friction inside coil is larger than straight, but the calculation also used the straight tube pressure drop formula and factor to corrected, that is $\Delta P = f \rho \frac{L}{d_1} \frac{u^2}{2}$ Pa.

Laminar flow: $\text{Re} \leq 40 \sqrt{\frac{Dc}{d_1}}$, $\frac{f}{f_0} = 1$; $40 \sqrt{\frac{Dc}{d_1}} \leq \text{Re} \leq 2000 \sqrt{\frac{Dc}{d_1}}$, $\frac{f}{f_0} = 0.288^{0.36} \left(\frac{d_1}{Dc} \right)^{0.18}$, which the

straight pipe friction factor is $f_0 = \frac{64}{\text{Re}}$. Tolerance: $\text{Re} = 1.5 \times 10^4 \sim 10^5$, $\frac{f}{f_0} = 1 + 0.075 \text{Re}^{\frac{1}{4}} \left(\frac{d_1}{Dc} \right)^{0.5}$, which

straight pipe friction factor: $f_0 = \frac{0.3164}{\text{Re}^{0.25}}$.

1.7 The efficiency of heat exchanger [9]

Heat exchanger efficiency E is defined as:

$$E = \frac{\text{the actual heat transfer capability}}{\text{the largest possible heat transfer capability in theory}} = \frac{Q'}{Q'_{\max}}$$

$$Q'_{\max} = (GC_p)_{\min}(T_1 - t_2); \quad Q' = (GC_p)_{\min}(t - T)_{\max}.$$

In this design, $(GC_p)_1 < (GC_p)_2$, therefore: $E = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - t_2}$.

2 Design conditions

2.1 Design conditions

The parameter needed in the design process and the known condition was shown in tables 1, 2:

Table 1

The design condition of cold and hot fluids

Parameter	Hot fluids stack gas	Cold fluids water
Mass flow (kg/h)	273500	Undetermined
Inlet temperature (K)	175	25
Outlet temperature (K)	To be determined	90
Pressure (kPa)	60	101.3

Table 2

Composition of flue gas

Composition of flue gas	Mole fraction (y)
O ₂	0.064
N ₂	0.744
CO ₂	0.054
H ₂ O	0.138
$\sum y$	1

2.2 Setting outlet temperature of flue gas

Setting basis of the final exit flue gas temperature should be that the temperature is 5~10 °C of its dew point temperature higher.

The determination of dew temperature model: water-vapor partial pressure $P_{H_2O} = y_{H_2O}P$, P — total pressure of flue gas (kPa).

The relationship of dew temperature and saturated vapor pressure within the range $1.0 < p < 10.0$:

$$t_d = 17.074 \ln P_{H_2O} + 5.3544.$$

In this design the flue gas flow was large, the size of the coil exchanger can not satisfy the request under the condition that the dew point was 5~10 °C higher, so the flue gas outlet temperature was set to 150 °C.

2.3 Determination of cold fluid mass flow

According to heat balance equation, the cold fluid flow: $Q = W_h c_{ph}(T_1 - T_2) = W_c c_{pc}(t_1 - t_2) + Q_L$ (heat loss was calculated according to 15 percent of the released heat)

2.4 Calculation model of the hot and cold fluid property parameter

In this design the property parameter of the flue gas and water exported from the software ASPEN PLAS was regressed by the empirical equation between the both of these property parameter such as density, viscosity, thermal conductivity and heat capacity [10] by Excel.

2.4.1 Determination of the property parameter of heat fluids(flue gas)

Qualitative Temperature: $T_m = \frac{T_1 + T_2}{2}$.

Flue gas specific heat (J/kg K): $C_{ph} = 0.1928T_m + 1028.8$.

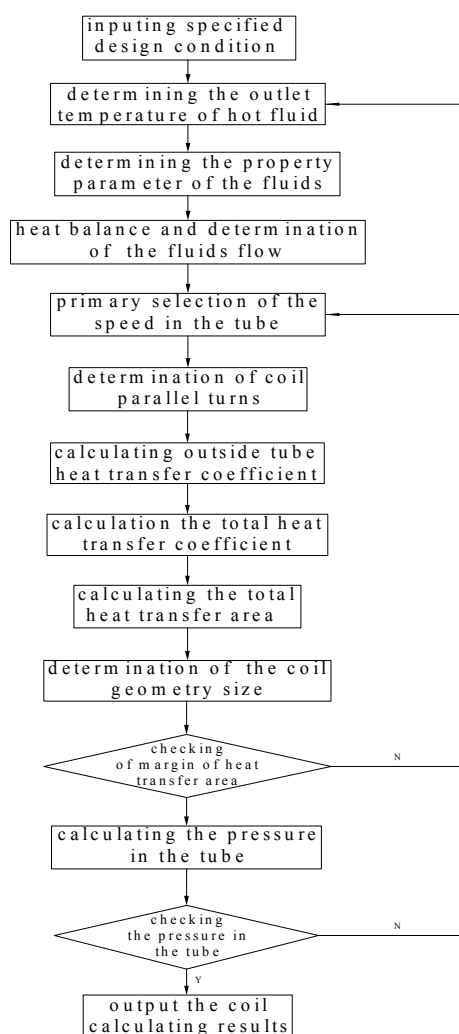


Fig. 1. Calculating process of design

Flue gas density (kg/m^3): $\rho_h = -0.0012T_m + 0.9808$.

Flue gas viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$): $\mu_h = 4E - 08T_m + 5E - 06$.

Flue gas thermal conductivity (W/m K): $\lambda_h = 7E - 05T_m + 0.0028$.

2.4.2 Property parameters of cold fluid (water)

Qualitative Temperature: $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

Water specific heat (J/kg K): $C_{pc} = 6.8837T + 1790.6$.

The density of water (kg/m^3): $\rho_c = -0.9932T + 1289.9$.

Water viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$): $\mu_c = 7E + 10T^{-6.611}$.

Thermal conductivity of water (W/m K): $\lambda_c = 0.0011T + 0.2877$

3 Design Process

In this article taking Excel as calculated tool, various parameter of flue gas and water needed was regressed to obtain, the heat transfer coefficient and heat transfer area was calculated by Excel. The whole design process was shown in figure 1.

4 Calculation results of design

4.1 Calculation results of technical parameter and structure size of the coil exchanger

Table 3 shows the constructure size and process parameter of coil heat exchanger which was designed by Excel.

Table 3

Design results of coil heat exchanger

Design parameter	Sign (unit)	Design value
Systematic heat load	$Q(\text{W})$	2.09×10^6
Cold fluids flow	$W_c \text{ kg/s}$	6.73
The average heat transfer temperature difference	Δt_m	103
Tube heat transfer coefficient	$\alpha_1 (\text{W/m}^2 \cdot \text{K})$	5343
Outside tube heat transfer coefficient	$\alpha_2 (\text{W/m}^2 \cdot \text{K})$	175
The total heat transfer coefficient based on tube surface area	$K (\text{W/m}^2 \cdot \text{K})$	77.4
Heat transfer area required	$A_d (\text{m}^2)$	261
Number of coil parallel group	m	3
Design of coil turns	n_p	70
Design of coil length	$L_{tp} (\text{m})$	1800
Coil height	L_c	6.72
Actual single tube heat transfer area	$A_d (\text{m}^2)$	305
Actual of margin of heat transfer area	ξ	0.17
Pressure drop in tube	$\Delta p (\text{Pa})$	2611

Conclusion

Three groups of $\varnothing 60 \times 3$ mm, 80 ring coils should be taken parallel, so the furnace exhaust gas emitted with 10 °C decreased, and the heat can be used to heat 6.73 kg/s, 25 °C water to 90 °C which can be used civilian, which played a role in energy conservation.

References

1. Jayakumar J.S., Mahajani S.M., Mandal J.C. Experimental and CFD estimation of heat transfer in helically coiled heat exchangers // Chemical engineering research and design. — 2008. — Vol. 86. — P. 221–232.
2. Xin R.C., Awwad A., Dong Z.F. An investigation and comparative study of the pressure drop in air-water two-phase flow in vertical helicoidal pipes // Int. J. Heat Mass Transf. — 1996. — Vol. 39(4). — P. 735–743.
3. Abdulla M.A. A four-region, moving-boundary model of a once through, helical oil team generator // Ann. Nucl. Energy. — 1994. — Vol. 21(9). — P. 541–562.
4. Bai B., Guo L., Feng Z., Chen X. Turbulent heat transfer in a horizontally coiled tube // Heat Transf. Asian Res. — 1999. — Vol. 28(5). — P. 395–403.
5. Futagami K., Aoyama Y. Laminar heat transfer in Helically coiled tubes // Int. J. Heat MassTransf. — 1988. — Vol. 31. — P. 387–396.
6. Jiading Wang, Minheng Chen, Jun Shi. Chemical Engineering Handbook [M]. — 1st Vol., 2nd ed. — Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
7. Shuguang Xiang, Shengjun Zhang. Software of Coil Heat Exchanger Design and Checking calculation // Qingdao Institute of Chemical Technology University: Nature Science volume. — 1992.
8. Minhen Chen, Dezi Cong et al. Chemical Engineering [M]. — 1st Vol., 2nd ed. — Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
9. Songhan Wang. Petroleum and Chemical Design Manual [M]. III. Chemical Unit process. — Beijing: Chemical Industry Press, 2001. — P. 12.
10. Jun Zhuang, Hong Zhang. Heat pipe technology and its application [M]. — Beijing: Chemical Industry Press, 2000. — P. 6.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Adilkhan, A.D.** — Student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, chair of physical and analytical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Baikenova, G.G.** — Doctor of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Barashkov, N.N.** — Head of the laboratory, Micro-Tracers Inc. Department of R&D, San Francisco, USA.
- Dilnur Talifu** — College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, China.
- Fengyun Ma** — Ministry Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering Xinjiang University, Urumqi, China.
- Irgibayeva, I.S.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Jianchao Liu** — Ministry Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering Xinjiang University, Urumqi, China.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Candidate of Chemical Sciences, lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Kenzhtayev, R.R.** — Lecturer, Karaganda University «Bolashak».
- Kudaibergenov, S.E.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor of Chemistry chair, Semey State University named after Shakarim.
- Kurbanaliev, N.** — Student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Mantel, A.I.** — PhD doctorate, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.
- Minaeva, E.V.** — Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Nurmaganbetova, M.T.** — Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Omasheva, A.V.** — Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Candidate of Chemical Sciences, 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.
- Prnazarova, G.A.** — Student, Chemistry Department, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Salkeeva, L.K.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Sarsenbayeva, A.Sh.** — Teacher, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shauenova, D.** — Student, Chemistry Department, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shibaeva, A.K.** — PhD student, chair of organic chemistry and polymers, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Shlyapov, R.M.** — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical engineering and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Sugralina, L.M.** — Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Tateeva, A.B. — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Uali, A.S. — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, chair of chemical engineering and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Vlasova, L.M. — Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Xintai Su — Ministry Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering Xinjiang University, Urumqi, China.

Yanglong Hou — Department of Advanced Materials and Nanotechnology, College of Engineering, Peking University, Beijing, China.

Yashkarova, M.G. — Doctor of Chemical Sciences, Docent, Associate Professor of Chemistry chair, Semey State University named after Shakarim.

Yizhao Li — Ministry Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, College of Chemistry and Chemical Engineering Xinjiang University, Urumqi, China.

Yuan Xue — Xinjiang Urumchi Petrochemical Corporation, Xin Jiang, Urumqi, China.

**2011 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында»
жарияланған мақалалардың көрсеткіші.
«Химия» сериясы**

№ б.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Алунитті кендерін зерттеу және кешенді қолдану	2	25
<i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Көмірдің термиялық деструкциясына минералды қоспалардың әсері.....	3	12
<i>Оспанова А.С., Көкібасова Г.Т., Разбекова А.С.</i> Күрделі төрткомпонентті жүйелердің тетраэдризация механизмі.....	2	19
<i>Приходько Т.В., Смирнова С.Ю., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С.</i> Каспий теңізіндегі Қазақстан секторының суы мен түпкі қалдықтарының уытты элементтерімен ластануы туралы	1	9
<i>Рүстембеков К.Т., Бәкібаев А.А., Дүйсекеева А.Т.</i> Церийдің қос теллуриітерінiң синтезі және сипаттамасы	2	28
<i>Таиқараев Р.А.</i> Модифицирленген никельді катализаторларда бензолды циклогексанға дейін гидрлеу реакциясының механизмін зерттеу	1	14
<i>Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Мұсабаева Б.Х., Кливенко А.Н.</i> Гидрогель-иммобилденген платина нанобөлшектерінің синтезі және оның қасиеттері.....	3	8

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Аяпбергенев Қ.А.</i> Қайтымды реакциялардың кинетикалық сипаттамаларын теориялық жолмен анықтау	3	16
<i>Байсалова Г.Ж., Ерқасов Р.Ш., Урбисинев Ж.К.</i> <i>Halimodendron halodendron</i> Voss.-тың майлы және аминқышқылды құрамы.....	3	20
<i>Байсалова Г.Ж., Ерқасов Р.Ш., Урбисинев Ж.К.</i> Қазақстанда өсетін <i>Haloxylon</i> тамырының май және аминқышқылды құрамы.....	3	39
<i>Бүркеев М.Ж., Ван-Херк А.М., Тәжбаев Е.М., Жақыпбекова Э.Ж., Бүркеева Г.К., Мағзұмова А.К.</i> Қанықпаған полиэфир шайырларымен винил мономерлерінің гидрогельдерінің ісінуіне төменгі молекулалы тұздардың әсері	2	68
<i>Валитов Д.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т.</i> Крахмалдың гелітүзу қабілетіне натрий гуматының және поливинилспиртінің әсері	1	32
<i>Ван-Херк А., Бүркеев М.Ж., Мағзұмова А.К., Бүркеева Г.К., Тәжбаев Е.М., Жақыпбекова Э.Ж.</i> Қанықпаған полиэфир шайырының акрил қышқылы және акриламидпен терполимерлерінің ісінуіне рН ортаның әсері	3	23
<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	3	26
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Жұмағалиева Т.С., Кройтер Й.</i> Ісікке қарсы «Арглабин» препаратын тасымалдау үшін бутилцианоакрилат негізіндегі полимерлі нанобөлшектерді синтездеу.....	1	37
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Қажмұратова А.Т., Ван Херк А.М.</i> Құрамына капреомидин сульфаты енгізілген полиэтилцианоакрилатты нанобөлшектердің сипаттамаларын зерттеу.....	1	41
<i>Казанцев А.В., Ақсартов М.М.</i> Кейбір карборанилқұрамды нитроалкандар және олардың туындыларының ионизация константасы мен УК-спектрі	2	40
<i>Казанцев А.В., Ақсартова Л.М., Ақсартов М.М., Хабибулин Ш.А.</i> Карборанилқұрамды нитроалкандардың және нитрон қышқылдары тұздарының синтезі және кейбір ауысулары туралы.....	1	18
<i>Казанцев А.В., Горин Е.Г., Юстус Е., Хвастунова А.Н.</i> Карборанилқұрамды Шифф негіздерінің синтезі және химиялық ауысулары.....	2	43
<i>Казанцев А.В., Кривошлыкова Д.А.</i> Карборанилқұрамды гидриндондардың синтезі, қасиеттері және кейбір ауысулары.....	3	30
<i>Кенжетеева С.О., Әбдіғалимова С.Ш., Тоқмұрзин К.Х., Дүйсембаева С.Е.</i> Кейбір органикалық реагенттердің синтезі және экстракциялық қасиеттерін зерттеу	2	61

Кенжетеева С.О., Сәлкеева Л.Қ., Нұрмағанбетова М.Т., Кенжетеев Р.Р., Сәрсенбаева А.Ш. Фосфоніріке қышқылының комплекстүзгіш қасиетін зерттеу	4	56
Мантель А.И., Иргібаева И.С., Барашков Н.Н. Органикалық изоцианаттарды алудың қолайлы тәсілі	2	53
Махмұтов Б.Б., Әбдірасилов Б. Темірлі Fe^{2+} кверцетин кешенінің фосфолипидті мембраналарға әсері	2	34
Мұсабаева Б.Х. Гель-иммобилденген катализаторлар қатысында циклогексанның тотығуы	3	36
Мұсабаева Б.Х. Гель-иммобилденген катализаторлардың сутек пероксидін ыдыратуы	3	42
Новикова Т.С., Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Короткова И.В., Сахно Ю.Э., Иргібаева И.С., Мантель А.И. Эпоксиполимердегі [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил және кумаринді бояғыштың композициясы	2	48
Нұркенов О.А., Аринова А.Е. 4-(N-морфолил)бензальдегидтің синтезі және химиялық түрлендірілуі	2	64
Нұркенов О.А., Сатпаева Ж.Б. Орто- және п-гидроксibenзой қышқыл гидразидтерінің гликозили-зотиоцианатпен конденсациясы	1	23
Омашева А.В., Сугралина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Әділхан А.Д. Оксизтилидендифосфон қышқылының этиленгликольмен полиэтерификациясы	4	50
Сәлкеева Л.Қ., Шибаева А.К., Нұрмағанбетова М.Т., Жұмағұлова Г.М., Сәлкеева А.К. 2,4-Динитрохлорбензолдың фосфорлы қышқылдар эфирімен синтезі және химиялық модификациясы ...	3	45
Сәлкеева Л.Қ., Кенжетеева С.О., Ярославцева Е.Д., Жайна, Парменбек Н. Жаңа фосфорорганикалық антипирендерді іздестіру	2	57
Сәлкеева Л.Қ., Нұрмағанбетова М.Т., Минаева Е.В., Шибаева А.К. Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетіндегі фосфорорганикалық қосылыстар химиясы мектебінің дамуы	4	45
Сүйінова А.Б., Глоба Н.В., Безроднов М.А., Собин А.В., Талжанов Н.А., Балтанов Д.С. Каспий теңізіндегі балықтардың бұлшық ет ұлпаларының құрамындағы хлорорганикалық пестицидтерді зерттеу	1	27

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Әмерханова Ш.К. Металл халькогенидтерінің физикалық химиясы және оларды практикалық қолданудың кейбір аспектілері Е.А.Бөкетовтың ғылыми мектебінің жеке бағыты ретінде. Қысқаша шолу	4	34
Әмерханова Ш.К., Белгібаева Д.С., Шляпов Р.М., Уәли А.С., Тәжімбетова Н.Ж., Алинова А.Д. Сирек жер элементтерінің амин қышқылдарымен әрекеттесу процестерін рН-метрлік зерттеу	2	4
Әмерханова Ш.К., Уәли А.С., Прназарова Г., Құрбаналиев Н. Полимерлі құрамында күмісі бар кабықшалардың сорбциялық сипаттамалары	4	40
Әмерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Шауенова Д. Кобальт (II) иондарының құрамында фосфоры бар қосылыстармен әрекеттесу процестерінің термодинамикалық ерекшеліктері	4	19
Қасенов Б.К., Ермағанбет Б.Т., Рахмиева А.Д., Бекенова Н.Е. Екібастұз аймағының «Солтүстік» кен көмірінің термодинамикалық және жылуфизикалық қасиеттері	2	14
Мантель А.И., Иргібаева И.С., Барашков Н.Н. Метилметакрилаттың негізінде сцинтилляциялық полимерлердегі флуоресценцияның қызыл облысқа жылжу максимумының энергияның нұр шашу жолымен тасымалдауы	4	23
Пустолайкина И.А. ОН-қышқылдар қатарының протолиттік қабілеттілігін <i>ab initio</i> әдістерімен кванттық химиялық бағалау	3	3
Пустолайкина И.А., Құрманова А.Ф., Ембергенова А.К. Кванттық химия жартылайэмпирикалық әдістерімен ОН-қышқылдар қатарының протолиттік қабілеттілігін бағалау	1	4
Слепченко Г.Б., Дубова Н.М., Пикула Н.П., Бакибаев А.А., Тартынова М.И., Әмерханова Ш.К., Дерябина В.И. Селен мен оның әр түрлі нышандардағы формаларының құрамын вольтамперметрлік анықтау	2	8
Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Құдайбергенов С.Е. Этилендиаминтетрасіріке қышқылы гидрогелі матрицасына иммобилденген акриламид және акрил қышқылы негізіндегі гидрогельдердің көлем-фазалық сипаттамаларын анықтау	4	29

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Байкенов М.И., Мұратбекова А.А., Татеева А.Б., Әбсәт З.Б., Кәрімова А.Б., Алдабергенова С.К.</i> Псевдогомогенді катализдік қоспа қатысындағы біріншілік таскөмірлі шайырдың кавитациялы-каталитикалық өңдеуін тиімділеу	2	111
<i>Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Абсәт З.Б., Каримова А.Б., Алдабергенова С.К.</i> Біріншілік таскөмір шайырын фенолсыздандыру үрдісін оңтайландыру	2	72
<i>Дилнур Талифу, Ма Фэн-Юнь, Юан Ксю, Татеева А.Б., Байкенова Г.Ф.</i> Біріншілік жанған/қолданған газдан шыққан жылуды утильдеу құралын жобалау	4	64
<i>Жонг Лин, Ма Фэн-Юнь, Татеева А.Б., Мұратбекова А.А., Жоу Киксион, Лю Жингмей.</i> Көмірдің пиролизінің кейбір типті технологиялары	2	117
<i>Й Жао Ли, Шын Тай Си, Ма Фэн-Юнь, Жан Шао Лю, Ян Лун Ху, Татеева А.Б., Власова Л.М.</i> Майда дисперленген темірқұрамды катализаторлардың қатысында көмірді тікелей сұйылту.....	4	60
<i>Каренов Р.С.</i> Көмір қабаттарын экологиялық қауіпсіз және экономикалық пайдалы өндіру үшін көмірді жер асты газдандырудың жай-күйі және болашағы	1	59
<i>Каренов Р.С.</i> Көмірді сұйық отынға ұқсату мәселесі бойынша ғылыми-зерттеу жұмыстарының жай-күйі және дамуы.....	2	87
<i>Каренов Р.С.</i> Көмірдің жер асты өндірісіндегі газдандырудың жаңа инновациялық технологиясын жасау және енгізу үдерісін басқару	1	46
<i>Каренов Р.С.</i> Пайдалы қазбаларды игеруді ұңғылық геотехнологиясының ілімдік негіздері және оны пайдалану бойынша практикалық ұсыныстар.....	2	77
<i>Николаев А.И., Олувасегун Д.А., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асилова Н.Ю., Татеева А.Б., Мұратбекова А.А.</i> Ескі процестің болашақтағы мүмкіндігі	2	100
<i>Омаров Х.Б.</i> Мышьякқұрамдас қалдықтар: талдау, мәселелерді шешу және келешекте тәжірибеде қолдану	1	69
<i>Пустолайкина И.А., Байкенов М.И., Кочегина Е.В., Халикова З.С., Әбсәт З.Б., Кәрімова Ә.Б.</i> Мұнайлы асфальтендердің құрылысын және тотықсыздандыру қабілетін квантты-химиялық зерттеу.....	2	105
Қарағанды мемлекеттік университеті: тарихы мен бүгінгі күні	4	10
Құттықтау сөздері.....	4	6
Химия факультеті: даму және қалыптасу кезеңдері.....	4	13

**Указатель статей, опубликованных
в «Вестнике Карагандинского университета» в 2011 году.
Серия «Химия»**

№ с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Исследование и комплексное использование алунитовых пород.....	2	25
<i>Мамраева К.М., Молдыбаев А.Б., Шацанова Р.Б.</i> Влияние минеральных примесей на термическую деструкцию углей.....	3	12
<i>Оспанова А.С., Кокибасова Г.Т., Разбекова А.С.</i> Механизм тетраэдризации сложных четырехкомпонентных систем.....	2	19
<i>Приходько Т.В., Смирнова С.Ю., Талжанов Н.А., Балтанов Д.С.</i> О загрязнении воды и донных отложений казахстанского сектора Каспийского моря токсичными элементами.....	1	9
<i>Рустембеков К.Т., Бакибаев А.А., Дюсееева А.Т.</i> Синтез и характеристика двойных теллуридов церия.....	2	28
<i>Ташикареев Р.А.</i> Исследование механизма реакции гидрирования бензола до циклогексана на модифицированных никелевых катализаторах.....	1	14
<i>Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Мусабаева Б.Х., Кливенко А.Н.</i> Синтез и свойства гидрогель-иммобилизованных наночастиц платины.....	3	8

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Baisalova G.Zh., Yerkasov R.Sh., Urbisinov Zh.K.</i> Amino- and fatty acid composition of roots of the <i>Haloxylon</i> species from Kazakhstan.....	3	39
<i>Zhaparova L.Zh., Tazhbayev Y.M., Burkeev M.Zh., Zhumagalieva T.S., Kreuter J.</i> Synthesis of polymeric nanoparticles on the basis of butyl cyanoacrylate for transport of antitumor drug preparation «Arglabin».....	1	37
<i>Аяпбергенов К.А.</i> Теоретический подход к определению кинетических характеристик обратимой реакции.....	3	16
<i>Байсалова Г.Ж., Еркасов Р.Ш., Урбисинов Ж.К.</i> Жирно- и аминокислотный состав <i>Halimodendron halodendron</i> Voss.	3	20
<i>Буркеев М.Ж., Ван-Херк А.М., Тажбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж., Буркеева Г.К., Магзумова А.К.</i> Влияние низкомолекулярных солей на набухание гидрогелей на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и виниловых мономеров.....	2	68
<i>Валитов Д.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Кажмуратова А.Т.</i> Влияние гумата натрия и поливинилового спирта на гелеобразование крахмала.....	1	32
<i>Ван-Херк А., Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Г.К., Тажбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж.</i> Влияние pH среды на набухание терполимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом.....	3	23
<i>Ван-Херк А., Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Г.К., Тажбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж., Каретина А.К.</i> Ион-чувствительные терполимеры на основе терполимеров ненасыщенной полиэфирной смолы.....	3	26
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Кажмуратова А.Т., Ван Херк А.М.</i> Исследование характеристик полиэтилцианоакрилатных наночастиц с капреомицина сульфатом.....	1	41
<i>Казанцев А.В., Аксарттов М.М.</i> УФ-спектры и константы ионизации некоторых карборанилзамещенных нитроалканов и их производных.....	2	40
<i>Казанцев А.В., Аксарттова Л.М., Аксарттов М.М., Хабибулин Ш.А.</i> О синтезе и некоторых превращениях карборанилсодержащих нитроалканов и солей нитроновых кислот.....	1	18
<i>Казанцев А.В., Горин Е.Г., Юстус Е., Хвастунова А.Н.</i> Синтез и химические превращения карборанилсодержащих оснований Шиффа.....	2	43
<i>Казанцев А.В., Кривошлыкова Д.А.</i> Синтез, свойства и некоторые превращения карборанилсодержащих гидриндонов.....	3	30
<i>Кенжетеева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е.</i> Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов.....	2	61

Кенжетаева С.О., Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Кенжетаев Р.Р., Сарсенбаева А.Ш. Исследование комплексообразующих свойств фосфонуксусной кислоты.....	4	56
Мантель А.И., Иргиебаева И.С., Бараишков Н.Н. Практичный способ получения органических изоцианатов.....	2	53
Махмутов Б.Б., Абдралилов Б. Влияние комплекса кверцетина с Fe^{2+} на фосфолипидные мембраны.....	2	34
Мусабаева Б.Х. Окисление циклогексана в присутствии гель-иммобилизованных катализаторов	3	36
Мусабаева Б.Х. Разложение пероксида водорода гель-иммобилизованными катализаторами	3	42
Новикова Т.С., Сахно Т.В., Бараишков Н.Н., Короткова И.В., Сахно Ю.Э., Иргиебаева И.С., Мантель А.И. Композиция [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрила и кумаринового красителей в эпоксиполимере	2	48
Нуркенов О.А., Аринова А.Е. Синтез и химические превращения 4-(N-морфолил)бензальдегида	2	64
Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б. Конденсация гликозилизотиоцианата с гидразидами о- и п-гидроксibenзойных кислот	1	23
Омашева А.В., Сугралина Л.М., Салькеева Л.К., Адилхан А.Д. Полиэтерификация оксиэтилидендифосфоновой кислоты с этиленгликолем	4	50
Салькеева Л.К., Кенжетаева С.О., Ярославцева Е.Д., Жайна, Парменбек Н. Поиск новых фосфорорганических антипиренов	2	57
Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Шибаева А.К. Развитие школы химии фосфорорганических соединений в КарГУ им. академика Е.А.Букетова	4	45
Салькеева Л.К., Шибаева А.К., Нурмаганбетова М.Т., Жумагулова Г.М., Салькеева А.К. Синтез и химическая модификация 2,4-динитрохлорбензола эфирами фосфористой кислоты	3	45
Суюнова А.Б. Глоба Н.В., Безроднов М.А., Собин А.В., Талжанов Н.А., Балпанов Д.С. Исследование мышечной ткани рыб Каспийского моря на содержание хлорорганических пестицидов.....	1	27

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Амерханова Ш.К. Физикохимия халькогенидов металлов и некоторые аспекты их практического применения как отдельное направление научной школы академика Е.А.Букетова. Краткий обзор.....	4	34
Амерханова Ш.К., Бельгизбаева Д.С., Шляпов Р.М., Уали А.С., Тажимбетова Н.Ж., Алинова А.Д. рН-Метрическое изучение процессов взаимодействия редкоземельных элементов с аминокислотами	2	4
Амерханова Ш.К., Уали А.С., Прназарова Г., Курбаналиев Н. Сорбционные характеристики полимерных серебросодержащих пленок.....	4	40
Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Шауенова Д. Термодинамические особенности процессов взаимодействия ионов кобальта (II) с фосфорсодержащими соединениями	4	19
Касенов Б.К., Ермаганбет Б.Т., Рахмиева А.Д., Бекенова Н.Е. Термодинамические и теплофизические характеристики углей разреза «Северный» Экибастузского региона.....	2	14
Мантель А.И., Иргиебаева И.С., Бараишков Н.Н. Сдвиг максимума флуоресценции в красную область путем излучательного переноса энергии в сцинтилляционных полимерах на основе метилметакрилата	4	23
Пустолайкина И.А. Квантовохимическая оценка протолитической способности ряда ОН-кислот <i>ab initio</i> -методами.....	3	3
Пустолайкина И.А., Курманова А.Ф., Ембергенова А.К. Оценка протолитической способности ряда ОН-кислот полуэмпирическими методами квантовой химии.....	1	4
Слепченко Г.Б., Дубова Н.М., Пикула Н.П., Бакибаев А.А., Тартынова М.И., Амерханова Ш.К., Дерябина В.И. Вольтамперометрическое определение содержания селена и его форм в различных объектах	2	8
Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Кудайбергенов С.Е. Определение объемно-фазовых характеристик гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты с иммобилизованной в матрицу гидрогеля этилендиаминтетрауксусной кислотой.....	4	29

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Dilnur Talifu, Fengyun Ma, Yuan Xue, Tateeva A.B., Baikenova G.G. The heat recovery equipment design of the primary furnace/exhaust gas: coil heat exchanger	4	64
--	---	----

<i>Yizhao Li, Xintai Su, Fengyun Ma, Jianchao Liu, Yanglong Hou, Tateeva A.B., Vlasova L.M.</i> Direct liquefaction of coal with oil-soluble iron-based catalysts.....	4	60
<i>Zhong Lin, Ma Feng-yun, Tateeva A.B., Muratbekova A.A., Zhou Qixiong, Liu Jingmei.</i> Several typical coal pyrolysis technologies.....	2	117
<i>Байкенов М.И., Муратбекова А.А., Татеева А.Б., Абсам З.Б., Каримова А.Б., Алдабергенова С.К.</i> Кавитационно-каталитическая обработка первичной каменноугольной смолы в присутствии псевдогомогенно-каталитической добавки	2	111
<i>Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Абсам З.Б., Каримова А.Б., Алдабергенова С.К.</i> Оптимизация процесса обесфеноливания первичной каменноугольной смолы	2	72
<i>Каренов Р.С.</i> Состояние и перспективы подземной газификации углей для экологически безопасной и экономически рентабельной разработки угольных пластов	1	59
<i>Каренов Р.С.</i> Состояние и развитие научно-исследовательских работ по проблеме переработки угля в синтетическое жидкое топливо	2	87
<i>Каренов Р.С.</i> Теоретические основы скважинной геотехнологии добычи полезных ископаемых и практические рекомендации по ее использованию	2	77
<i>Каренов Р.С.</i> Управление процессом создания и внедрения новых инновационных технологий подземной газификации углей.....	1	46
<i>Николаев А.И., Олувасегун Д.А., Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асимова Н.Ю., Татеева А.Б., Муратбекова А.А.</i> Возможное будущее старого процесса	2	100
<i>Омаров Х.Б.</i> Мышьяксодержащие отходы: анализ, решение проблем и перспективы практического использования	1	69
<i>Пустолайкина И.А., Байкенов М.И., Кочегина Е.В., Халикова З.С., Абсам З.Б., Каримова А.Б.</i> Квантово-химическое исследование строения и восстанавливающей способности нефтяных асфальтенов	2	105
Карагандинский государственный университет: история и современность	4	10
Поздравления	4	6
Химический факультет: этапы становления и развития	4	13

Правила оформления статей

Для публикации в журнале «Вестник Карагандинского университета» принимаются статьи на казахском, русском и английском языках, содержащие результаты фундаментальных и прикладных исследований в области естественных и гуманитарных наук.

Объем статьи, включая библиографию, не должен превышать 10 страниц текста, набранного на компьютере (редактор Microsoft Word), минимальный объем статьи для гуманитарных направлений 6 страниц, естественных — 4 страницы. В издательство необходимо представить электронную версию статьи в полном соответствии с распечаткой. Страницы статьи должны быть пронумерованы.

К оформлению статей предъявляются следующие требования:

Поля рукописи должны быть: верхнее и нижнее — 25 мм, левое и правое — 20 мм; шрифт — Times New Roman, размер — 11 пт; межстрочный интервал — одинарный; выравнивание — по ширине; абзацный отступ — 0,8 см.

В верхнем левом углу дается УДК статьи.

По центру приводятся:

- название статьи (полужирное написание) на русском и казахском языках. Для серий «Математика», «Физика», «Химия» дополнительно дается название на английском языке.
- фамилии и инициалы авторов;
- полное название учреждения, которое представляет автор (с указанием города). Если авторы из разных учреждений, то соответствие между автором и учреждением устанавливается надстрочными индексами, например:

Иванов И.В.¹, Крылов С.П.²

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

²ТОО «Институт органического синтеза и углехимии НАН РК», Караганда

– электронный адрес;

– аннотации на казахском, русском и английском языках, отвечающие требованиям информативности, содержательности и качества перевода (7–8 строк).

Далее идет текст статьи, в конце которой — список использованной литературы с полным библиографическим описанием.

Список использованной литературы для серий «Математика», «Физика», «Химия» оформляется на английском языке (обязательно).

Например:

Для книг: Фамилии и инициалы авторов. Заглавие. — Сведения о повторности издания. — Место издания: Издательство, Год издания. — Количество страниц.

Например: Ильин В.А., Позняк Э.Г. Линейная алгебра. — 3-е изд. — М.: Наука, 1984. — 294 с.

Для статей из журналов: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания. Серия. — Год издания. — Том. — Номер. — Страницы.

Например:

Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А. и др. О структуре межфазного слоя на границе металлического покрытия–полимерная подложка // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 5–6. — С. 114–120.

Омарова Г.К. Влияние деформирования на скорость отверждения олигомеров // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2010. — № 2(58). — С. 17–20.

Для материалов конференций, сборников трудов и т.д.: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания: Вид издания. — Место, год издания. — Том. — Номер. — Страницы.

Например:

Бакиров Ж.Б. Исследование закритического прогиба пластин с учетом случайных факторов // Строительство: Тр. КарГТУ. — Вып. 1. — Караганда: Изд. КарГТУ, 1996. — С. 171–174.

Касенов Б.К., Ашляева И.В. О термодинамических свойствах арсенатов щелочноземельных металлов // Физико-химические исследования строения и реакционной способности вещества. — Караганда, 1988. — С. 124–131.

Иностранная литература оформляется по тем же правилам.

Первая ссылка в тексте на литературу должна иметь номер [1], вторая — [2] и т.д. по порядку. При ссылках на результат из книги указывается ее номер из списка литературы и (через точку с запятой) номер страницы, на которой опубликован этот результат. Например: [8; 325]. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

В статье нумеруются лишь те формулы, на которые по тексту есть ссылки.

В таблицах, рисунках, формулах не должно быть разночтений в обозначении символов, знаков. Рисунки должны быть четкими, чистыми. На рисунки и таблицы в тексте должны быть ссылки.

Сведения о каждом из авторов включают следующую информацию: Фамилия Имя Отчество (полностью), должность, звание, ученая степень, место работы, город. Для серий «Математика», «Физика», «Химия» сведения об авторах даются на английском языке.

Обязательно приводятся контактные данные (телефон, e-mail) автора (или авторов).

При наличии источника финансирования исследования по направлениям «Математика», «Физика», «Химия» (гранты, госбюджетные программы) указывается информация о нем.