

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 3(67)/2012
Серия ХИМИЯ

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

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

Собственник РГП на ПХВ **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.Мальшев, 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.Бутяйкин*

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

Басуға 26.09.2012 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 8,37 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 806.

Подписано в печать 26.09.2012 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 8,37 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 806.

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

© Карагандинский государственный университет, 2012

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

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

| | |
|---|----|
| <i>Болдашевский А.В.</i> 1,3-Тиазолидин-4-ондар комбинаторлық синтез синтоны ретінде | 4 |
| <i>Пешинев Б.В., Николаев А.И., Асилова Н.Ю., Минаева Е.В.</i> Электрокрекинг газынан алынған ацетиленнің гидроолигомеризациясы | 13 |

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

| | |
|--|----|
| <i>Әбуляисова Л.К., Әлімбаева М.Т., Нұржанова Г.К.</i> Сұйық кристалдар димерлерінің үлгілі есептеулері | 17 |
| <i>Колпакова Н.А.</i> Сынап-графитті электродта $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ комплексінің электрлі тотығу процесінің ерекшеліктері | 21 |
| <i>Сагынтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Әбілдаева А.Ж., Касенов Б.К., Ермаганбет Б.Т., Сергазина С.М.</i> 298,15–673 К аралығындағы $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ және $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ термодинамикалық функциялары мен жылусыйымдылығы | 26 |
| <i>Лойко О.П., Халитова А.И., Курманова А.Ф.</i> Этанолды-сулы ортадағы кверцетин мен цирконий (IV) арасындағы әрекеттесулерді зерттеу | 30 |
| <i>Рахимов Р.Р., Тур А.А., Масалимов А.С., Никольский С.Н.</i> 3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилдің хинолин-2-карбон қышқылмен сусыз ортадағы молекулааралық протон алмасуын ЭПР-спектроскопиялық зерттеу | 34 |
| <i>Сәрсенов А.М., Қабиева А.А., Төрмұратова Г.Т.</i> Ауыз суларды бордан сорбциялық әдіспен тазалау | 39 |

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

| | |
|--|----|
| <i>Көкібасова Г.Т., Мұхаметжанова С.К., Дүйсекеева А.Т., Мамраева К.М.</i> Химия сабағындағы тірек белгілер технологиясы | 44 |
|--|----|

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

| | |
|---|----|
| <i>Татеева А.Б., Байкенов М.И., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Кавитацияның дизель отыны қасиеттеріне әсерін зерттеу | 49 |
| <i>Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Катализаторлар қатысында кавитациялық аймақтағы көмірсутектердің химиялық айналымдары | 52 |

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|----|
| <i>Болдашевский А.В.</i> 1,3-Тиазолидин-4-оны как синтоны в комбинаторном синтезе | 4 |
| <i>Пешинев Б.В., Николаев А.И., Асилова Н.Ю., Минаева Е.В.</i> Гидроолигомеризация ацетиленна, полученного из газов электрокрекинга | 13 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|---|----|
| <i>Abulyaissova L.K., Alimbayeva M.T., Nurzhanova G.K.</i> Model calculation of liquid crystal dimers | 17 |
| <i>Колпакова Н.А.</i> Особенности процесса электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на ртутно-графитовом электроде | 21 |
| <i>Сагынтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Абильдаева А.Ж., Касенов Б.К., Ермаганбет Б.Т., Сергазина С.М.</i> Теплоемкость и термодинамические функции $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ в интервале 298,15–673 К | 26 |
| <i>Loiko O.P., Khalitova A.I., Kurmanova A.F.</i> The complexation of quercetin with zirconium (IV) in water-ethanol medium | 30 |
| <i>Рахимов Р.Р., Тур А.А., Масалимов А.С., Никольский С.Н.</i> ЭПР-спектроскопическое исследование межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинолин-2-карбоновой кислотой в неводной среде | 34 |
| <i>Сәрсенов А.М., Қабиева А.А., Төрмұратова Г.Т.</i> Очистка питьевых вод от бора сорбционным методом | 39 |

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|----|
| <i>Көкібасова Г.Т., Мұхаметжанова С.К., Дүйсекеева А.Т., Мамраева К.М.</i> Технология опорных схем на уроках химии | 44 |
|--|----|

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

| | |
|--|----|
| <i>Татеева А.Б., Байкенов М.И., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Изучение влияния кавитации на свойства дизельного топлива | 49 |
| <i>Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Химические превращения углеводородов в кавитационной области в присутствии катализаторов | 52 |

| | | | |
|---|----|---|----|
| <i>Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Пшеничкин А.Я.</i> Кендердің қара тактастар қалыңдықтың платиналылығын бағалау..... | 56 | <i>Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Пшеничкин А.Я.</i> Оценка платиноносности руд черносланцевых толщ..... | 56 |
| <i>Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И.</i> Сулы органы микробиологиялық лас-танудан тазарту үшін замануи сорбционды материалдар..... | 61 | <i>Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И.</i> Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений..... | 61 |
| АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР..... | 66 | СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... | 66 |

1,3-Тиазолидин-4-оны как синтоны в комбинаторном синтезе

Приведены результаты обзора научной литературы последних лет по синтезу и свойствам производных 1,3-тиазолидин-4-онов. Рассмотрены различные синтетические подходы в построении тиазолидинового каркаса молекулы и методы их осуществления. Описаны фармакологические свойства 1,3-тиазолидин-4-онов и перспективы использования их в медицине.

Ключевые слова: синтез и свойства производных 1,3-тиазолидин-4-онов, фармакологические свойства 1,3-тиазолидин-4-онов.

Большой интерес исследователей к химии и фармакологии тиазола, разработке новых методов синтеза его производных и их функционализации связан прежде всего с тем, что пятичленный тиазольный фрагмент, содержащий атомы азота и серы в цикле, является важным фармакофорным сегментом многих лекарственных препаратов, широко используемых в медицине (витамин В₁, норсульфазол и др.) [1]. Среди производных тиазола особое место занимают 1,3-тиазолидин-4-оны, многие из которых проявляют противовирусную, антибактериальную, противоопухолевую активность и являются перспективными в терапии по отношению к вирусу иммунодефицита человека первого типа (ВИЧ-1).

За последние 15–20 лет химия тиазолидинонов получила существенное развитие, так как по мере изучения этих соединений постоянно выявляются ценные, а порой и уникальные свойства этих соединений, позволяющие использовать их для различных практических целей в промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

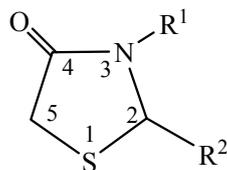
Ряд оригинальных соединений с тиазолидиноновым фрагментом находятся на разных стадиях клинических исследований как потенциальные тиромиметические, противовоспалительные, антимикробные, противовирусные, сердечно-сосудистые, противоишемические, противоопухолевые, тромболитические средства [1–3]. С указанной точки зрения молекула 1,3-тиазолидон-4-она представляет несомненный интерес в качестве так называемого «скаффолда» (молекулярного каркаса) для создания разнообразных биологически активных молекул. С другой стороны, производные 4-тиазолидинона благодаря разносторонней реакционной способности являются «building blocks» для конструирования различных конденсированных и неконденсированных гетероциклических систем.

Это стимулирует интенсивное развитие как методов синтеза, так и исследований химических превращений тиазолидиноновых соединений. Поэтому дальнейшие исследования структур-лидеров («lead compounds») с использованием тиазолидинового каркаса для целенаправленного синтеза новых биологически активных веществ являются перспективными.

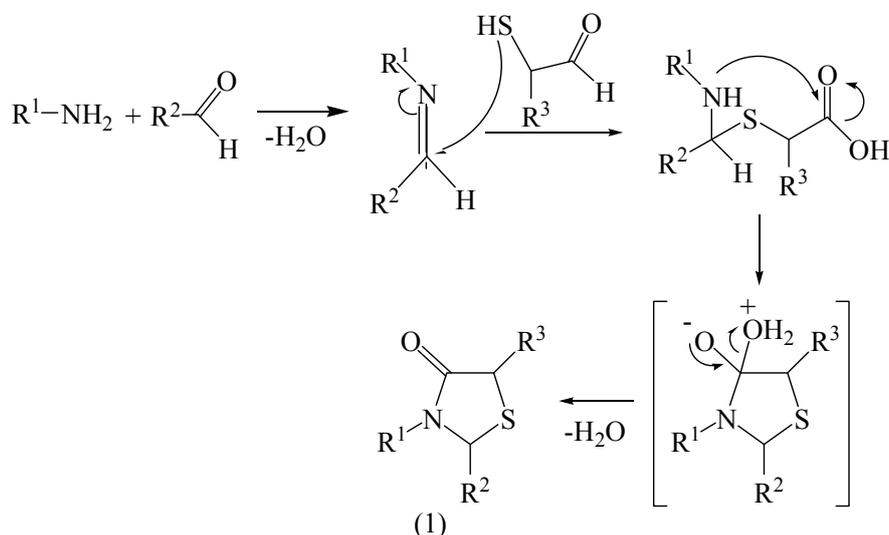
Физико-химические свойства 4-тиазолидинонов. Как правило, 3-незамещенные 4-тиазолидиноны, твердые вещества, имеют высокие температуры плавления и часто плавятся с разложением, но введение заместителей в 3-е положение цикла (у азота) обычно приводит к снижению температуры плавления производных. 4-Тиазолидиноны являются производными тиазолидина с карбонильной группой в четвертом положении цикла.

В тиазолидиноновом цикле наиболее возможно замещение во 2-, 3- и 5-м положениях. Карбонильная группа тиазолидин-4-она весьма инертна, но в некоторых случаях тиазолидин-4-он реагирует с реагентом Лавессона с образованием соответствующих производных 4-тиона [4]. В обзорных рабо-

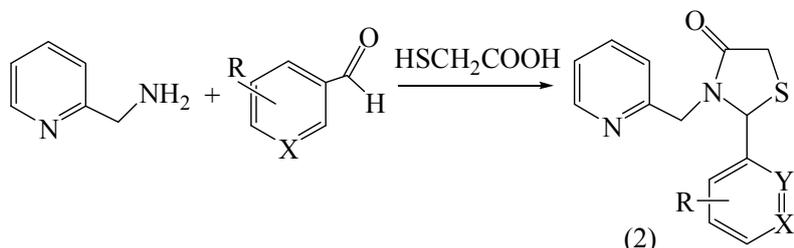
тах [5, 6] имеются данные о различных оптических и геометрических изомерах 4-тиазолидинонов и методах их региоселективного получения. Данные по УФ-, ИК-, ЯМР ^1H -, ^{13}C - и масс-спектрам 4-тиазолидинонов описаны в работах [7–9].



Методы получения 4-тиазолидинонов. Описанные в научной литературе методы получения тиазолидинонов довольно разнообразны и зависят от характера реагирующих веществ [10]. В данном обзоре мы остановимся только на некоторых наиболее важных способах получения 1,3-тиазолидин-4-онов. Основной синтетический способ получения 1,3-тиазолидин-4-онов включает три основных компонента — альдегид (или кетон), амин и меркаптоуксусную кислоту и осуществляется в одну или две стадии. На первой стадии реакции в результате взаимодействия амина с альдегидом образуется шиффово основание, которое далее подвергается нуклеофильной атаке атомом серы и приводит к получению соответствующих тиазолидинонов (1) [11].

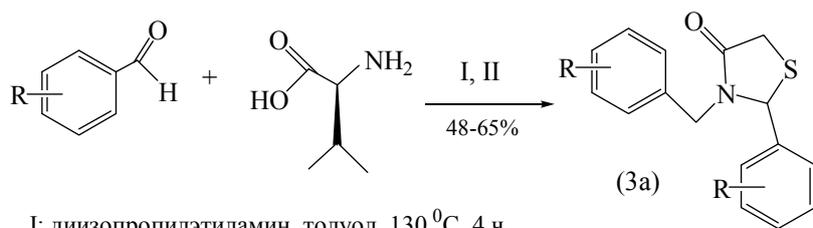


В качестве примера можно также привести двухстадийное взаимодействие смеси арилальдегидов, пиколиламина и меркаптоуксусной кислоты при кипячении в толуоле с азеотропной отгонкой выделяющейся воды, в результате которого образуются соответствующие 2-арил-3-(пиридинил-2-метил)-1,3-тиазолидин-4-оны (2) с выходом от 43 до 98 % [12].



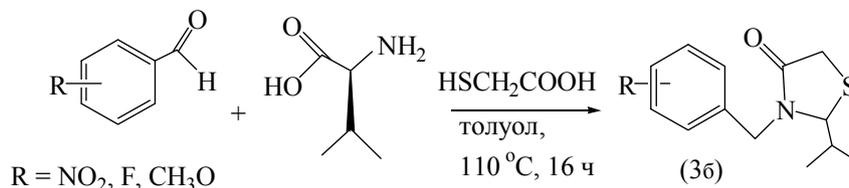
Подробные исследования реакции образования 2-арил-3-бензил-1,3-тиазолидин-4-онов (3а) циклоконденсацией арилальдегида, аминокислоты и меркаптоуксусной кислоты (2:1:3–4 соответственно) проведены в работе [13]. Установлено, что при указанном соотношении реагирующих веществ и в присутствии диизопропилэтиламина при длительном кипячении в толуоле основной продукт образуется с выходом 25–69 %. Авторы также сообщают, что применение микроволнового облучения позволяет сократить время реакции до 10 мин.

Изменение условий реакции при другом соотношении реагирующих веществ и в отсутствие диизопропилэтиламина приводит к тиазолидинону (3б).



I: диизопропилэтиламин, толуол, 130 °С, 4 ч

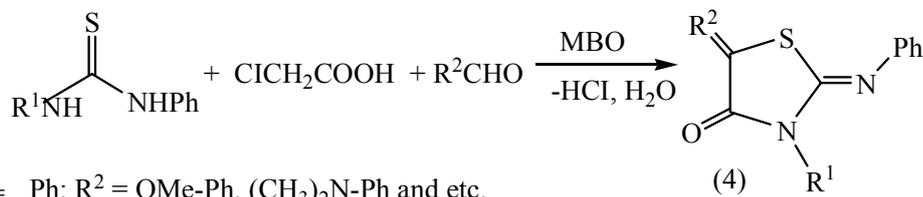
II: HSCH₂COOH, 1 ч



R = NO₂, F, CH₃O

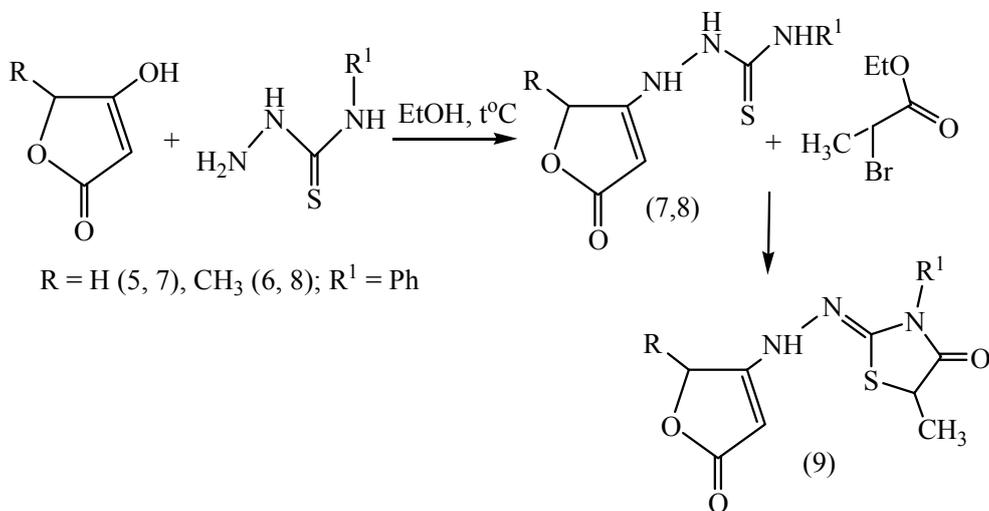
Из анализа литературных данных следует, что выходы 1,3-тиазолидин-4-онов зависят от характера заместителей, распределения электронной плотности в кольце, условий реакции и т.п. На выход конечного продукта оказывает влияние, особенно на стадии внутримолекулярной циклизации, удаление выделяющейся воды. Наиболее распространенный способ предусматривает удаление воды из реакционной среды путем азеотропной отгонки на приборе Дина-Старка или водоотнимающих средств. В работе [14] для ускорения стадии внутримолекулярной гетероциклизации в качестве водоотнимающего средства использовали N,N-дициклогексилкарбодимид, сообщается также о применении безводного γ -феррита как осушителя [15].

Второе направление исследований синтеза 4-тиазолидинонов связано с использованием тиомочевин и её производных. Нагреванием трехкомпонентной смеси, содержащей альдегид, тиомочевину и триэтиламин в хлороформе, с выходом 53 %, получены 2-амино-4-тиазолидиноны [16]. Разработаны условия синтеза различных иминотиазолидинонов с участием тиомочевинных соединений и монохлоруксусной кислоты (4) [17].



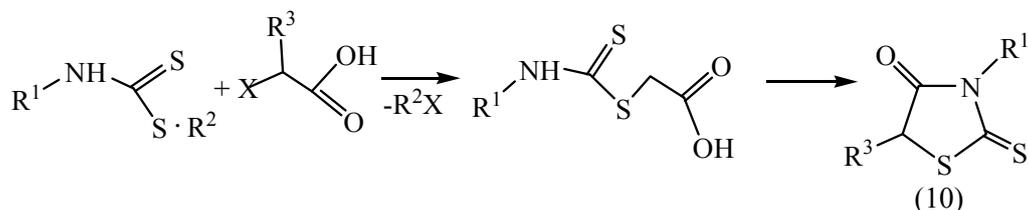
R¹ = Ph; R² = OMe-Ph, (CH₃)₂N-Ph and etc.

В работе [18] авторы провели двухстадийный синтез 4-тиазолидинонов взаимодействием тиосемикарбазидов с енаминолактонами (5, 6) в этаноле при нагревании. Енаминоны (7, 8), получаемые на первой стадии, реагируя с 2-бромпропанатом, образуют 4-тиазолидиноны (9).



R = H (5, 7), CH₃ (6, 8); R¹ = Ph

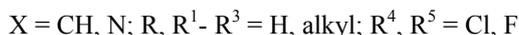
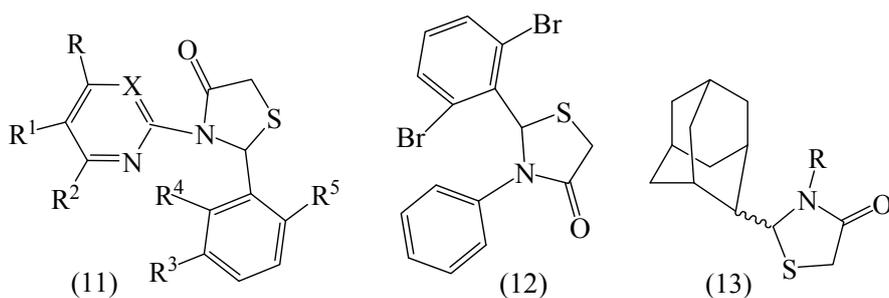
К другим способам синтеза 1,3-тиазолидинон-4-онов можно отнести также дитиокарбаматный синтез замещенных 2-тионо-4-тиазолидинонов (10) [19]. Метод основан на взаимодействии вторичного амина, сероуглерода и галогенуксусной кислоты в щелочной среде по схеме:



В настоящее время в органическом синтезе часто стали применять микроволновое облучение для получения различных классов соединений. Об эффективной комбинации использования ионной жидкости и микроволнового облучения в синтезе 4-тиазолидинонов сообщено в работе [20]. В условиях микроволнового облучения основания Шиффа, получаемые в результате конденсации кетонов и аминов, также легко вступают в реакцию с α -меркаптоуксусной кислотой с образованием 2,2-дизамещенных-4-тиазолидинонов [3]. Десаи с соавт. [21] провели сравнительное исследование взаимодействия шиффовых оснований с тиолактиновой кислотой в условиях конвекционного нагревания и микроволновой активации. Они пришли к выводу, что процент выхода тиазолидинонов при микроволновом облучении больше, чем в условиях традиционного синтеза, при этом и скорость реакции во много раз увеличивается. Имеются сообщения о комбинаторном синтезе библиотеки 4-тиазолидинонов, состоящей из 42000 соединений; приведены также результаты ВЭЖХ и масс-спектрального анализа чистоты продуктов [22, 23].

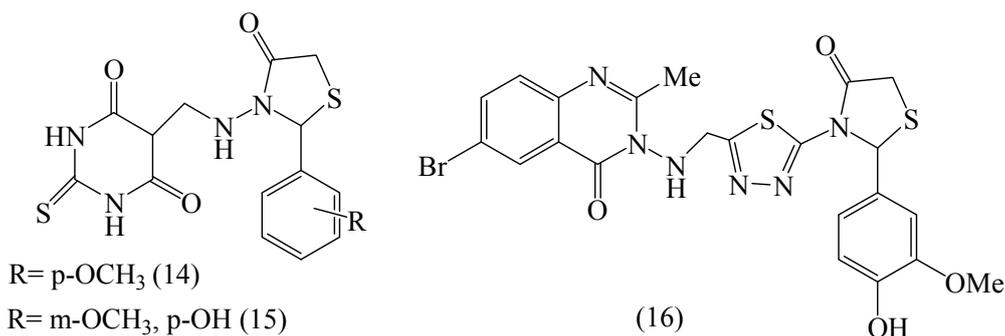
Следует отметить, что использование микроволнового облучения полностью соответствует концепции «Зеленая химия», которая в настоящее время является *de-facto* стандартом промышленной пригодности того или иного процесса в экономически развитых странах. Применение энергии микроволн взамен используемых в настоящее время в большинстве случаев промышленных установок теплоносителей позволило бы значительно упростить технологические схемы производства, исключив все процессы и аппараты, связанные с подготовкой теплоносителя, а также вредные выбросы в атмосферу.

Фармакологические свойства 4-тиазолидинонов. Как отмечено выше [1–3], соединения с тиазолидиноновым ядром широко представлены среди антибактериальных средств. Высокую биологическую активность тиазолидинонов многие авторы связывают с конформационными особенностями их молекулы. Подробно изучена анти-ВИЧ-активность 2,3-диарил-1,3-тиазолидин-4-онов (11) [24]. Эти соединения обладают низкой токсичностью как нуклеозидные ингибиторы обратной транскриптазы. Установлено, что анти-ВИЧ-активность соединений (11) зависит от характера заместителей во 2- и 3-м положениях тиазолидинонового ядра. Наличие двух атомов галогена во 2- и 6-м положениях молекулы 2-(2,6-дибромфенил)-3-гетероарил-1,3-тиазолидина ограничивает вращение фенильного кольца и позволяет молекуле принять удобную конформацию «бабочки» [24–26]. Показано наличие некоторой корреляции между положениями атомов галогена в структуре производных 2-(2,6-дибромфенил)-3-гетероарил-1,3-тиазолидин-4-она (12) и их ингибирующей активностью против ВИЧ-РТ [24, 25]. Присутствие у атома азота N-3 2-пиридинил- и 2-пиримидинилового колец усиливает их анти-ВИЧ-активность. Замена этих гетероциклов на фенил, фурфурил, тиазол или тиadiaзол приводит к частичному снижению ВИЧ-ингибирующей активности соединений [25, 26]. Изучена активность 2-адамантилтиазолидинонов-4-онов (13) против ВИЧ-1 и ВИЧ-2 относительно препарата невирапина [27].

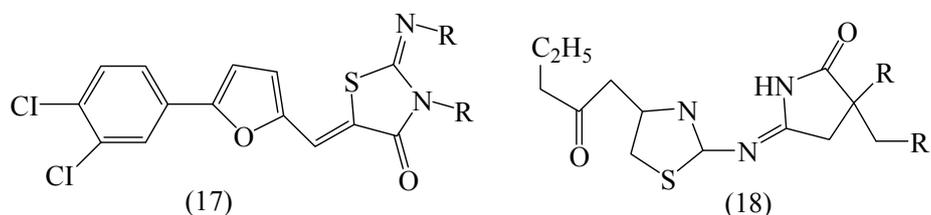


Сообщается о результатах биопрогнозирования анти-ВИЧ-активности большой группы 1,3,4-тиазолидинонов, полученных с помощью известной программы QSAR (Quantative structure-activity relationships) [28]. Исследована возможность прогноза спектра биологической активности соединений в рамках 3D QSAR алгоритмов.

В литературе имеется ряд сообщений, посвященных изучению биологических свойств 4-тиазолидинонов, имеющих различные заместители во 2-, 3- и 4-м положениях их цикла [29–31]. Различные производные 5-[(2-фенил-4-оксотиазолидин-3-ил)амино]-2-оксо-тиобарбитуровой кислоты (14, 15) и 3-(4-[2-алкилфенил-4-оксо-1,3-тиазолидин-3-ил]-1,3,4-тиазолил-2-ил) метиламино)-2-метил-6-моно-замещенный хиазолин-4(3H)-он (16) [32] были синтезированы и исследованы *in vivo* на противосудорожную активность в дозе 30 мг/кг и на острую токсичность. С учетом результатов анализа этих соединений сделан вывод, что *p*-метоксифенилзамещенные и *m*-метокси-*n*-гидроксифенилзамещенные тиазолидиноновые производные обладают наибольшей активностью по сравнению с остальными производными.

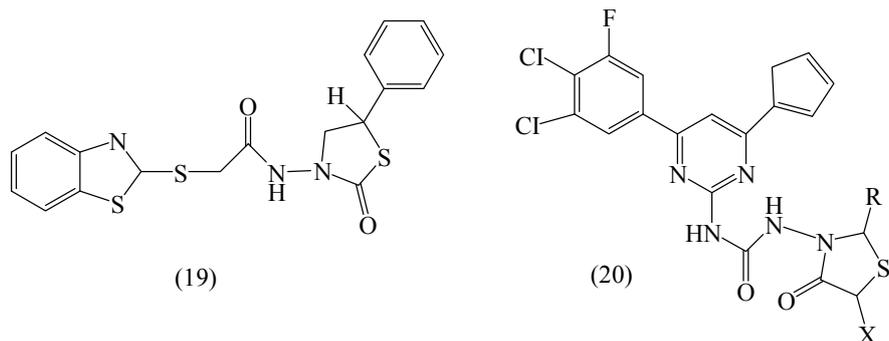


Синтезированы и изучены *in vitro* антибактериальные свойства новых 2-(*n*-толилимينو)-3-(4-толил)-5-[5'-(3,4-дихлорфенил)-2'-фурилен]-4-тиазолидинона (17), 5-замещенных 5-(*N,N*-дизамещенных аминометил)-2-[(4-карбоксиметилтиазол-2-ил)имино]-4-тиазолидинонов (18) и их производных в отношении различных штаммов бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC-12228, *Escherichia coli* ATCC-8739, *Klebsiella pneumoniae* ATCC-4352, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC-1539, *Salmonella mirabilis* ATCC-14153 [33].

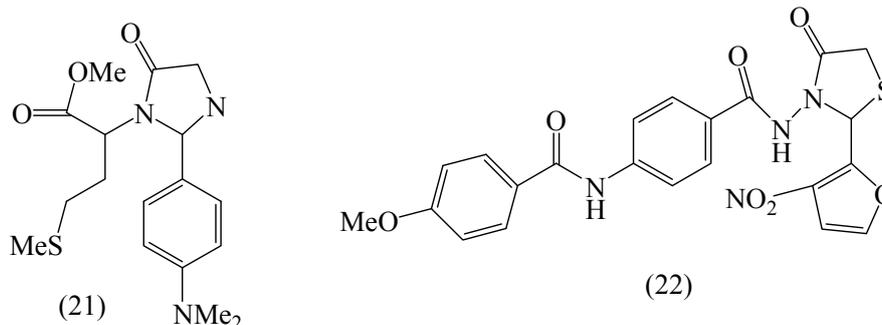


Отмечено эффективное ингибирование развития штаммов у соединений, где R = фенил, 2-метоксифенил, 2-метилфенил, 3-метилфенил, 4-нитрофенил.

Изучен также синтез ряда серосодержащих гетероциклических производных 2-арил-3-[2-(бензтиазолилтио)-ацетамид]-4-оксотиазолидинонов (19) [34] и 2-(фенилзамещенных)-3-[4-(2,4-дихлоро-5-фторфенил)-6-(2-тиенил)пиримидин-2-ил-тиомочевино]-5H/метил/карбоксиметил-4-тиазолидинонов (20). Все соединения прошли первичный скрининг на антибактериальную активность против *Escherichia coli* (Gram-ve), *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* (Gram+ve) [35].

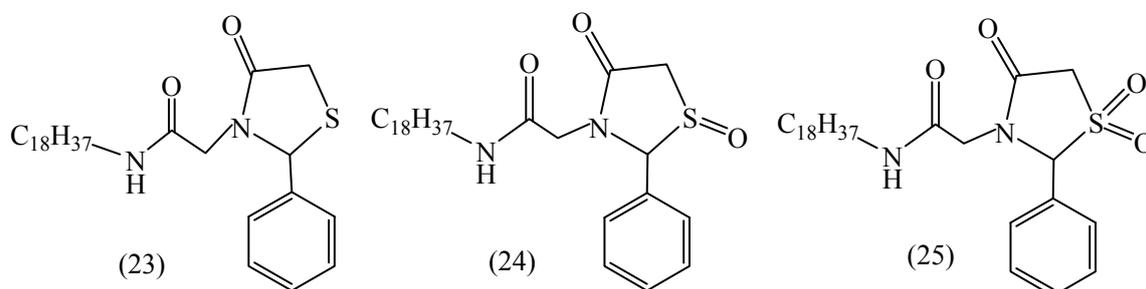


Сообщается о противотуберкулезной активности 1,3-тиазолидин-4-онов (21) как о новом направлении в борьбе против *Mycobacterium tuberculosis*. Высокую активность этих соединений авторы связывают с ингибированием синтеза dTDP-рамнозы и выдвигают гипотезу, что тиазолидиновый каркас может выступать в качестве дифосфатного миметика [36]. В [37] описана высокая противотуберкулезная активность против *Mycobacterium tuberculosis* (MIC > 6,25 мг/мл) соединения (22), имеющего в положениях С-2 и N-3 тиазолидинового каркаса 5-нитрофуранового- и {[4-(4-метоксибензоиламино)бензоил]амино}-заместителей соответственно. Это соединение показало также хорошую активность против ряда бактерий и грибов, таких как *Staphylococcus aureus*, *S. epidermidis*, *Staphylococcus pneumoniae*, *S. pyogenes*, *Basillus sp* и *E.coli*.

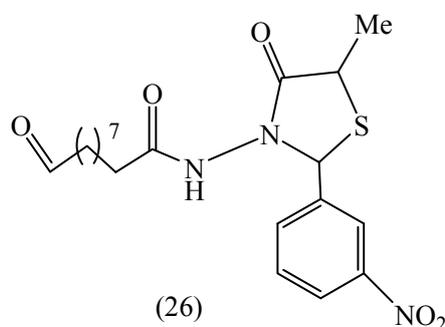


Как следует из анализа данных, 4-тиазолидиноны с заместителями в положениях С-2 и N-3 проявляют наиболее высокую степень ингибирования грамположительных и грамотрицательных бактерий и грибов.

Описан синтез и противоопухолевые свойства новых 2-арил-4-оксо-тиазолидин-3-ил-амидов в ингибировании клеток рака простаты (DU-145, PC-3, LNCaP, PPC-1, TSU) [38]. Среди изученных соединений выявлены три потенциально цитоактивных вещества (23–25), которые показали большую эффективность по сравнению с амидофосфатом серина в уничтожении клеток рака простаты.

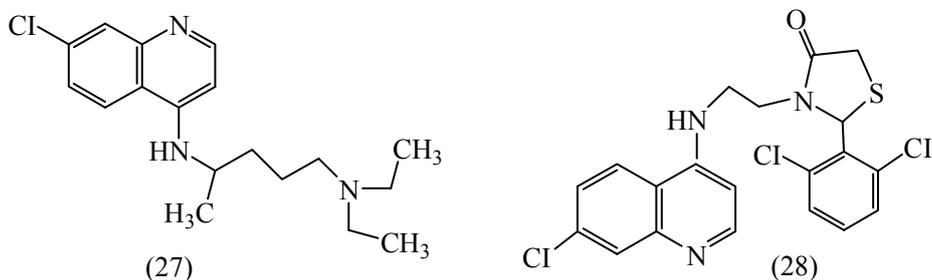


Другое соединение (26) было испытано на 9 видах человеческих раковых клеток, результаты испытаний показали значительную цитотоксическую активность (в концентрации $1,0 \cdot 10^{-4}$ М) относительно клеток рака легких, меланомы и рака почки, где снижение роста раковых клеток составляло 75, 97 и 84 % соответственно [39].

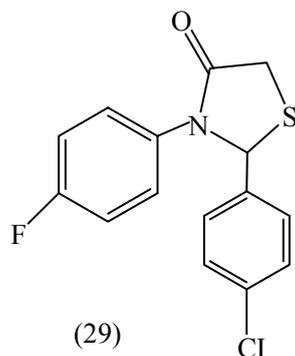


Производные 1,3-тиазолидин-4-она широко исследованы и на противомаларийную активность. В работе [40] сообщается о синтезе тиазолидиноновых аналогов известного противомаларийного препарата хлорохина (27), широко используемого в медицине для профилактики и лечения всех ви-

дов малярии, внекишечного амебиаза, амебного абсцесса печени, хронической и подострой формы системной красной волчанки, склеродермии и др. Все синтезированные производные тиазолидинона прошли скрининговые *in vitro* испытания в отношении штаммов малярии Р. тропической. В изученных условиях соединение (28) показало лучшую ($IC_{50} = 0,039$ мкМ) по сравнению с хлорохином ($IC_{50} = 0,106$ мкМ) противомаларийную активность.



Ряд 1,3-тиазолидин-4-онов, имеющих в С-2 и N-3 положениях тиазолидинонового ядра два ариловых кольца, проявили высокую противовирусную активность [41]. Соединения были изучены на ингибирующее действие на репликацию вируса желтой лихорадки. Среди изученных соединений 2-(4-хлорфенил)-3-(4-фторфенил)-1,3-тиазолидин-4 (29) проявил высокую противовирусную активность против штаммов желтой лихорадки EC_{50} (6,9 мкМ) и CC_{50} (>100 мкМ). По этим показателям соединение (24) превосходит стандартный препарат рибавирин.



Таким образом, представленный материал показывает, что производные 1,3-тиазолидин-4-она обладают разнообразными видами биологической активности, в особенности как антибактериальные и противомикробные средства. Это разнообразие биологических свойств и функциональные возможности тиазолидинового ядра подчеркивает необходимость продолжения работ в этом направлении, что в итоге может привести к созданию новых высокоэффективных лекарственных препаратов, перспективных в лечении заболеваний туберкулезом, СПИДом, малярией и др.

References

- 1 Ivansky V.I. Chemistry of heterocyclic compounds. — Moscow: Vysshaya shkola, 1978. — 559 p.
- 2 Singh S.P., Parmar S.D., Raman K. Chemistry and biological activity of thiazolidinones // Chem. Rev. — 1981. — Vol. 81. — P. 175–203.
- 3 Vicini P., Geronikaki A. et al. Synthesis and antimicrobial activity of novel 2-thiazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones // Bioorganic and Medicinal Chemistry. — 2006. — Vol. 14. — P. 3859–3864.
- 4 Kato T., Ozaki T. et al. Novel calcium antagonist with both calcium overload inhibition and anti-oxidant activity. 2. Structure activity relationship of thiazolidinone derivatives // J. Med. Chem. — 1999. — Vol. 42. — P. 3134.
- 5 Larent D.R.St., Dedong Wu Q.G., Serrano-Wu H. Regioselective synthesis of 3-(heteroaryl)-iminothiazolidin-4-ones // Tetrahedron letters. — 2004. — Vol. 45. — No. 9. — P. 1907–1910.
- 6 Gursoy A., Terzioglu N. Synthesis and isolation of new regioisomeric 4-thiazolidinones and their anticonvulsant activity // Turk. J. Chem. — 2005. — Vol. 29. — P. 247–254.
- 7 Chizhevskaya I.I., Zavadskaya M.I., Khovratovich N.N. Synthesis and spectroscopic investigation of some arylazo derivatives of thiazolidin-4-one // Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii (Chemistry of Heterocyclic Compounds). — 1969. — No. 5(1). — P. 52–55.
- 8 Chizhevskaya I.I., Khovratovich N.N., Kharchenko R.S. Investigation of the mobility of methylene group hydrogen atoms in the same derivatives of 2-aminothiazolidine-4-one // Khimiya geterotsiklicheskih soedinenii. — 1967. — No. 3(41). — P. 642–646.

- 9 Fabian B., Kudar V. et al. Synthesis, IR, NMR, DFT and X-ray study of ferrocenyl heterocycles from thiosemicarbazones. Part 21: Study on ferrocenes // *J. Organometallic Chemistry*. — 2007. — Vol. 69. — No. 2. — P. 5621–5632.
- 10 D'hooge M., De Kimpe N. Synthetic approaches towards 2-iminothiazolidines: an overview // *Tetrahedron*. — 2006. — Vol. 62. — P. 513–535.
- 11 Singh S.P., Parmar S.S. et al. Chemistry and biological activity of thiazolidinones // *Chem. Rev.* — 1981. — Vol. 81. — P. 175–203.
- 12 Drawanz B.B., Neuenfeldt P.D. et al. One-pot synthesis of 2-aryl-3-(piridin-2-yl-methyl)-1,3-thiazolidine-4-ones // 13-th Brazilian Meeting on Organic Synthesis. — 2009. — P. 118.
- 13 Cunico W., Capri L.R. et al. An Unexpected Formation of 2-Aryl-3-benzyl-1,3-thiazolidine-4-ones // *Synthesis*. — 2006. — No. 20. — P. 3405.
- 14 Srivastava T., Haq W., Katti S.B. Carbodiimide mediated synthesis of 4-thiazolidinones by one-pot three-component condensation // *Tetrahedron*. — 2002. — Vol. 58. — P. 7619–7624.
- 15 Iyengar D.S., Kamaiah J. et al. Synthesis and Crystal Structure of 2-(4-Bromophenyl)-3-(4-methylphenyl)-1,3-thiazolidine-4-one // *Anal. Sci.* — 2005. — Vol. 21. — P. 191–192.
- 16 Jieping Z., Blanchet J. Reeve's synthesis of 2-imino-4-thiazolidinone from alkyl(aryl)trichloromethylcarbinol revisited, a three-component process from aldehyde, chloroform and thiourea // *Tetrahedron Letters*. — 2004. — Vol. 45. — P. 4449–4452.
- 17 Kasmi-Mir S., Djafri A. et al. One-pot synthesis of 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones under microwave irradiation // *Molecules*. — 2006. — No. 1. — P. 597–602.
- 18 Bouzroua S., Bentarzi Y. et al. A convenient one pot preparation of 4-thiazolidinones from enamino-lactones // *Org. Commun.* — 2010. — No. 3:1. — P. 8–14.
- 19 Cunico W. et al. One-pot synthesis of 2-isopropyl-3-benzyl-1,3-thiazolidine-4-ones and 2-phenyl-3-isobutyl-1,3-thiazolidine-4-ones from valine, arenaldehydes and mercaptoacetic acid // *Tetrahedron Letters*. — 2007. — Vol. 48. — P. 6217–6220.
- 20 Fraga-Dubreuil J., Bazureau J.P. Efficient combination of task-specific ionic liquid and microwave dielectric heating // *Tetrahedron*. — 2003. — Vol. 59. — P. 6121–6130.
- 21 Desai K.R., Mistry K. Microwave assisted synthesis of nitrogen and sulphur containing heterocyclic compounds and their pharmacological evaluation // *Ind. J. Chem.* — 2006. — Vol. 45B. — P. 1762–1766.
- 22 Look G.C. et al. The identification of cyclooxygenase-I inhibitors from 4-thiazolidinone combinatorial libraries // *Bioorg. Med. Chem. Letters*. — 1996. — Vol. 6. — No. 6. — P. 707–712.
- 23 Munson M.C., Cook A.W. et al. An efficient high speed synthetic route to amino substituted thiazolidinone libraries // *Tetrahedron Letters*. — 1998. — Vol. 39. — P. 7223–7226.
- 24 Monforte P. et al. Discovery of 2,3-diaryl-1,3-thiazolidine-4-ones as potent anti-HIV-1 agent // *Bioorg. Med Chem Letters*. — 2001. — Vol. 11. — P. 793–1796.
- 25 Rao A., Balzarini J. et al. Synthesis and anti-HIV activity of 2,3-diaryl-1,3-thiazolidine-4-(thi)one derivatives // *IL Farmaco*. — 2004. — Vol. 59. — P. 33–39.
- 26 Rao A., Balzarini J. et al. Synthesis of new 2,3-diaryl-1,3-thiazolidine-4-ones as anti-HIV agents // *IL Farmaco*. — 2004. — Vol. 57. — P. 747–751.
- 27 Balzarini J., Orzeszko B. et al. Synthesis and anti-HIV studies of 2-admantylsubstituted thiazolidine-4-ones // *Eur. J. Med. Chem.* — 2007. — Vol. 42. — P. 993–1003.
- 28 Ravichandran V., Prashantha Kumar B.R. et al. Predicting anti-HIV activity of 1,3,4-thiazolidinone derivatives: 3D-QSAR approach // *Eur. J. Med. Chem.* — 2008. — doi:10.1016/j.ejmech.2008.05.036.
- 29 Dwivedi C., Gupta S.S., Parmar S.S. Substituted thiazolidinones as anticonvulsants // *J. Med. Chem.* — 1972. — Vol. 15. — P. 553–556.
- 30 Malawaska B. New anticonvulsant agents // *Current Topics in Medicinal Chem.* — 2005. — No. 5. — P. 69–85.
- 31 Ulusoy N., Ergen N. et al. Synthesis and anticonvulsant activity of some new arylidenehydrazides and 4-thiazolidinones // *Monatshfte für Chemie*. — 1996. — Vol. 127. — P. 1197–1202.
- 32 Archana S., Kumar A. Synthesis of newer thiadiazolyl and thiazolidinonyl quinazoline-4(3H)-ones as potential anticonvulsant agents // *Eur. J. Med. Chem.* — 2002. — Vol. 37. — P. 873–882.
- 33 Altintas H. et al. Synthesis of Mannich bases of some 2,5-disubstitute 4-thiazolidinones and evaluation of their antimicrobial activities // *Turk. J. Chem.* — 2005. — Vol. 29. — P. 425–435.
- 34 Desai K.G., Desai K.R. A facile microwave enhanced synthesis of sulfur-containing 5-membered heterocycles derived from 2-mercaptobenzthiazole over ZnCl₂/DMF and antimicrobial activity evaluation // *J. Sulfur Chemistry*. — 2006. — Vol. 27(4). — P. 315–328.
- 35 Shan T.J., Desai V.A. Synthesis of some novel fluorinated 4-thiazolidinones containing amide linkages and their antimicrobial screening // *ARKIVOC*. — 2007. (xiv). — P. 218–228.
- 36 Babaoğlu K., Page M.A. et al. Novel Inhibitors of an emerging target in mycobacterium tuberculosis, Sustituted thiazolidinones as inhibitors of d'TDP- rhamnose synthesis // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* — 2003. — No. 13. — P. 3227–3230.
- 37 Kucukguzel S., Oruc E.E. et al. Synthesis, characterisation and biological activity of novel 4-thiazolidinones, 1,3,4-oxadiazoles and some related compounds // *Eur. J. Med. Chem.* — 2002. — Vol. 37. — No. 3. — P. 197–206.
- 38 Gududuru V., Hurh E. et al. Synthesis and antiproliferative activity of 2-aryl-4-oxo-thiazolidine-3-yl-amides for prostate cancer // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* — 2004. — Vol. 14. — No. 21. — P. 5289–5293.
- 39 Rahman V.P.M., Mukhtar S. et al. Synthesis, stereochemistry and biological activity of some novel long alkyl chain substituted thiazolidine-4-ones and thiazan-4-one from 10-undecenoic acid hydrazide // *Eur. J. Med. Chem.* — 2005. — Vol. 40. — P. 173–184.
- 40 Solomon V.R., Haq W. et al. Synthesis and antimalarial activity of side chain modified 4-aminoquinoline derivatives // *J. Med. Chem.* — 2007. — Vol. 50(2). — P. 394–398.

А.В.Болдашевский

1,3-Тиазолидин-4-ондар комбинаторлық синтез синтоны ретінде

Мақалада 1,3-тиазолидин-4-ондардың соңғы жылдарда ғылыми мақалаларда шыққан синтезделу мен қасиеттері мәліметтеріне шолу нәтижелері келтірілген. Тиазолидин молекуласының тұрпатын жасаудағы әр түрлі синтетикалық әдістемелер мен оларды іске асыру жолдары қарастырылады. Сондай-ақ 1,3-тиазолидин-4-ондардың фармакологиялық қасиеттері мен медицинада қолдану болашағы талқыланады.

A.V.Boldachevsky

1,3-Thiazolidin-4-ones as syntones in combinatory synthesis

The article presents a scientific literature review of recent research on the synthesis and properties of 1,3-thiazolidine-4-ones. There are considered various synthetic approaches in the construction of the thiazolidine skeleton and methods of their implementation. Pharmacological properties of 1,3-thiazolidin-4-ones and prospects of their use in medicine are described.

Б.В.Пешнев¹, А.И.Николаев¹, Н.Ю.Асилова¹, Е.В.Минаева²

¹Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Россия;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: peshnevbv@mail.ru)

Гидроолигомеризация ацетилена, полученного из газов электрокрекинга

В настоящей работе изучена возможность синтеза углеводородов C₄₊ гидроолигомеризацией ацетилена, содержащегося в газе электрокрекинга органического сырья. Установлено, что температура синтеза и отложение углерода на поверхности катализатора существенно влияют на селективность гидроолигомеризации ацетилена. Показано, что состав образовавшихся жидких углеводородов зависит от носителя катализатора.

Ключевые слова: синтез углеводородов, гидроолигомеризация ацетилена, газы электрокрекинга, селективность гидроолигомеризации ацетилена.

В списке приоритетных задач особое место занимает решение проблемы квалифицированного и рационального использования отходов производств нефтехимического синтеза. В работе [1] предложено применять для этих целей процесс электрокрекинга и рассмотрены возможные направления использования образующихся при этом продуктов. Одно из возможных направлений применения газа предполагало синтез на его основе углеводородов C₄₊.

Реакции димеризации, тримеризации, гидроолигомеризации ацетилена, приводящие к образованию углеводородов C₄ и выше, исследовались ещё в 30–40-х годах XX в. [2–4]. А.Д.Петровым и Л.И.Анцусом было показано, что на гетерогенных никель-содержащих катализаторах различного состава можно получать широкую фракцию углеводородов или индивидуальные углеводороды (изобутилен, гексены и др.). Работы проводились при давлениях от атмосферного до 25 атм. в области температур 35÷200 °С с использованием ацетилено-водородной смеси, разбавленной азотом. Соотношение H₂/C₂H₂ в смеси составляло 1,5÷4,0. При этом содержание ацетилена в смесях варьировалось в интервале 5÷10 % мол., а концентрация инертного газа (азота или гелия) была не менее 50 % мол.

Резкое повышение цены на нефть, приводящее к увеличению стоимости моторных топлив, стимулировало поиск альтернативных источников углеводородов для производства топлив. Как правило, для этих целей предлагается использовать спирты, получаемые из возобновляемого растительного сырья. Но возможны и другие решения. Например, авторами [5–7] предложено пиролизом природного газа получать ацетилен, а потом его гидроолигомеризацией — жидкие топлива. Однако, несмотря на прикладную ориентацию этих работ, выход жидких углеводородов на газ пиролиза невысок, так как содержание ацетилена в смеси не превышает 10 % мол.

В процессе электрокрекинга образуется газ, содержащий 15÷30 % мол. ацетилена, что позволяет ожидать существенно большего выхода жидких углеводородов. Целью настоящего исследования являлось установление возможности синтеза углеводородов C₄₊ гидроолигомеризацией ацетилена непосредственно из газов электрокрекинга.

Газ состава (% мол.) H₂ — 61,0÷64,0; CH₄ — 2,5÷3,0; C₂H₆ — 0,4÷0,7; C₂H₄ — 5,0÷6,0; C₃H₆ — 0,8÷1,5; C₂H₂ — 27,0÷29,0 получали разложением дизельной фракции нефти в низковольтных нестационарных разрядах.

Синтез проводили на лабораторной установке проточного типа. В качестве катализаторов использовали промышленный контакт, применяемый в процессе конверсии природного газа, и модельные системы, нанесенные на сибунит или силикагель.

Промышленный катализатор (ГИАП-16) имел состав (% масс.): NiO — 23,0÷26,0; Al₂O₃ — 44,0÷52,0; MgO — 13,0÷17,0; BaO — 0,6÷1,2; CaO — 6,0÷13,0.

Модельные катализаторы получали пропиткой носителя «по влагоемкости». Сибунит пропитывали раствором нитрата никеля, а силикагель — раствором формиата никеля. Затем образцы в течение 2 ч сушили при температуре 120 °С и прокачивали 1 ч при 500 °С.

Содержание Ni, в пересчёте на металл, составляло 1,0; 3,0; 5,0 и 10,0 % масс.

Характеристики носителей каталитических систем приведены в таблице 1.

Физико-механические характеристики носителей катализаторов

| Показатель | Носитель | | |
|--|----------------|-------------|-----------------|
| | ГИАП16 | Сибунит | Силикагель |
| Насыпная плотность, г/см ³ | ~1,0 | 0,5 ÷ 0,65 | ~0,4 |
| Удельная поверхность, м ² /г | ~40 | 330 ÷ 370 | 280 ÷ 300 |
| Общий объем пор, см ³ /г | 0,15 ÷ 0,4 | 0,5 ÷ 0,6 | 0,5 ÷ 0,8 |
| Размер пор, нм | Не определялся | 20 ÷ 50 | 5 ÷ 8 |
| Размер гранул, мм | 0,25 ÷ 0,50 | 0,25 ÷ 0,50 | 0,25 ÷ 0,50 |
| Механическая прочность, кг/см ² | 600 ÷ 800 | ~70 | Не определялась |

Перед началом эксперимента катализаторы восстанавливали в течение 2 ч в токе водорода при температуре 400 °С.

Газообразные продукты анализировали на хроматографе 3700. Детектор — катарометр, ток моста — 90 мА. Хроматографическая фаза — γ -Al₂O₃, промотированный NaOH. Длина колонки 7 м, диаметр — 3 мм. Температура термостата колонок: начальная — 60 °С, конечная — 100 °С, скорость подъема температуры — 5 °С/мин, газ-носитель — азот, расход — 4 л/ч.

Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе Agilent Technologies 6890N, оснащенном масс-детектором Agilent 5973N. Делительная колонка HP-1 с размерами 50 м × 0,32 мм, хроматографическая фаза — полиметилсилоксан. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 50 до 290 °С со скоростью 10 °С/мин. Также использовался хроматограф Кристалл 5000.1 UniChrom с детектором ионизации пламени. Делительная колонка — Rtx-1 PONA 100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм. Термостат колонок запрограммирован на подъем температуры от 40 до 220 °С со скоростью 1,8 °С/мин.

Каталитические исследования гидроолигомеризации ацетилена проводили при температурах 150–270 °С в интервале объемных скоростей подачи газа 1500–7000 ч⁻¹.

На катализаторе ГИАП-16 при температуре 30 °С и объемной скорости подачи газа — 4500 ч⁻¹ была отмечена полная конверсия ацетилена, которая сохранялась в течение всего эксперимента (6 ч). Однако в продуктах реакции при этих условиях фиксировались только алканы, преимущественно этан и бутаны. Это, а также значительный экзотермический эффект (в течение 30 мин от начала эксперимента слой катализатора разогревался до ~125 °С) свидетельствовали о протекании реакций димеризации ацетилена и преимущественно гидрирования его и образующихся продуктов.

Повышение температуры синтеза до 150 °С приводило к снижению гидрирующей способности катализатора, которая при этом уменьшалась и в процессе эксперимента. При этой температуре и объемной скорости подачи газа 4500 ч⁻¹ в отходящем газе на 90 мин появлялись алкены (C₂H₄ и C₄H₈), выход которых к 360 мин возрос до 20 %. В продуктах реакции также были обнаружены и жидкие углеводороды, выход которых практически не менялся во времени и составлял ~15 % на ацетилен.

При 250 °С (объемная скорость подачи газа та же) алкены фиксировались в отходящем газе уже в самом начале эксперимента. В газах реакции появился метан, а выход жидких углеводородов снизился до ~11 %.

На поверхности катализатора было отмечено отложение углерода. Интенсивность образования углеродных отложений на поверхности катализатора увеличивалась при повышении температуры, что согласуется с результатами термодинамических расчетов и данными других исследований [8].

Проведенные эксперименты подтвердили предположение о возможности синтеза жидких углеводородов из газов электрокрекинга, а их результаты согласуются с работами [9, 10], авторы которых показали, что температура синтеза и отложение углерода на поверхности катализатора существенно влияют на селективность гидроолигомеризации ацетилена.

Содержание активной фазы в модельных каталитических системах было значительно ниже, чем на катализаторе ГИАП-16. Это обусловлено тем, что авторы работы [10] установили, что уменьшение содержания Ni в катализаторе снижает интенсивность образования углерода и повышает стабильность работы контакта.

Аналогичные результаты были получены и в наших исследованиях. Например, на катализаторе 10 % Ni/силикагель выход жидких углеводородов составлял ~17 % масс. (температура — 160 °С, объемная скорость подачи газа — 1500 ч⁻¹), а на катализаторе 2 % Ni/силикагель (условия те же) ~40 % масс.

При этом было отмечено влияние температуры на стабильность их работы, которая возрастала при повышении температуры. Так, при температуре синтеза 150 °С конверсия ацетилена начала снижаться через 120 мин, при 200 °С — через 240 мин, а при 250 °С снижения конверсии ацетилена не фиксировалось в течение 7 ч работы (катализатор — 5 % Ni/сибунит, объёмная скорость подачи газа — 4800 ч⁻¹).

Было также отмечено сокращение времени стабильной работы катализатора при повышении объёмной скорости подачи газа.

Наиболее вероятной причиной подобного влияния температуры и объёмной скорости подачи газа на стабильность работы катализатора является зависимость лимитирующей стадии реакции от условий её проведения.

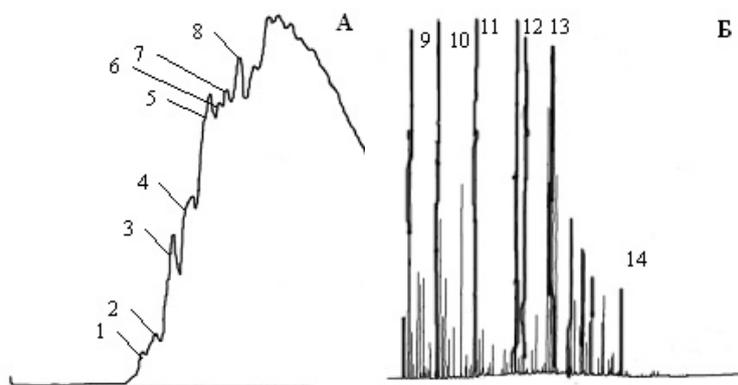
При низких объёмных скоростях подачи газа и высоких температурах лимитирующей стадией реакции является диффузия реагента (ацетилена). В этих условиях продукты реакции под действием высоких температур успевают эвакуироваться с поверхности катализатора до последующего акта химического взаимодействия. При увеличении расхода газа лимитирующей стадией становится сам акт химического взаимодействия, скорость образования высокомолекулярных углеводородов увеличивается, температура кипения образовавшихся продуктов повышается, и они вступают во вторичные реакции полимеризации и поликонденсации до эвакуации с поверхности катализатора. В результате на поверхности катализатора образуется плотное, высокомолекулярное углеводородное образование, блокирующее активные центры.

При снижении температуры синтеза скорость эвакуации продуктов с поверхности катализатора снижается, они вовлекаются во вторичные превращения, что сказывается на стабильности работы катализатора.

Высказанное предположение подтверждается тем, что на поверхности катализатора, после проведения синтеза при 150 °С, были обнаружены следы жидких продуктов. После проведения синтеза при 250 °С поверхность катализатора оставалась сухой.

Катализатор удавалось регенерировать, термообработывая его в течение 2 ч в токе водорода при 400 °С (аналогично предварительному восстановлению) или экстрагируя с поверхности катализатора образовавшиеся высокомолекулярные соединения низкокипящими углеводородами.

Состав образовавшихся жидких углеводородов зависел от носителя катализатора (см. рис.). На катализаторе 5 % Ni/сибунит (250 °С и объёмная скорость подачи газа 4800 ч⁻¹) образовывались, преимущественно, алкены нормального строения C₆–C₁₄, склонные к самопроизвольной олигомеризации даже при комнатной температуре. Наглядной иллюстрацией протекания этих процессов является изменение показателя преломления. Непосредственно после синтеза коэффициент рефракции смеси жидких продуктов составлял 1,4699, а через 180 ч (образец хранился в темном месте) он возрос до 1,4783.



1 — 3-гексены; 2 — 3-гептены; 3 — транс-4-октен; 4 — 3-ноненны; 5 — цис-4-децен; 6 — цис-1,4-ундекадиен; 7 — транс-5-додецен; 8 — транс-3-тетрадецен; 9 — бензол; 10 — толуол; 11 — *m*-ксилол; 12 — *n*-ксилол; 13 — *o*-ксилол; 14 — 1,3,5-циклооктатриен

Рисунок. Хроматограмма жидких продуктов: А — синтезированных на катализаторе 5 % Ni/сибунит при 250 °С и объёмной скорости подачи газа 4800 ч⁻¹; Б — синтезированных на катализаторе 3 % Ni/силикагель при 200 °С и объёмной скорости подачи газа 1500 ч⁻¹

Среди продуктов, синтезированных на катализаторах, нанесенных на силикагель, присутствовали, главным образом, бензол и его производные.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности направленного синтеза жидких углеводородов из газа электрокрекинга и повышают привлекательность процесса утилизации жидких органических отходов в электрической дуге.

Неменьший интерес могут представить газы, образующиеся при электрокрекинге кислородсодержащих соединений. Это связано с тем, что эти газы, кроме ацетилена и водорода, содержат монооксид углерода и могут быть использованы в процессах оксосинтеза. В МИТХТ им. М.В.Ломоносова ещё в середине 80-х годов XX в. проводились исследования по синтезу 1,4-бутандиола из газа электрокрекинга этилового спирта.

References

- 1 Nikolayev A.I., Olusvagen D.A. et al. Possible future of the old process // Bulletin of Karaganda University. Chemistry Series. — 2011. — No. 2 (62). — P. 100–104.
- 2 Petrov A.D., Antsus L.I. Catalytic hydrogenation and polymerization of acetylene-hydrogen mixtures // Izvestiya AN SSSR OChN (Bulletin of USSR Academy of Sciences). — 1940. — No. 2. — P. 271–274.
- 3 Petrov A.D., Antsus L.I. Catalytic hydrogenation and polymerization of acetylene-hydrogen mixtures. Synthesis of isobutene from acetylene and hydrogen // ZHFK (Journal of Physical Chemistry). — 1940. — Vol. 14. — No. 9–10. — P. 1308–1312.
- 4 Antsus L.I., Petrov A.D. About catalytic hydrodimerization of acetylene at atmospheric pressure // Dokl AN SSSR (Proceedings of the USSR Academy of Sciences). — 1946. — Vol. 53. — No. 7. — P. 623–626.
- 5 Hall K.R., Bulling J.A. et al. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US patent 6,130,260. № 09/199, 502; Date of patent Oct. 10, 2000.
- 6 Hall K.R., Bulling J.A. et al. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US patent 6,323,247 B1. № 09/574, 510; Date of patent Nov. 27, 2001.
- 7 Hall K.R., Bulling J.A. et al. Method for converting natural gas to liquid hydrocarbons: US patent 6,602,290 B2. № 09/803, 122; Date of patent Aug. 5, 2003.
- 8 Peshnev B.V., Nikolayev A.I., Ismail A. Preparation of Carbon Nanofibers from Electrocracking Gas on an Iron Oxide Catalyst // Khimiya Tverdogo Topliva. — 2009. — No. 1. — P. 54–57.
- 9 Rodriguez J.C., Marchi A.J. et al. Effect of Zn Content on Catalytic Activity and Physicochemical Properties of Ni-Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // J. Catal. — 1997. — Vol. 171. — No. 1. — P. 268–278.
- 10 Trimm D.L., Liu I.O.Y., Cant N.W. The oligomerization of acetylene over nickel on silica catalysts. Product distribution and pathways // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 288. — 2008. — P. 63–74.

Б.В.Пешнев, А.И.Николаев, Н.Ю.Асилова, Е.В.Минаева

Электрокрекинг газынан алынған ацетиленнің гидроолигомеризациясы

Мақалада органикалық шикізат электрокрекингі газында болатын ацетиленнен гидроолигомеризация реакцияларымен C_{4+} көмірсутектерді синтездеу мүмкіндігі зерттелді. Синтездің температурасы және көміртектің катализатор бетінде қатпарлануы ацетиленнің гидроолигомеризация селективтілігіне әсер ететіні көрсетілді. Сондай-ақ туындаған сұйық көмірсутектердің құрамы катализатор тасымалынан тәуелді екендігі дәлелденді.

B.V.Peshnev, A.I.Nikolayev, N.Yu.Asilova, Ye.V.Minayeva

Hydro-oligomerization of acetylene obtained from electrocracking gas

In the present study, it is investigated the possibility of synthesizing C_{4+} hydrocarbons by hydro-oligomerization of acetylene contained in the electrocracking gas of organic materials. The temperature of synthesis and deposition of carbon on the catalyst surface affect significantly the selectivity of acetylene hydro-oligomerization. It is shown that the composition of the formed liquid hydrocarbons depends on the catalyst carrier.

UDC 541.6+547.362

Abulyaissova L.K., Alimbayeva M.T., Nurzhanova G.K.

Y.A. Buketov Karaganda State University (E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru)

Model calculation of liquid crystal dimers

The potential surface of internal rotation in the pair interaction between molecules of nematic liquid crystal with the general formula $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OR}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{NO}_2$ and $\text{R} = \text{CH}_2\text{CCC}_6\text{H}_5$) has been investigated by *ab initio* methods in the RHF/6-31G(d) approximation. It is shown that the shape of the potential surface is modified for phenylpropargyl ethers of phenols with electron-donating substituents and unsubstituted ether, passing from a single molecule to molecular pair. However, *ab initio* calculations predict the same stable conformation for all examined ethers.

Key words: potential surface, nematic liquid crystals, electron-donating substituents.

Substituted phenylpropargyl ethers of phenols (PPEP) with the general formula $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OR}$ (X — polar substituent, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CCC}_6\text{H}_5$) are nematic liquid crystal compounds. According to the nature and position of substituent X in the aryl ring of phenoxy fragment the melting point and thermal stability of these substances change [1]. These and other physical properties of liquid crystals (LC) are due to the interaction of mesogenic molecules. In turn, intermolecular interactions play an important role in determining the molecular conformations of liquid crystal.

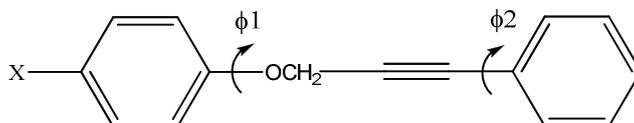
Using different models of semi-empirical (AM1, PM3) [2] and *ab initio* (HF) [3] quantum chemical calculations, we previously identified stable conformations of isolated molecules of PPEP and constructed the potential functions and surfaces of internal rotation [4–6].

This paper is concerned with the quantum chemical study of the potential surface of internal rotation in the pair interaction between PPEP molecules since it is well known from the literature [7, 8] that nematic liquid crystals can form paired associates (dimers).

Calculation

The quantum chemical calculations were performed in the single-determinant Hartree-Fock approximation using a split-valence basis 6-31G(d) with the polarization functions. We have simulated and studied PPEP with electron-donating (F, Cl, Br, basis set 6-31G(d) for iodine is absent), electron-withdrawing (CN, NO_2) substituents in the *para*-position of aryl ring of phenoxy fragment and reference unsubstituted PPEP.

A conformation of anisometric molecules of nematic LC is mainly determined by π -conjugated fragments belonging to the aromatic core of mesogenic molecules since internal rotation of these fragments significantly affects the polarizability, electronic and other properties of molecules. In the case of PPEP the scanning is carried out by two torsion angles about the C-O and C-C-bonds:



The scan is carried out for the geometry of the molecules optimized by PM3 method [4] and for fixed values of torsion angles ϕ_1 from 0° to 90° and ϕ_2 (122 – 212°) with increments of 30° .

Results and Discussion

We considered only typical for polar LC antiparallel and stacking-arrangement of molecules above each other (Fig.). For the dimers the angle between the long axes of the molecules is $\sim 0^\circ$, i.e. molecules in the short-range order are strictly parallel. One of two identical molecules taken at rest, and the center of gravity position and orientation of the second molecule were varied relative to the first one. The moved molecule was used as a rigid rotor model, as it is well known that the intermolecular forces have mainly an effect on the angles of internal rotation, almost without changing the bond lengths and bond angles.

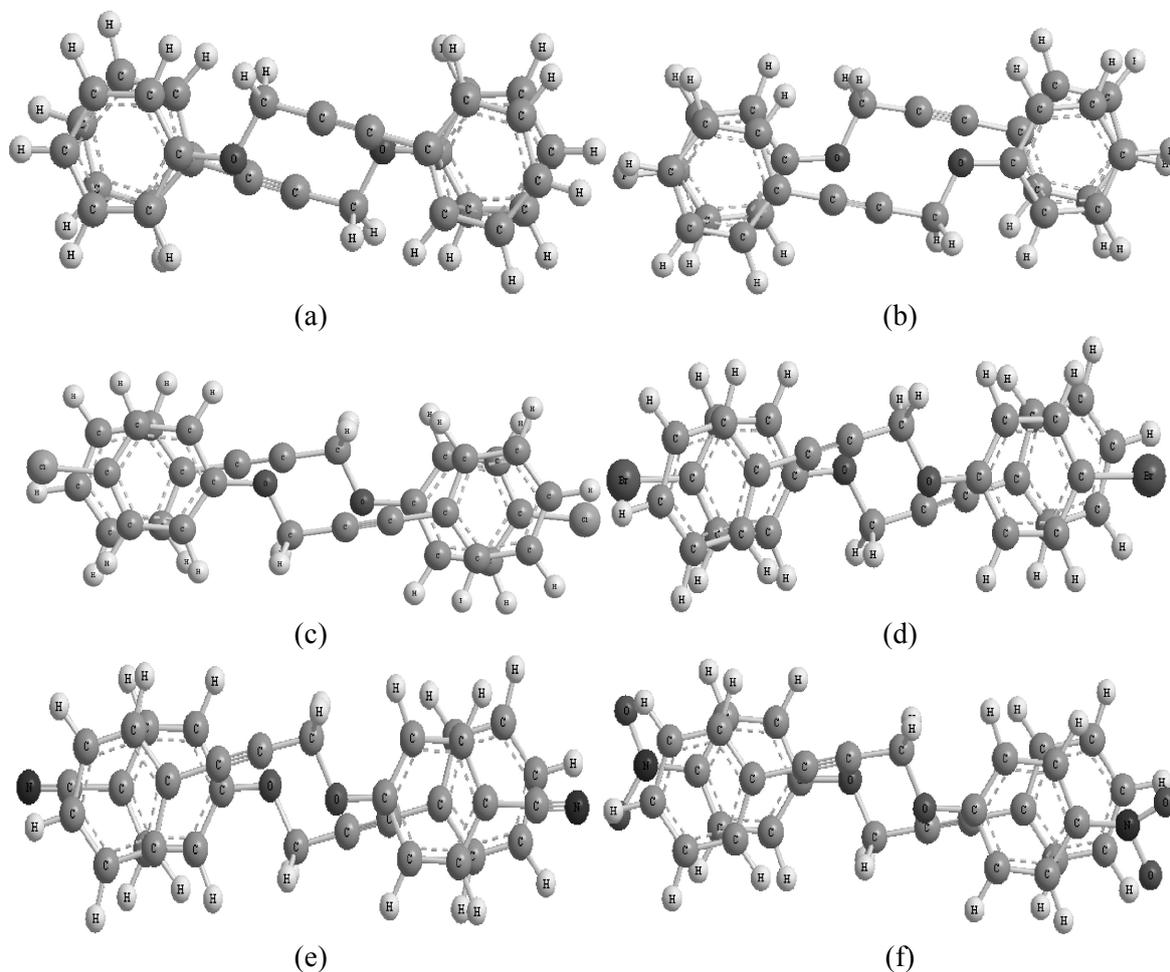


Figure. The stable forms ($\varphi_1=0^\circ$) of the molecular pairs of X-PPEP with X=H (a), F (b), Cl (c), Br (d), CN (e), NO₂ (f) as determined by ab initio calculations with the 6-31G(d) basis set

The rotation of the aryl ring of phenoxy fragment is accompanied by an increase in energy of the dimers (Table) which can be explained by a decrease in delocalization energy. The most stable conformations are observed for $\varphi_1 = 0^\circ$ and $\varphi_2 = 212^\circ$. It is interesting to note the following fact: every time you turn on the local 30° with the lowest energy conformations occur when the angle φ_2 changes in the opposite direction:

| | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| φ_1 | 0° | 30° | 60° | 90° |
| φ_2 | 212° | 182° | 152° | 122° |

i.e. for all the considered substituents the phenyl ring rotation of the conjugated fragment causes violation of the coupling, and therefore electronic redistribution in the molecule, which in turn affects the spatial structure of the rest of the molecule. In other words, the second phenyl ring is sensitive to the rotation of the ring of conjugated fragment. In contrast, the rotation of the second phenyl ring does not affect the conjugated moiety and the energy of the molecule.

It should be noted that the rotation curves (basis sets from minimal to split-valence 6-31G, 6-31G (d)) and the potential energy surfaces (the basis 6-31+G(d)) of isolated molecules of *para*- H, F, Br-PPEP show

that a rotational energy was increased at the angle φ_1 from 0° to 20° (for $X = \text{Cl}$ $\varphi_1 = 30^\circ$), then it's decreased to 90° [5, 6] (semi-empirical calculations gave opposite results [4]). However, intermolecular forces didn't changed the most stable form of isolated molecules ($\varphi_1 = 0^\circ$). Nevertheless, an accounting of the molecular interaction in going from a single molecule to the molecular pair markedly changed the shape of the potential energy surface of rotation: the maximum at $\varphi_1 = 20^\circ$ (30°) and a local minimum at $\varphi_1 = 90^\circ$ from the previous ab initio calculations transform to the local minimum and maximum respectively in the present calculations. It is interesting to note that in the case of electron-withdrawing CN, NO_2 substituents (Fig. 1, (e), (f)) results of the previous study [5] and these calculations are the same: when you turn the aryl ring at 90° about the bond CO (φ_1) an energy of the system is continuously increased.

Table

The total energies of the molecular conformations of ether pairs with different substituents X (6-31G(d) basis)

| φ_1 , degrees | E_{tot} a.u. | | | | | |
|--------------------------|-----------------------|------------|------------|------------|------------|---------------|
| | X=H | F | Cl | Br | CN | NO_2 |
| 0 | -1299,5877 | -1497,2814 | -2217,1381 | -6437,7291 | -1483,0631 | -1706,5287 |
| 30 | -1299,5860 | -1497,2799 | -2217,1364 | -6437,7273 | -1483,0613 | -1706,5265 |
| 60 | -1299,5849 | -1497,2792 | -2217,1353 | -6437,7261 | -1483,0593 | -1706,5243 |
| 90 | -1299,5839 | -1497,2784 | -2217,1343 | -6437,7250 | -1483,0569 | -1706,5225 |

This can mean that such a turn of p , π -conjugated fragment is disadvantageous either in terms of the intramolecular interactions, or in terms of intermolecular interactions. Also this is borne out by the magnitude of the internal rotation barriers:

| X | F | H | Cl | Br | CN | NO_2 |
|----------------------------|--------|------|-------|-------|-------|---------------|
| E_{rel} , kJ/mole | 7,98 | 9,90 | 10,29 | 11,87 | 18,54 | 17,07 |
| σ [9] | -0,073 | 0 | 0,114 | 0,150 | 0,659 | 0,790 |

The barrier value is in the range $\sim 2\text{--}5$ kcal/mol, and the barrier to internal rotation is affected by the volume of the substituent. It is self-evident that the barriers are increased by an increase in resonance σ -constants of substituents (barriers for $X = \text{CN}$, NO_2 are very close, so we can assume that the common law is not violated). We have observed a similar situation in semi-empirical calculations of isolated molecules previously, which agrees with the conclusion of other authors that the method PM3 correctly reproduces the general trends of the influence of substituent electronic nature on the barriers to internal rotation about the $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--E}$ bonds, experimentally determined for number of related compounds [10–12].

Conclusion

Thus, the conformations of isolated molecules and molecular pairs of PPEP are determined by varying the angle of rotation of the aryl ring around the CO bond (φ_1) of the p , π -conjugated phenoxy fragment. The rotation is energetically disadvantageous, and the barrier value is influenced by the volume and nature of the substituent. The rotation of the phenyl ring does not affect the total energy of the system, i.e. it seems that phenyl group rotates almost freely.

Ab initio calculations predict the same stable conformation (with $\varphi_1 = 0^\circ$) for isolated molecules and molecular pairs of PPEP, confirming the assumption [13] that if the potential well depth is greater than 2–3 kcal/mol, the molecule will have a similar conformation in all three phases — vapor, liquid and crystal. It may well be in a liquid crystal.

References

- 1 Schelkunov S.A., Matayeva, S.O. et al. Paradoxes of the thermal stability of liquid-crystalline phase of phenylpropargyl ethers. Synthesis and mesogenic properties of the phenylpropargyl ethers of phenols phenols // Zhurnal Obshchei Khimii. — 2001. — Vol. 71. — No 7. — P. 1197–1199.
- 2 Leadbetter A.J., Richardson R.M., Collings C.N. The Structure of a number of Nematogens // J. de Phys. — 1975. — Vol. 37. — P. 37–43.
- 3 Leadbetter A.J., Frost J.C. et al. The structure of the crystal, smectic E and smectic B forms of IBPBAC // J. de Phys. — 1979. — Vol. 40. — P. 3–75.

- 4 Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method // J. Comput. Chem. — 1989. — No. 10. — P. 209.
- 5 Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03, Revision A.1. — GaussianInc., Pittsburgh PA, 2003.
- 6 Abulyaissova L.K., Alimbayeva M.T. Ab initio investigation of the potential function of internal rotation of the phenyl-propargyloxybenzenes // Bulletin of Karaganda University. Ser. Khim. — 2009. — No. 3. — P. 27–30.
- 7 Manzhugulova K.K., Alimbayeva M.T. et al. Quantum-chemical conformational analysis of the phenylpropargyloxybenzenes // Bulletin of KNU. Ser. Khim. — 2009. — No. 4. — P. 80–86.
- 8 Alimbayeva M.T., Abulyaissova L.K., Malyshev V.P. Substituted oxybenzenes. Two-dimensional and three-dimensional potential energy surfaces // Theor. and exper. chemistry: Materials IV Intern. scient.-pract. conf. devoted to the 80th anniv. prof. M.I.Bakeyev. — Karaganda, 2010. — P. 41–44.
- 9 Gammet L. Fundamentals of Physical Organic Chemistry. — Moscow: Mir, 1972. — 534 p.
- 10 Lister D.G., Palmieri P., Zauli C. Rotational isomerism in *p*-fluorothioanisole by broad band microwave spectroscopy and ab initio SCF computations // J. Mol. Struct. — 1976. — Vol. 35. — No. 2. — P. 299–302.
- 11 Emsley J.M., Longeri M. et al. The Conformation of thioanisoles studied using Nuclear Magnetic Resonance Spectra of liquid crystalline solutions // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. — 1982. — No 10. — P. 1289–1296.
- 12 Schaefer T., Baleja J.D. Motion about the $C_{sp^2}-S$ bond in thioanisole and some derivatives by the *J* method // Canad. J. Chem. — 1986. — Vol. 64. — No. 7. — P. 1376–1381.
- 13 Dashevsky V.G. Conformation of organic molecules. — Moscow: Khimiya, 1974. — 432 p.

Л.К.Әбуляисова, М.Т.Әлімбаева, Г.К.Нұржанова

Сұйық кристалдар димерлерінің үлгілі есептеулері

Мақалада жалпы формуласы XC_6H_4OR ($X = H, F, Cl, Br, CN, NO_2$; $R = CH_2CCC_6H_5$) нематикалық сұйық кристалдардың екі молекуласының әрекеттесу кезіндегі ішкі айналуының потенциалдық беті зерттелген. *Ab initio* әдісімен HF/6–31G(d) жуықтауында электрондонорлы орынбасушылары бар эфирлер және орынбасылмаған эфир үшін жеке молекуладан молекулалық жұпқа ауысқандағы потенциалдық бет пішінінің өзгергені көрсетілген. Бірақ осы эмпирикалық емес есептеулер бойынша барлық қарастырылған эфирлер үшін тұрақты конформациялар бірдей деген қорытынды шығарылды.

Л.К.Абуляисова, М.Т.Алимбаева, Г.К.Нуржанова

Модельные расчеты димеров жидких кристаллов

Методом *ab initio* в приближении HF/6–31G(d) исследована потенциальная поверхность внутреннего вращения при парном взаимодействии молекул нематических жидких кристаллов с общей формулой XC_6H_4OR ($X = H, F, Cl, Br, CN, NO_2$; $R = CH_2CCC_6H_5$). Показано, что для эфиров фенолов с электронодонорными заместителями и незамещенного эфира при переходе от отдельной молекулы к молекулярной паре изменяется форма потенциальной поверхности. Однако для всех рассмотренных замещенных эфиров на основании неэмпирических расчетов предсказывается одна и та же устойчивая конформация.

Н.А.Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: nak@tpu.ru)

Особенности процесса электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на ртутно-графитовом электроде

Процесс перезарядки хлоридных комплексов иридия на графитовом электроде (ГЭ) представляет собой обратимую электрохимическую реакцию без изменения внутренней координационной сферы комплекса. При использовании ртутно-графитового электрода (РГЭ) предельный ток электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ значительно превосходит ток этого процесса на ГЭ. Установлено, что не окислившаяся при потенциалах электроокисления ртуть может участвовать в реакции химического восстановления хлоририд-ионов, увеличивая ток электроокисления хлоририд-ионов. Проведена оценка константы скорости электрокаталитической реакции $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$ с использованием РГЭ.

Ключевые слова: хлоридные комплексы иридия, электроды, электрохимические реакции, электроокисление комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, константы скорости электрокаталитической реакции.

Из всех хлоридных комплексов платиновых металлов ионы иридия проявляют самую большую инертность при электрохимических превращениях, сохраняя свою координационную сферу [1]. В электрохимических процессах комплекс $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на графитовом электроде участвует только в реакциях перезарядки. Процесс контролируется диффузией.

Целью данной работы было изучить кинетику процесса электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ с использованием ртутно-графитового электрода (РГЭ).

Экспериментальная часть

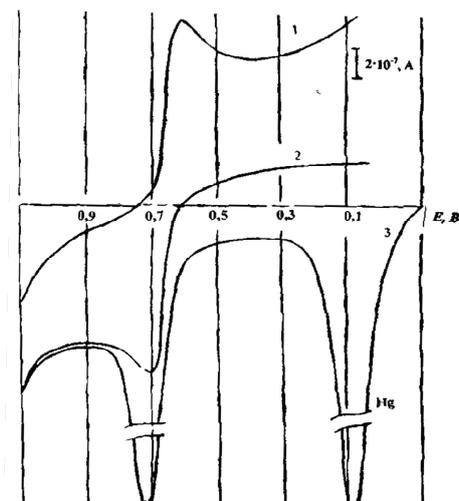
В работе использовали вольтамперметрический анализатор, типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с двухэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) готовили по методике [2]. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Очистку рабочего электрода проводили анодной поляризацией в течение 60 с при потенциале 1,2 В. Электролизером служили кварцевые стаканчики объемом 20 см³. В качестве фонов использовали растворы 1 М HCl. Основные растворы, используемые для исследований электрохимического поведения иридия в растворе, готовили разбавлением стандартных образцов иридия (IV) 1 М HCl.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены вольтамперные кривые электроокисления и электровосстановления иридия (III) с поверхности графитового (ГЭ) и ртутно-графитового электродов (РГЭ). Как видно из рисунка, анодные кривые окисления хлоририд-иона на РГЭ значительно больше, чем анодные волны, полученные на ГЭ для этой же концентрации иридия. В то же время ток электровосстановления хлоридного комплекса иридия (IV) остается без изменения.

Форма анодной вольтамперной кривой иридия на ГЭ и РГЭ электродах отличаются между собой. Вольтамперная кривая окисления иридия (III) на ГЭ больше приближается к волне, имеющей предельный ток, в то время как вольтамперная кривая электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на РГЭ представляет собой ярко выраженный анодный пик. Диффузная ветвь этого пика ограничена током электроокисления хлоририд-иона на ГЭ.

Согласно литературным данным [1], процесс перезарядки комплексов иридия (IV) контролируется диффузией. Экспериментально установлено, что токи электроокисления комплексов IrCl_6^{3-} на РГЭ (в отличие от ГЭ) не зависят от скорости вращения электрода или скорости перемешивания электролита. Горбообразный характер кривой электроокисления хлоридного комплекса IrCl_6^{3-} и независимость тока его электроокисления от скорости доставки деполяризатора к электроду (при отсутствии лимитирования электродного процесса скоростью переноса электрона) указывают на поверхностный характер реакции электроокисления комплекса IrCl_6^{3-} на РГЭ.

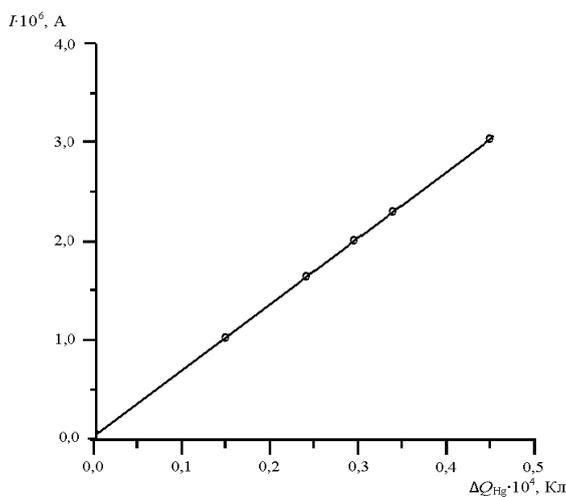


Фон HCl 1 моль/л; $C_{Ir} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1–3); $C_{Hg} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3); $E_s = -0,6$ В

Рисунок 1. Вольтамперные кривые электровосстановления (1) и электроокисления (2, 3) хлоридных комплексов иридия с ГЭ (1, 2) и РГЭ (3)

Из литературных данных известно [3], что при анодной поляризации электрода в хлоридсодержащей среде ртуть с графитового электрода растворяется неполно. Учитывая это, нами высказано предположение, что ток электроокисления иридия (III) зависит от количества ртути, не растворившейся с поверхности РГЭ до потенциала электроокисления хлоридного комплекса иридия (III). Это предположение было подтверждено экспериментально. На рисунке 2 представлена зависимость тока анодного пика иридия (III) от количества ртути, оставшейся на электроде. Количество ртути, оставшейся на электроде, определялось электрохимически. Для этого после электрорастворения ртути электрод переносили в чистый фоновый электролит и выдерживали при потенциале +1,2 В в течение 30 мин. Полученный раствор полярографировали и определяли оставшуюся на электроде ртуть методом инверсионной вольтамперометрии.

Потенциал электроокисления ртути в хлоридных электролитах с поверхности ГЭ значительно отрицательнее потенциала электроокисления комплекса $IrCl_6^{3-}$. Поэтому к моменту электроокисления комплекса $IrCl_6^{3-}$ ртуть должна полностью окислиться с поверхности РГЭ и электроокисление комплекса $IrCl_6^{3-}$ должно происходить только с участием ГЭ; токи электроокисления комплекса $IrCl_6^{3-}$ с ГЭ и РГЭ не должны отличаться между собой.

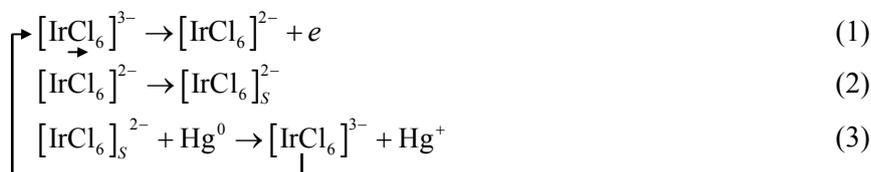


Фон 1 М HCl; $C_{Ir} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1–3); $C_{Hg} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3); $E_s = -0,6$ В

Рисунок 2. Зависимость величины анодного тока иридия от количества ртути, оставшейся на электроде

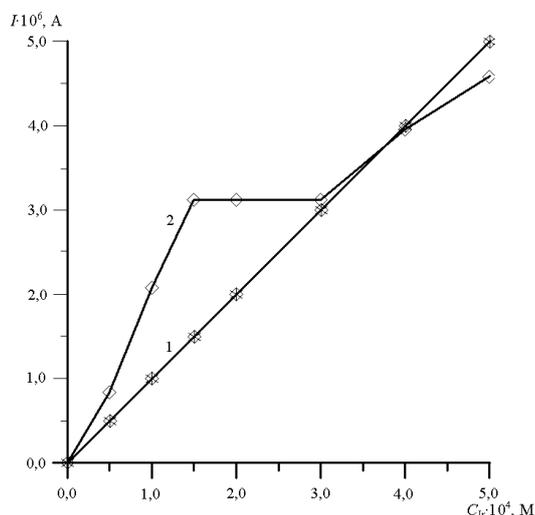
Как видно из рисунка 2, наблюдается пропорциональная зависимость между токами электроокисления хлоридного комплекса иридия (III) и количеством ртути, оставшейся на электроде после ее растворения при потенциале 0,1 В (см. рис. 1). На оси ординат отсекается отрезок, равный величине диффузионного тока электроокисления иридия с поверхности ГЭ.

Учитывая полученные экспериментальные данные, электродный процесс электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ может быть представлен схемой:



В результате химической реакции, возникающей между адсорбированными на поверхности ртутных центров комплексами иридия (IV) и ртутью, предельный ток окисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на РГЭ значительно превосходит ток этого процесса на ГЭ [4].

Характер калибровочной кривой (рис. 3) окисления хлоридного комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на РГЭ напоминает лэнгмюровскую кривую и имеет участок, где ток окисления не зависит от концентрации иридия в растворе (область предельной адсорбции).



Фон 1 М НСl; $C_{\text{Hg}} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $E_3 = -0,6$ В

Рисунок 3. Зависимость токов анодных пиков иридия (III) на ГЭ (1) и РГЭ (2) от концентрации иридия (IV) в растворе

Ток электрохимической реакции $\text{Ir(III)} \rightarrow \text{Ir(IV)}$ на РГЭ зависит от времени электролиза (в режиме *in situ*), так как при этом увеличивается количество ртути, осажденной на электроде и, соответственно, количество ртути, не растворившейся с электрода.

Горбообразный характер кривой электроокисления иридия (III) на РГЭ и независимость тока электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ от скорости доставки деполяризатора к электроду указывают на то, что этот процесс является электрокаталитической реакцией с адсорбцией деполяризатора на ртутных центрах.

Для электрокаталитических реакций предельный ток деполяризатора зависит от степени заполнения электрода адсорбатом. Это позволяет вычислить константу скорости электрокаталитического процесса по соотношению, известному в литературе [5]:

$$K = \frac{I_p}{SFT_\infty \Theta C_i} \quad (4)$$

Степень заполнения электрода ртутью оценивалась из экспериментальных данных как отношение площади под анодным пиком иридия (III) при данной концентрации деполаризатора к площади под анодным пиком иридия (III), когда его ток не зависит от концентрации иридия (III).

Значение Γ_{∞} может быть рассчитано теоретически и определено экспериментально из кулонометрических измерений:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{S_i N_A}; \quad \Gamma_{\infty}^{\circ} = \frac{Q_{np}}{SF}, \quad (5)$$

где S_i — площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой; Q_{np} — площадь под анодным пиком иридия (III), когда его ток не зависит от концентрации иридия (III).

Расчет показывает, что если комплекс $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ адсорбируется перпендикулярно поверхности электрода, то площадь, занимаемая одной адсорбированной молекулой, равна $1,27 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ при $r_{\text{Ir-Cl}} = 2,47 \text{ \AA}$ [1], а $\Gamma_{\infty}^{\circ} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}$. Значение Γ_{∞}° равно $0,62 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}$. Так как $\Gamma_{\infty}^{\circ} < \Gamma_{\infty}^{\circ}$, то можно предположить, что гексахлоридные комплексы иридия адсорбируются на РГЭ не перпендикулярно к поверхности электрода, а под некоторым углом [6].

Количество ртути, участвующей в электрокаталитической реакции, определялось по разности той ртути, которая осталась на электроде, когда окисление ее проводилось в отсутствие комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и той ртути, которая осталась после электроокисления различных количеств комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. Рассчитанное по уравнению (4) значение эффективной константы скорости электрохимической реакции окисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ с поверхности ртутно-графитового электрода при различных количествах остаточной ртути приведено в таблице.

Т а б л и ц а

Данные для расчета кинетической константы скорости электроокисления хлориридата на РГЭ по уравнению (4): $S = 0,5 \text{ см}^2$; $\Gamma_{\infty}^{\circ} = 0,6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2}$

| № опыта | $C_{\text{Ir}} \cdot 10^5$, моль/л | $I_{\text{пр}} \cdot 10^8$, А | Θ | k , л/моль·с | $k_{\text{ср}}$, л/моль·с |
|---------|-------------------------------------|--------------------------------|----------|----------------|----------------------------|
| 1 | 2,0 | 9,8 | 0,54 | 164 | |
| 2 | 1,7 | 9,2 | 0,51 | 181 | |
| 3 | 1,5 | 8,0 | 0,44 | 178 | 176 |
| 4 | 1,3 | 6,6 | 0,40 | 176 | |
| 5 | 1,0 | 5,3 | 0,36 | 177 | |
| 6 | 0,8 | 4,0 | 0,30 | 178 | |

Для некаталитического процесса в литературе [1] приводится константа скорости перехода $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$ $k > 2,5 \text{ с}^{-1}$. Полученные результаты показывают, что использование электрокатализа ртутью увеличивает скорость протекания этого процесса практически на два порядка. Это позволяет значительно снизить предел определения иридия методом адсорбционной вольтамперометрии по сравнению с обычной вольтамперометрией.

References

- 1 Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Procophieva I.V. Analytical Chemistry of platinum metals. — Moscow: Nauka, 1972. — 613 p.
- 2 Braynina Kh.Z., Neyman E.Ya. Solid-phase reactions in electroanalytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1982.
- 3 Zaharchuk N.F., Illarionova I.S., Ydelevich I.G. Some regularities of the formation and destruction of the stratum with anomalous electrochemical properties in C-Hg-Hg(I)-C systems // Electrochemistry. — 1982. — Vol. 18. — No. 3. — P. 445–447.
- 4 Skvorzov N.P., Vodzinsky Y.V. et al. Research of the abietic acid at the carbon material electrodes // Electrochemistry. — 1973. — Vol. 9. — No. 6. — P. 821–824.
- 5 Gallus Z. Theoretical base of the electrochemical analysis. — Moscow: Mir, 1974. — 552 p.
- 6 Fishtic I.F., Krulov V.S. About orientation of the adsorption complexes at the electrode surface // Electrochemistry. — 1982. — Vol. 18. — No. 5. — P. 682–686.

Н.А.Колпакова

**Сынап-графитті электродта $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ комплексінің
электрлі тотығу процесінің ерекшеліктері**

Графитті электродтағы иридийдың хлорид комплекстерінің қайта зарядтау процесі комплекстің ішкі координациялық өрісі өзгеріссіз болатынын қайтымды электрохимиялық реакция көрсетеді. Сынап-графитті электродын қолдануында $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ комплексінің электрлі тотығуының шекті тогы графитті электродтағы токты едәуір асып түседі. Электрлі тотық потенциалдарында тотықпаған сынап хлоридат иондарын қалпына келтіру химиялық реакциясына, хлориридит иондарының электрлі тотығу тоғын ілгерілете қатыса алатындығы анықталған. Сынап-графитті электродын қолдануымен $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$ электрокаталитикалық реакцияның жылдамдық тұрақтысының бағасы берілген.

N.A.Kolpakova

**Peculiarities of the $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ complex electrolytic oxidation process
on the mercury-graphite electrode**

The process of $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ complex recharge on the mercury-graphite electrode is a reversible electrochemical reaction without changing the inner coordination sphere of the complex. When using a mercury-graphite electrode, the limiting current of electrooxidation of the complex $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ is much greater than the current process for a graphite-electrode. It is established that the mercury non-oxidized at the electrooxidation potentials takes part in the chemical reduction reaction of $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ions, increasing electrolytic oxidation current of $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ions. Velocity constant of $[\text{IrCl}_6]^{3-} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{2-}$ electrocatalytic reaction is estimated.

Ж.И.Сагинтаева¹, Ш.Б.Касенова¹, С.Ж.Давренбеков¹, А.Ж.Абильдаева¹,
Б.К.Касенов¹, Б.Т.Ермаганбет², С.М.Сергазина³

¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;

²Казахский университет технологии и бизнеса, Астана;

³Кокшетауский университет им. Ш.Уалиханова (E-mail: kasenov1946@mail.ru)

Теплоемкость и термодинамические функции $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ в интервале 298,15–673 К

В статье приведены колориметрические исследования теплоемкости и итоги расчетов термодинамических функций. Впервые способом динамической колориметрии исследованы теплоемкости ферритов $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ в интервале температур 298,15–673 К. В кривых $C_p^0 \sim f(T)$ при температуре 498 К наблюдались вторичные скачки при температурах 498 К ($\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$), 448 К ($\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$) и наблюдались λ -эффекты. Рассчитаны зависимости термодинамических функций от температуры.

Ключевые слова: теплоемкость ферритов, колориметрическое исследование, термодинамические функции, динамическая колориметрия.

Несмотря на интенсивные исследования ферритов РЗЭ, являющихся основой материалов для различных электрохимических устройств, многие фундаментальные проблемы химии этих оксидов остаются малоизученными.

В связи с этим целью данной работы является исследование теплоемкости ферритов $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$. Изучаемые ферриты были получены методом высокотемпературного синтеза по обычной керамической технологии [1].

Измерение изобарной теплоемкости ферритов проводили в интервале 298,15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Градуировку прибора проводили определением тепловой проводимости тепломера K_T в виде стандартного медного образца. Предел допускаемой погрешности прибора согласно паспортным данным составляет $\pm 10,0\%$. Время запаздывания образца до нужной температуры регистрировали секундомером. При каждой температуре (шагом через 25 К) проводили по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Работа прибора проверена определением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p^0(298,15)\text{Al}_2\text{O}_3$ [76,0 Дж/моль·К] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79,0 Дж/моль·К] [2].

Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей — случайные составляющие погрешности (Δ). В наших экспериментах систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры не учитывались, так как они по сравнению со случайными составляющими погрешности были пренебрежительно малы.

Ниже, в таблице 1 и на рисунке, приведены результаты колориметрических исследований.

С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости ферритов (табл. 2).

Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур.

Из данных таблиц 1, 2 и рисунка видно, что при 498 К $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$, а при 448 К $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ претерпевают λ -образные фазовые переходы II-рода. Выявленные фазовые переходы II рода указывают на наличие особых свойств и, вероятно, могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, емкости, диэлектрической проницаемости, электропроводности и эффектами Шоттки, появлениями точек Кюри, Нееля и др. Следует отметить, что в точке фазового перехода также возможен переход от полупроводниковой проводимости к металлической и в дальнейшем металлическая проводимость может опять переходить в полупроводниковую.

Известно, что эффекты Шоттки обнаружены при определении теплоемкости многих оксидов и галогенидов 4f-элементов. Причиной расщепления электронных уровней парамагнитных ионов РЗЭ является воздействие поля лигандов-анионов, окружающих катион [3].

Экспериментальные значения теплоемкостей ферритов
 $\text{ErMe}^{\text{I}}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($\text{Me}^{\text{I}} — \text{Li, Na}$) [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К); $C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

| T, К | $C_p \pm \bar{\delta}$ | $C_p^0 \pm \Delta$ | $C_p \pm \bar{\delta}$ | $C_p^0 \pm \Delta$ |
|--------|------------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| | ErLiFe ₂ O ₅ | | ErNaFe ₂ O ₅ | |
| 298,15 | 0,5189 ± 0,0083 | 190 ± 8 | 0,4913 ± 0,0127 | 188 ± 14 |
| 323 | 0,5320 ± 0,0062 | 195 ± 6 | 0,5167 ± 0,0101 | 197 ± 11 |
| 348 | 0,5489 ± 0,0064 | 201 ± 7 | 0,5314 ± 0,0082 | 203 ± 9 |
| 373 | 0,5542 ± 0,0068 | 203 ± 7 | 0,5441 ± 0,0073 | 208 ± 8 |
| 398 | 0,5604 ± 0,0093 | 205 ± 9 | 0,5710 ± 0,0117 | 218 ± 12 |
| 423 | 0,5752 ± 0,0108 | 210 ± 11 | 0,5886 ± 0,0078 | 225 ± 8 |
| 448 | 0,5958 ± 0,0068 | 218 ± 7 | 0,6187 ± 0,0092 | 236 ± 10 |
| 473 | 0,6041 ± 0,0087 | 251 ± 17 | 0,5478 ± 0,0098 | 209 ± 10 |
| 498 | 0,6151 ± 0,0113 | 225 ± 11 | 0,4874 ± 0,0074 | 186 ± 8 |
| 523 | 0,5869 ± 0,0105 | 215 ± 11 | 0,4921 ± 0,0080 | 188 ± 8 |
| 548 | 0,5507 ± 0,0101 | 202 ± 10 | 0,5010 ± 0,0092 | 191 ± 10 |
| 573 | 0,5617 ± 0,0100 | 206 ± 10 | 0,5072 ± 0,0081 | 194 ± 9 |
| 598 | 0,5777 ± 0,0119 | 211 ± 12 | 0,5229 ± 0,0116 | 200 ± 12 |
| 623 | 0,5966 ± 0,0119 | 218 ± 12 | 0,5378 ± 0,0082 | 205 ± 9 |
| 648 | 0,6159 ± 0,0169 | 225 ± 17 | 0,5415 ± 0,0116 | 207 ± 12 |
| 673 | 0,6339 ± 0,0159 | 232 ± 16 | 0,5661 ± 0,0104 | 216 ± 11 |

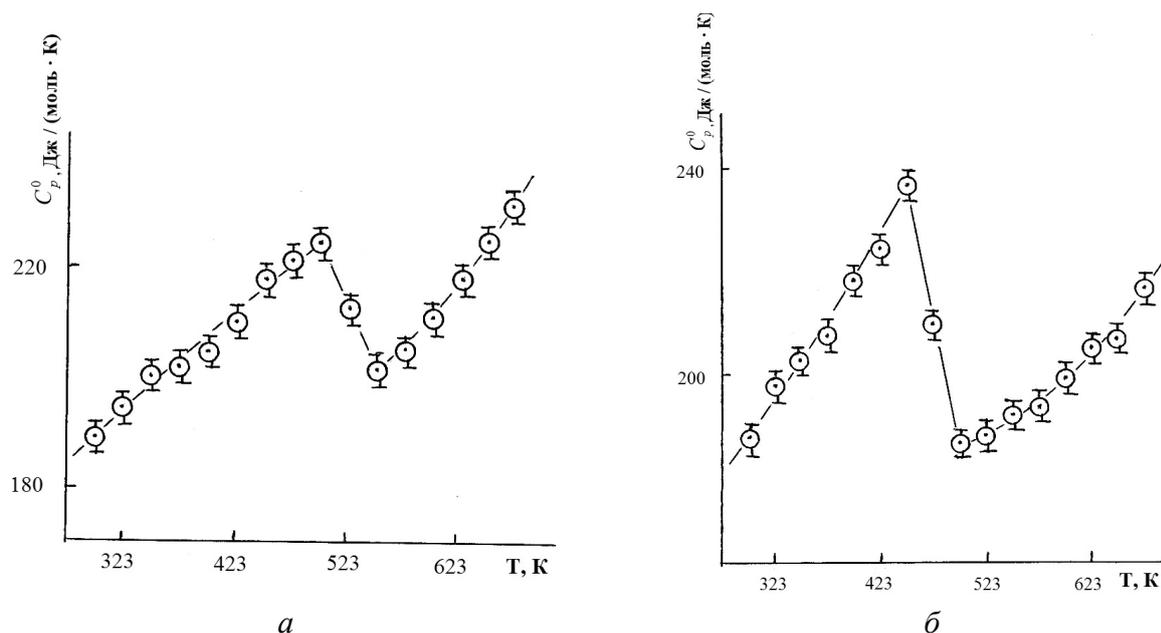


Рисунок. Зависимость теплоемкости $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ (а) и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ (б) от температуры в интервале 298,15–673 К

Методом ионных инкрементов [4] рассчитаны стандартные энтропии исследуемых соединений по уравнению

$$S^0(298,15) \text{ErMeFe}_2\text{O}_{5(\text{r})} = S^i(298,15)\text{Er}^{3+}_{(\text{T})} + S^i(298,15)\text{Me}^{+}_{(\text{T})} + 2S^i(298,15)\text{Fe}^{3+}_{(\text{r})} + 5S^i(298,15)\text{O}^{2-}_{(\text{r})},$$

где $S^i(298,15)$ — ионные энтропийные инкременты ионов.

**Уравнения температурной зависимости теплоемкостей
ErMe^IFe₂O₅ (Me^I — Li, Na) в интервале 298,15–673 К**

| Соединение | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К) | | | ΔT , К |
|------------------------------------|---|-------------------|-----------------|----------------|
| | a | $b \cdot 10^{-3}$ | $-c \cdot 10^5$ | |
| ErLiFe ₂ O ₅ | 182,0 ± 8,79 | 103,0 ± 4,98 | -20,22 ± 0,98 | 298–498 |
| | 459,7 ± 22,20 | -471,2 ± 22,7 | – | 498–548 |
| | -155,6 ± 7,52 | 486,8 ± 23,5 | 271,3 ± 13,11 | 548–673 |
| ErNaFe ₂ O ₅ | -14,66 ± 0,72 | 510,69 ± 25 | 44,52 ± 2,19 | 298–448 |
| | 685,83 ± 33,81 | -1003,40 ± 49,47 | – | 448–498 |
| | -72,44 ± 3,57 | 367,41 ± 18,11 | 187,52 ± 9,24 | 498–673 |

Далее из опытных данных по $C_p^{\circ} \sim f(T)$ и расчетных значений $S^{\circ}(298,15)$ были вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ ферритов ErMe^IFe₂O₅ (Me^I — Li, Na) (табл. 3). Погрешности температурной зависимости термодинамических функций вычислили с учетом средней случайной погрешности теплоемкости и точности расчета энтропии (3,0 %).

Т а б л и ц а 3

**Термодинамические функции ферритов состава ErMe^IFe₂O₅ (Me^I — Li, Na)
в интервале 298,15–675 К**

| T , К | $C_p^{\circ}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К) | $S^{\circ}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К) | $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15) \pm \Delta$, Дж/(моль) | $\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К) |
|------------------------------------|--|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ErLiFe ₂ O ₅ | | | | |
| 298,15 | 190 ± 9 | 185 ± 6 | – | 185 ± 15 |
| 300 | 190 ± 9 | 186 ± 15 | 380 ± 18 | 185 ± 15 |
| 325 | 196 ± 9 | 202 ± 16 | 5210 ± 250 | 186 ± 15 |
| 350 | 201 ± 10 | 217 ± 17 | 10190 ± 490 | 188 ± 15 |
| 375 | 206 ± 10 | 231 ± 18 | 15280 ± 740 | 190 ± 15 |
| 400 | 210 ± 10 | 244 ± 19 | 20490 ± 990 | 193 ± 15 |
| 425 | 215 ± 10 | 257 ± 20 | 25810 ± 1250 | 196 ± 15 |
| 450 | 218 ± 10 | 269 ± 21 | 31220 ± 1510 | 200 ± 16 |
| 475 | 222 ± 11 | 281 ± 22 | 36720 ± 1770 | 204 ± 16 |
| 500 | 225 ± 11 | 293 ± 23 | 42310 ± 2040 | 208 ± 16 |
| 525 | 212 ± 10 | 303 ± 24 | 47770 ± 2310 | 212 ± 17 |
| 550 | 201 ± 10 | 313 ± 25 | 52930 ± 2560 | 217 ± 17 |
| 575 | 206 ± 10 | 322 ± 25 | 58030 ± 2800 | 221 ± 17 |
| 600 | 212 ± 10 | 331 ± 26 | 63250 ± 3050 | 226 ± 18 |
| 625 | 218 ± 11 | 340 ± 27 | 68630 ± 3310 | 230 ± 18 |
| 650 | 225 ± 11 | 348 ± 27 | 74160 ± 3580 | 234 ± 18 |
| 675 | 233 ± 11 | 357 ± 28 | 79880 ± 3860 | 239 ± 19 |
| ErNaFe ₂ O ₅ | | | | |
| 298,15 | 188 ± 9 | 205 ± 6 | – | 205 ± 16 |
| 300 | 188 ± 9 | 206 ± 16 | 380 ± 19 | 205 ± 16 |
| 325 | 193 ± 10 | 222 ± 18 | 5140 ± 250 | 206 ± 16 |
| 350 | 200 ± 10 | 236 ± 19 | 10060 ± 500 | 208 ± 16 |
| 375 | 209 ± 10 | 250 ± 20 | 15170 ± 740 | 210 ± 17 |
| 400 | 217 ± 11 | 264 ± 21 | 20490 ± 1010 | 213 ± 17 |
| 425 | 227 ± 11 | 278 ± 22 | 26050 ± 1280 | 216 ± 17 |
| 450 | 237 ± 12 | 291 ± 23 | 31850 ± 1570 | 220 ± 17 |
| 475 | 209 ± 10 | 303 ± 24 | 37390 ± 1840 | 224 ± 18 |
| 500 | 184 ± 9 | 313 ± 25 | 42310 ± 2080 | 228 ± 18 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----|----------|----------|--------------|----------|
| 525 | 188 ± 9 | 322 ± 26 | 46990 ± 2320 | 233 ± 18 |
| 550 | 192 ± 9 | 331 ± 26 | 51740 ± 2550 | 237 ± 19 |
| 575 | 195 ± 10 | 340 ± 27 | 56580 ± 2790 | 241 ± 19 |
| 600 | 200 ± 10 | 348 ± 28 | 61520 ± 3030 | 245 ± 19 |
| 625 | 205 ± 10 | 356 ± 28 | 66590 ± 3280 | 250 ± 20 |
| 650 | 211 ± 10 | 364 ± 29 | 71790 ± 3540 | 254 ± 20 |
| 675 | 217 ± 11 | 372 ± 29 | 77130 ± 3800 | 258 ± 20 |

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследованы теплоемкости ферритов $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$, $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$. Выявлены λ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода для ферритов: $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ (498 К), $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ (448 К). С учетом температур фазовых переходов рассчитаны уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ исследованных соединений. Рассчитаны стандартные энтропии ферритов. На основании опытных данных по $C_p^0(T)$ и расчетного значения $S^0(298,15)$ вычислены температурные зависимости функций $H^0(T) - H^0(298,15)$, $S^0(T)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$.

References

- 1 *Sergazina S.M., Kasenov B.K. et al.* Synthesis and X-ray study of $\text{ErMe}^1\text{Fe}_2\text{O}_5$ ferrite (Me^1 — Li, Na, K, Cs) // *Journal of Inorganic Chemistry*. — 2010. — Vol. 55. — No. 10. — P. 1702–1705.
- 2 *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 and (105 Paskals) pressure and at higher temperatures. — Washington, 1978. — 456 p.
- 3 *Reznitsky L.A.* Chemical bond and transformations of oxides. — Moscow: Moscow State University publishing house, 1991. — P. 9–11.
- 4 *Kumok V.N.* The problem of matching methods to evaluate the thermodynamic characteristics // In *Sat: Direct and inverse problems in chemical thermodynamics*. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — P. 108–123.

Ж.И.Сағынтаева, Ш.Б.Қасенова, С.Ж.Давренбеков, А.Ж.Әбілдаева,
Б.К.Қасенов, Б.Т.Ермағанбет, С.М.Серғазина

298,15–673 К аралығындағы $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ және $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ термодинамикалық функциялары мен жылусыйымдылығы

Мақалада ферриттердің жылу сыйымдылықтарын калориметрлік зерттеу мен термодинамикалық функцияларының есептеу нәтижелері келтірілген. Тұңғыш рет динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К температуралар аралығында $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ және $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ ферриттердің жылу сыйымдылықтары зерттелді. $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында II-текті фазалық ауытқуға жататын 498 К ($\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$), 448 К ($\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$) температураларда λ -түрдегі эффектілер байқалды. Термодинамикалық функциялардың температураға тәуелділіктері есептелді.

Zh.I.Sagintayeva, Sh.B.Kasenova, S.Zh.Davrenbekov, A.Zh.Abildayeva,
B.K.Kasenov, B.T.Yermaganbet, S.M.Sergazina

Thermal capacity and thermodynamic functions $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ and $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ in the interval of 298,15–673 K

The results of calorimetric investigation of heat capacity and calculation of thermodynamic functions are presented in the article. For the first time thermal capacities of $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ and $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ ferrites were investigated by the method of dynamic calorimetry in the interval of temperatures 298,15–673 K. The λ -shaped effects are revealed at 498 and 448 K for $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ and $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$, correspondently on the dependence curve $C_p^0 \sim f(T)$. The temperature dependences of thermodynamic functions are calculated.

O.P.Loiko, A.I.Khalitova, A.F.Kurmanova

*Y.A.Buketov Karaganda State University (E-mail: alfiya_kurmanova@mail.ru)***The complexation of quercetin with zirconium (IV) in water-ethanol medium**

In this work the interaction between quercetin and zirconium (IV) ions was studied in water-ethanol medium. The optimal conditions of the complex formation were found for the system: quercetin – zirconium – water – ethanol by using spectrophotometric method. The time and solvent dependences were evaluated.

Key words: interaction of quercetin with zirconium ions, optimal, optical density.

Flavonoids are a class of natural compounds with a high range of biological activities [1]. One of the main biological properties of flavonoids is the ability to reduce oxidizing processes; this can fully be used against cancer and cardio-vascular diseases. Despite the useful properties of these compounds only few of them are currently used in a pharmaceutical field. This occurs because of the fact that most of flavonoids are water insoluble. If one wants to introduce a medicine on a market, he should pay attention not only on a biological activity, but also on a water solubility of the product.

Despite the fact that flavonoids have been studying for more than 60 year, only few researches were made on a transfer of flavonoids to water soluble forms [2]. One of the methods of making compound water soluble is a complex formation. Moreover it is suggested that a biological activity can be increased if an organic ligand is coordinated with an appropriate metal-ion [3–5]. A lot of researches proved this hypothesis, although all their experiments were held in methanol solution. That's why the question about can this hypothesis be used for all metals and for all conditions rises. This article gives an answer to this question, considering an example of quercetin-zirconium (IV) complex in water-ethanol medium.

One of easily accessible and biological active flavonoids is quercetin (Fig.1) [6]. It is known that quercetin is an antioxidant.

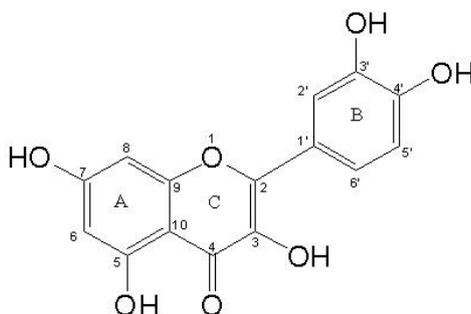


Figure 1. Quercetin

However, it can only be dissolved in ethanol and other organic solvents as methanol and acetylacetone. That is why it has not yet been used as an individual medicine. Several researches reported that quercetin can easily form complexes with metal ions, although all experiments were held in methanol [7–9]. In this work a new approach as introduced — the ability to form complex in water-ethanol medium.

Zirconium (IV) was chosen for this approach, as one of d-metals and good biologically active ions. From the pharmacology point of view zirconium (IV) complexes are noted for their significant biological properties, namely antibacterial and antifungal activities [10].

After studying the complex formation between quercetin and Zr(IV) the conditions of the formation were investigated.

Experimental

All materials and solvent were analytically and chemically pure graded. Quercetin is purchased from ISPH «Phytochemistry». Absorbance of investigated solutions was obtained on «CPhC-3».

Synthesis of the complex: 1 mL $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L of quercetin solution was mixed with 0,5 mL $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L of zirconium oxychloride, then 4 mL of water-ethanol mixture (1,5 mL H₂O + 1,5 mL 96 % ethanol) was

added to the reaction mixture. The solution became orange. After stirring UV-vis absorption spectra were recorded in the spectral range 300–700 nm using water as a comparison solution. UV-vis (λ , nm, $\lg \epsilon$, H₂O): 370 nm ($\epsilon = 1042.36 \pm 0,03$), 395 nm ($\epsilon = 1420.71 \pm 0,08$) and 485 nm ($\epsilon = 2966.66 \pm 0,01$).

Results and discussion

As the result of the preliminary experiments it was determined that quercetin formed orange complex with zirconium (IV) ions in water-ethanol medium. The UV-vis spectra of initial flavonoid and complex showed 3 absorption bands (Fig. 2), two of which were identical in both samples: 360 nm and 395 nm. However regarding the third band it is shown that a bathochromic shift is occurred.

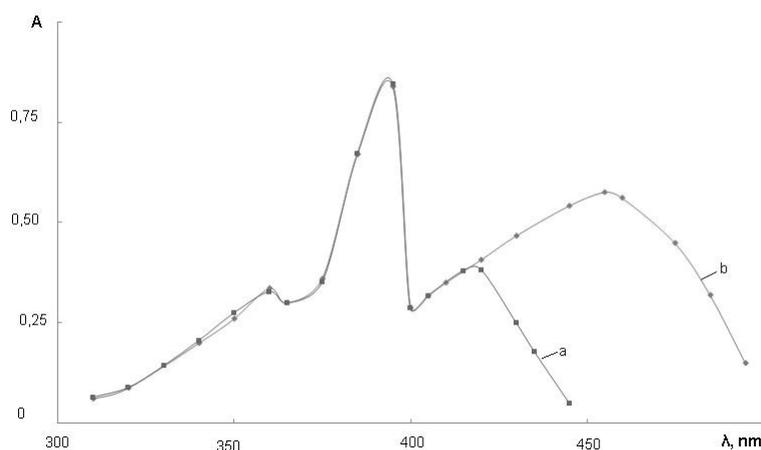


Figure 2. UV-vis spectra of quercetin (a) and its complex with zirconium (IV) (b)

This reason of this shift is the increase of conjugation during complex formation. A new ring can be formed between the 3-hydroxy – metal – the 4-carbonyl group in the C-ring [11]. These sites are the first possible ones to form the complex, because of the acidity of C3-oxo group of quercetin and no steric hindrance to oxygen of carbonyl group (C4) to form a ring between itself – Zr(IV) – 3-OH group. Thus UV-vis spectra proved the formation of a new quercetin – zirconium (IV) complex. The 5-OH group can't be involved because of lesser proton acidity [12].

The investigation of optimal conditions. The optimal conditions of complex formation are essential to understand when and how a complex is formed. Furthermore they can give more information about a structure of the complex.

The time dependence. During the preliminary experiments it was determined that an absorbance of the complex is changing within a time. That is why the time dependence was investigated in the system: zirconium (IV) – quercetin – water – ethanol (Fig. 3).

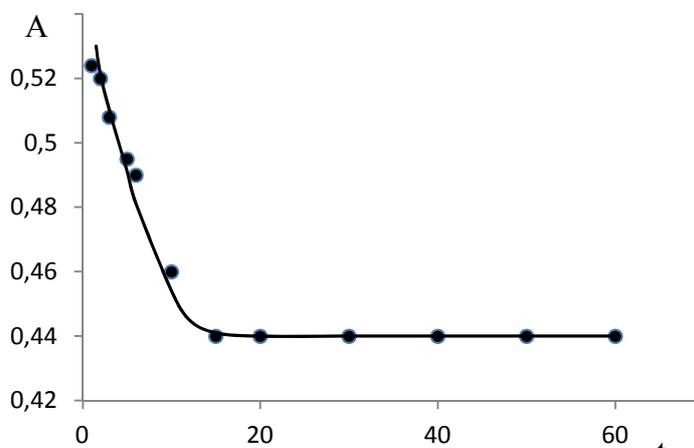


Figure 3. Kinetic curve of Zr (IV) – quercetin complex

As it is seen from figure 3, the absorbance decreases during first 15 minutes, then it remains almost constantly, which contributes to the fact that the complete complex formation occurs after 15 minutes. Thus, further researches were made after 15 minutes from solutions' preparations.

The solvent dependence. As it was said previously the major problem of flavonoids is water insolubility. That's why it is important to make fully or partly water soluble compound to use it as a medicine in future.

It is known, that quercetin dissolves in ethanol and not in water. Considering its complex with zirconium (IV), its solubility in water is also not high, that's why further experiments were studied in water-ethanol medium. It was established, that if the content of ethanol is under 15 %, it falls in precipitation.

Priory it was shown that the ethanol's content influenced on complex absorbance; thus it can be suggested, that ethanol is involved in complex structure.

The dependence of quercetin – zirconium (IV) complex absorbance on solvent's concentration is on fig. 4. As the received results show, that with the increase of ethanol concentration, the absorbance of complex solution increases too. However, the absorbance increases only till 65 % and then it goes down. The filling of water molecules in the inside coordination sphere of zirconium ions on the ethanol molecules is carried out during increase of ethanol, accompanying with the increase of absorbance. It was determined the complete structure of the complex forms at 65 % ethanol in the system. Further experiments were carried out using optimal ethanol's volume — 65 %.

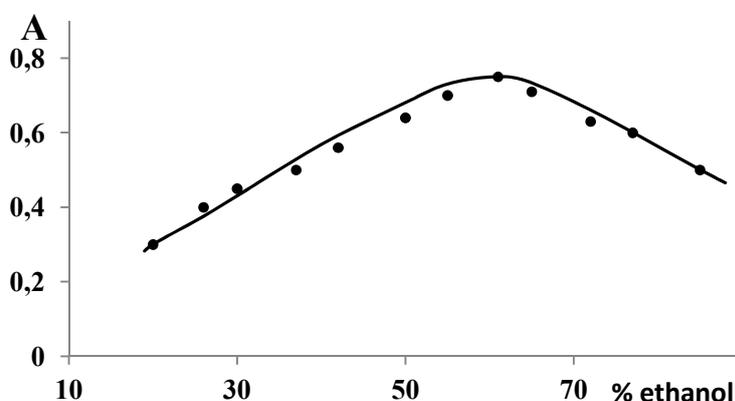


Figure 4. Effect of solvent

The stability constant of complex is $(9.56 \pm 0.01) \cdot 10^9$, this number shows that the complex is averagely stable. Complex forms at the room temperature.

Conclusion

This work describes the investigations of the interaction in the system: quercetin – zirconium (IV) – water – ethanol. Furthermore the optimal conditions of complex formation in the system were investigated. It was shown that the complex formation depended on time and ethanol volume in the system. It was also established that ethanol molecules can be included in the structure of the complex.

References

- 1 Vasil'eva I.S., Paseshnichenko V.A. Review of natural compounds distribution // The achievements of biological chemistry. — 2000. — Vol. 3. — P. 153–156.
- 2 Hauser C.R., Lindsay J.K. Certain Acylations of Ferrocene and Some Condensations Involving the α -Hydrogen of Acetylferrocene // J. Org. Chem. — 1957. — Vol. 22. — P. 482–485.
- 3 Thompson M., Williams C.R. Heterogeneous effect of flavonoids on K^+ loss and lipid peroxidation induced by oxygen-free radicals in human red cells // Anal. Chim. Acta. — 1976. — Vol. 85. — P. 375–380.
- 4 Fernandez M.T., Mira M.L. et al. Iron and copper chelation by flavonoids: an electrospray mass spectrometry study // Inorg. Biochem. — 2002. — Vol. 92. — P. 5–10.
- 5 Boudet A.C., Cornard J.P., Merlin J.C. The analysis of flavonoid via complex reactions // Spectrochim. Acta A. — 2000. — Vol. 56. — P. 29–33.
- 6 Mukhametzhanov M.N., Kagarkickij A.D. et al. Information of quercetin's new derivatives // The Problems of Efficient Medical and Technical Plants of Kazakhstan Usage. — Almaty: Gylym, 1986. — P. 230–232.

- 7 Tan Jun, Wang Bochu, Zhu Liang. Hydrolytic cleavage of DNA by quercetin manganese (II) complexes // *Colloids and Surfaces B. Biointerfaces*. — 2007. — Vol. 55. — P. 152–157.
- 8 Birjees Bukhari S., Memon S. et al. Synthesis, characterization and antioxidant activity copper-quercetin complex // *Spectrochim. Acta Part A*. — 2009. — Vol. 71. — P. 1906–1911.
- 9 Birjees Bukhari S., Memon S. et al. Synthesis, characterization and investigation of antioxidant activity of cobalt – quercetin complex // *Journal of Molecular Structure*. — 2008. — Vol. 892. — P. 46–51.
- 10 Evelina G. Ferrer, María V. Salinas et al. Synthesis, characterization, antitumoral and osteogenic activities of quercetin vanadyl (IV) complexes // *Journal of Biol. Inorg. Chem*. — 2006. — Vol. 11. — № 6. — P. 791–801.
- 11 Aswatha Ram H.N. et al. In vitro free radical scavenging potential of methanol extract of entire plant of *Phyllanthus Reticulatus* Poir. // *Pharmacology online*. — 2008. — Vol. 2. — P. 440–451.
- 12 Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity // *Lebensm. Wiss. Technol*. — 1997. — Vol. 28. — P. 25–30.

О.П.Лойко, А.И.Халитова, А.Ф.Курманова

Этанол-сулы ортада кверцетин мен цирконийдің (IV) комплекс түзу қабілеті

Сулы-этанолды ортада кверцетин мен цирконий (IV) арасындағы әрекеттесулер зерттелді. Спектрофотометриялық әдісті қолдану арқылы кверцетин–цирконий (IV)–су–этанол жүйесінде комплекс түзілудің оңтайлы жағдайлары табылды. Комплекс ерітінділерінің оптикалық тығыздығының уақыт пен еріткіш құрамына тәуелділігі белгіленді.

О.П.Лойко, А.И.Халитова, А.Ф.Курманова

Комплексообразование кверцетина с цирконием (IV) в водно-этанольной среде

В статье изучено взаимодействие между кверцетином и ионами циркония (IV) в водно-этанольной среде. Найденны оптимальные условия образования комплекса в системе кверцетин–цирконий (IV)–вода–этанол с использованием спектрофотометрического метода. Исследованы зависимости оптической плотности комплексного соединения от времени и содержания растворителя.

Р.Р.Рахимов¹, А.А.Тур², А.С.Масалимов², С.Н.Никольский²¹Норфолкский государственный университет, США;²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: sergeynikolsky@mail.ru)

ЭПР-спектроскопическое исследование межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинаядиновой кислотой в неводной среде

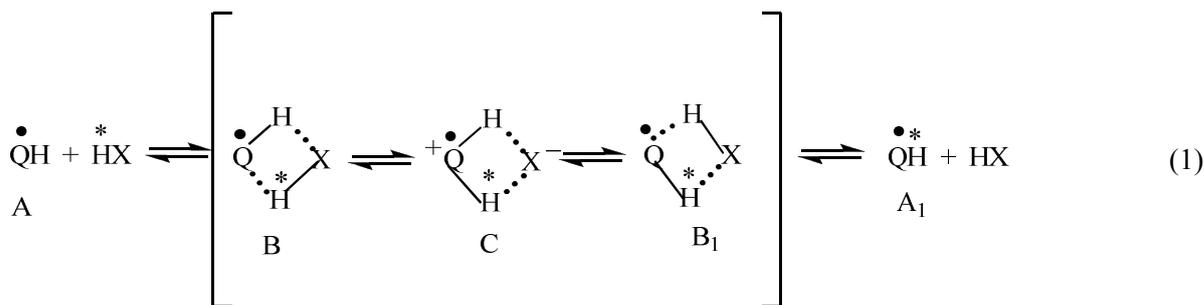
В работе исследован межмолекулярный протонный обмен 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинаядиновой кислотой в среде толуола. Оценены кинетические параметры протонного обмена. Квантово-химически в неэмпирическом приближении рассчитаны промежуточные комплексы за счет водородной связи 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинаядиновой кислотой.

Ключевые слова: межмолекулярный протонный обмен, хинаядиновая кислота, кинетические параметры, промежуточные комплексы.

Кинетическая кислотность, или протолитическая реакционная способность, карбоновых кислот представляет собой несомненный интерес для фундаментальной химии с точки зрения зависимости ее, например, от длины алифатической цепи, количества карбоксильных групп, принадлежности к разным классам исходных органических соединений, из которых они синтезированы, влияния природы среды и других факторов [1].

В данной работе представлены результаты исследований методом динамической ЭПР-спектроскопии кинетики быстропротекающих протолитических реакций в неводных растворах хинаядиновой кислоты. В качестве спинового зонда для спектроскопических измерений также был использован стабильный семихинонный радикал 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил, который ранее был апробирован и протестирован для подобного рода применений [2]. Характерной особенностью хинаядиновой кислоты ($pK_a = 4,95$) является наличие атома азота в ароматическом кольце, и в основном она существует в форме цвиттер-ионов [3].

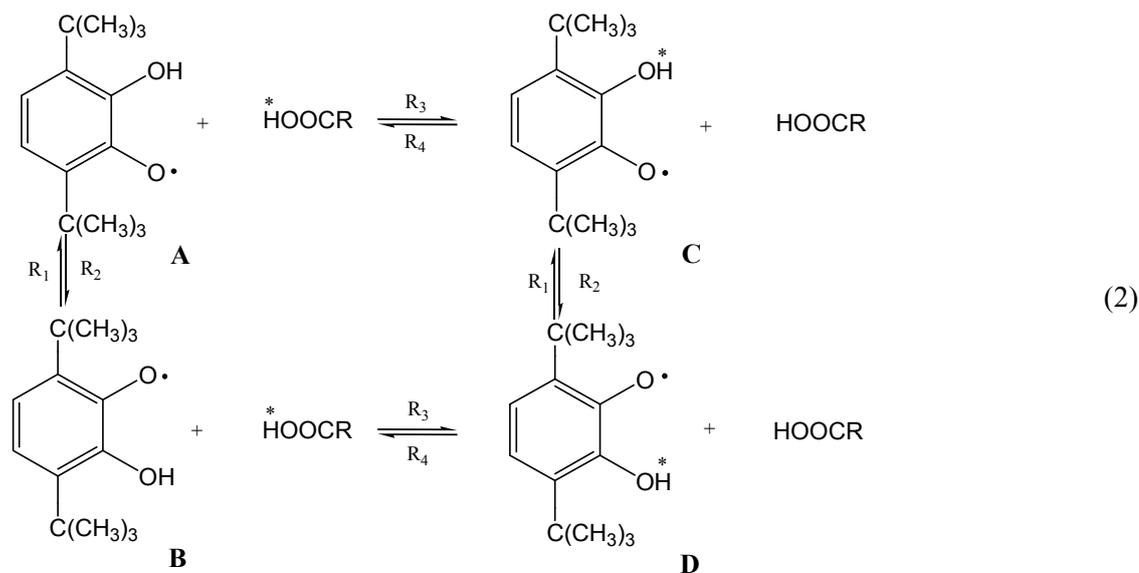
На основании проведенных ранее в лаборатории радиоспектроскопии систематических спектральных исследований был предложен следующий общий механизм межмолекулярного протонного обмена между I и OH-кислотами:



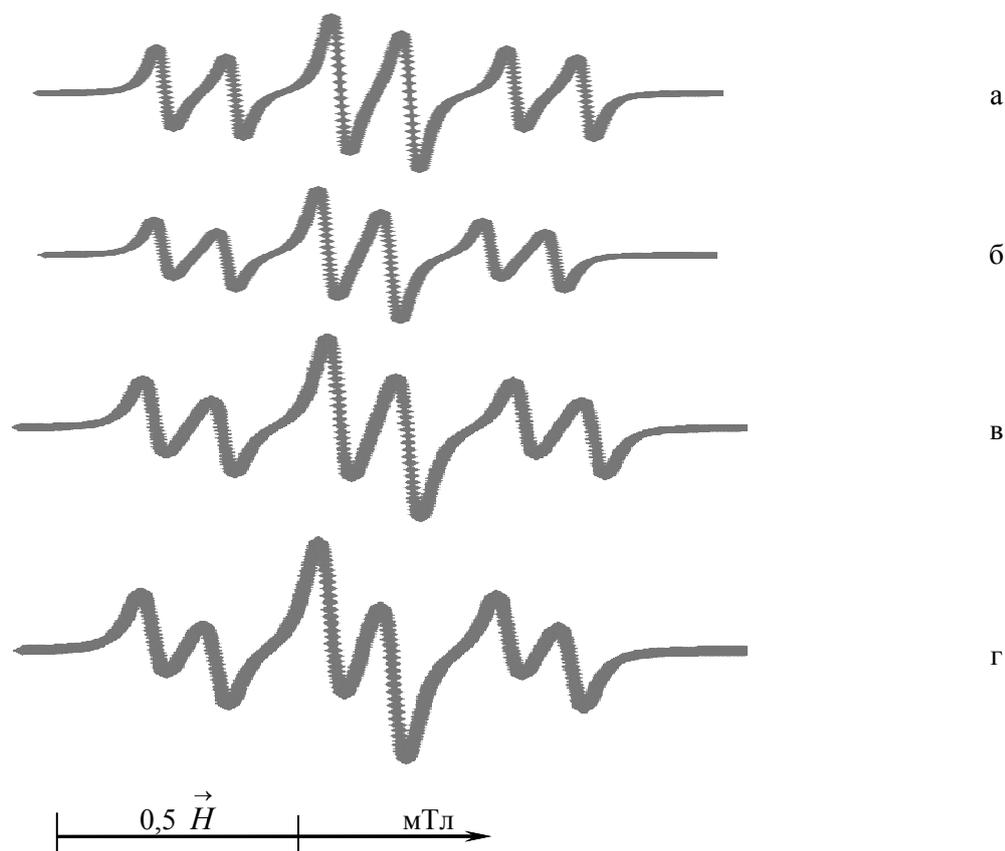
Предполагается, что основными интермедиатами реакции (1) являются четырехцентровые комплексы за счет водородной связи циклического типа B и B₁ (ЦКВС) между кислотно-основными партнерами.

Реакцию межмолекулярного протонного обмена, с учетом внутримолекулярной таутомерии в радикале I с OH-кислотами, можно представить в виде следующей схемы. В ней A, B, C и D — различные таутомерные формы радикала I, а HOOCR — OH-кислота. Причем поскольку таутомерия в радикале I является вырожденной, то скорости внутримолекулярной таутомерии будут равны $R_1 = R_2$, а поскольку обмен протекает между одинаковыми частицами, то скорости протонного обмена также будут равны $R_3 = R_4$.

Спектры регистрировались на ЭПР-спектрометре РЭ-1306, снабженном температурной приставкой, в диапазоне температур от +120 до -100 °С аналогово-цифровым интерфейсом для преобразования сигнала и вывода спектра на персональный компьютер с последующей статистической обработкой полученных данных.



На рисунке 1 приведены спектры системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил — хинаялиновая кислота в толуоле, концентрация последней составила 0,173 моль/л. Спектр ЭПР радикала представляет собой триплет дублетов с константами СТВ, равными $a_{\text{H}} = 0,392$ мТл на магнитно-эквивалентных протонах бензольного кольца, и $a_{\text{H}}^{\text{OH}} = 0,160$ мТл на гидроксильном протоне [3].



[ХК] = 0,173 моль/л. Температура, К: а) 295; б) 335; в) 357; г) 399;
 — — экспериментальный спектр; ♦♦ — теоретический спектр

Рисунок 1. Спектры ЭПР системы 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил – хинаялиновая кислота в толуоле

С учетом схемы (2) для оценки кинетических параметров данного процесса была использована разработанная в лаборатории компьютерная программа «EXCHANGE» на алгоритмическом языке Фортран-2003 с графическим интерфейсом, позволяющим моделировать спектры ЭПР радикала [4]. Подбирая значения скоростей процессов внутримолекулярной таутомерии (R_1, R_2) и межмолекулярного протонного обмена (R_3, R_4), а также магнитно-резонансные параметры радикала, можно изменять форму спектра ЭПР I, добиваясь полного совпадения расчетного спектра с экспериментальным. Симуляция спектров ЭПР реакции МПО проводилась при различных скоростях как внутримолекулярной водородотропии, так и протонного обмена, были рассчитаны теоретические спектры ЭПР системы I — хинальдиновая кислота в среде толуола. Было получено хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими спектрами исследуемых систем при различных температурах [5].

Кинетические параметры данного процесса составили $k_{обм}(293K) = (4,8 \pm 0,3) \cdot 10^6$ л/моль·с, $E_{акт} = 21,4 \pm 2,0$ кДж/моль. Сопоставление данных параметров с ранее полученными для бензойной кислоты $k_{обм}(293K) = (1,32 \pm 0,3) \cdot 10^8$ л/моль·с, $E_{акт} = 9,3 \pm 0,9$ кДж/моль показывает, что константа скорости обмена с хинальдиновой кислотой практически на 2 порядка меньше, а активационный барьер в 2 раза выше. Данное явление, во-первых, можно связать с более низким значением термодинамической кислотности хинальдиновой кислоты $pK_a = 4,95$, по сравнению с бензойной $pK_a = 4,18$, во-вторых, наличие в молекуле хинальдиновой кислоты карбоксильной группы в α -положении к атому азота в ароматическом кольце приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи, на разрыв которой для осуществления протонного обмена требуется значительная энергия [3].

Как показали проведенные выше ЭПР-спектроскопические исследования, стабильный семихинонный радикал I способен вступать в неводных средах в реакцию быстрого межмолекулярного протонного обмена с карбоновыми кислотами различного строения. При этом в отличие от первичных и вторичных аминов, для которых спектрально регистрируется ионная пара семихинонного анион-радикала с аммониевым катионом, являющегося короткоживущим интермедиатом обменной реакции, в смесях I с карбоновыми кислотами фиксируются спектры ЭПР другого интермедиата протолитической реакции — катион-радикала, образующегося при протонировании CP I более сильной кислотой, например 3-фторуксусной [6].

Вместе с тем многочисленные экспериментальные данные по быстрому протонному обмену между CP I и различными Н-кислотами показывают, что непременным условием такой межмолекулярной реакции, по всей вероятности, является обязательное образование между реакционными партнерами главного интермедиата, представляющего собой комплекс за счет двух водородных связей (КВС), имеющего циклическое строение.

В работе методами *ab-initio*, с использованием базиса 3–21G, входящего в квантово-химический программный пакет Gaussian-09, исследованы некоторые наиболее важные типы структур, которые могут влиять на течение протолитической обменной реакции. Расчеты указанных структур проводились с полной оптимизацией всех геометрических параметров комплексов.

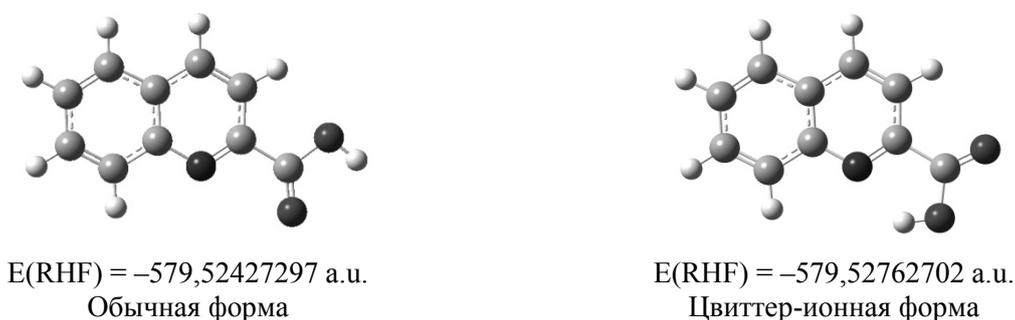


Рисунок 2. Строение молекулы хинальдиновой кислоты

Как видно из рисунка 2, цвиттер-ионные формы кислот обладают большей термодинамической стабильностью.

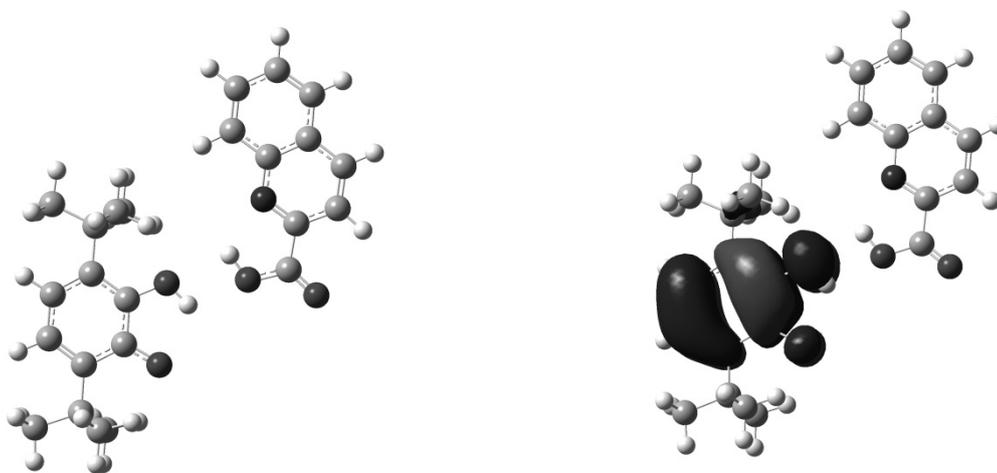
На рисунке 3 представлены структуры КВС I с хинальдиновой кислотой, в которых кислый протон карбоновой кислоты координируется с атомом кислорода гидроксильной группы I (циклический КВС), с радикальным центром (радикальный КВС) и образует циклический КВС с двумя водородны-

ми связями. Здесь же приведены полные энергии промежуточных структур, соответствующих КВС, и пиктограммы высших занятых молекулярных орбиталей этих образований.

Квантово-химически нами было установлено, что разрушение этого водородного мостика резко повышает полную энергию РКВС, т.е. уменьшает термодинамическую устойчивость данной структуры.

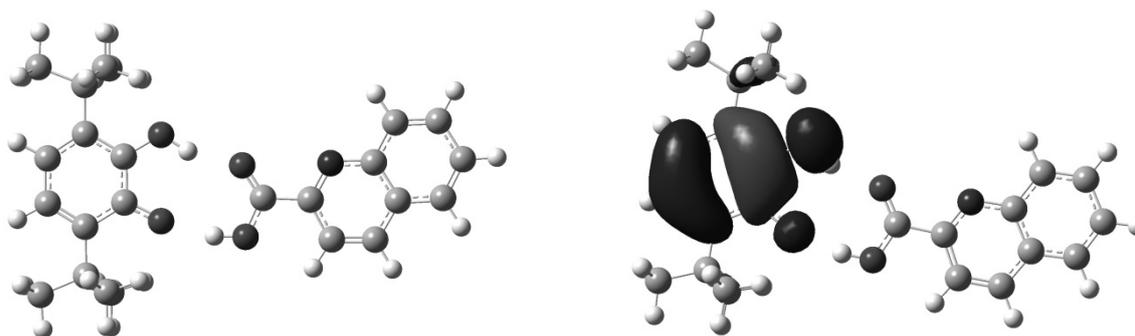
Проведенные *ab-initio* расчеты показали, что циклический комплекс (ЦКВС), ответственный за межмолекулярный протонный обмен между указанными ОН-кислотами, как и предполагалось нами ранее из ЭПР-спектроскопических наблюдений, имеет несимметричное строение. В частности, расстояния между кислыми атомами водорода и соответствующими атомами кислорода, с которыми они координируются, равны 2,29 и 2,64 Å. Причем кислый протон I располагается ближе к своему реакционному центру, чем аналогичный протон карбоновой кислоты.

ЦКВС



$$E(\text{UHF}) = -1271.97861742 \text{ a.u.}$$

РКВС



$$E(\text{UHF}) = -1271.98946562 \text{ a.u.}$$

Рисунок 3. Строение и ВЗМО комплексов радикала СР I с молекулой хинальдиновой кислоты

Из приведенных на рисунке 3 пиктограмм ВЗМО соответствующих комплексов видно, что ни в одном из них неспаренный электрон радикала не переходит на молекулу кислоты. Этот факт не противоречит экспериментальным спектрам ЭПР исследованной системы.

References

- 1 Masalimov A.S., Bocharova A.B. et al. EPR-spectroscopy of carboxylic acids protolytic ability // Vestnik KSU. Ser. Chem. — 2009. — No. 3(55). — P. 4–10.
- 2 Prokof'ev A.I., Bubnov N.N. et al. Investigation of proton exchange in 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl by EPR-method // Bulletin of USSR AS. Ser. Chem. — 1974. — P. 2467.
- 3 General organic chemistry / Ed. by N.K.Kochetkov. — Vol. 4. — Moscow: Chemistry, 1981. — P. 276.
- 4 Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications. — J.Wiley, 2007. — P. 80–87.
- 5 Nikolskiy S.N. Simulation of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl EPR spectrum in the reaction of intermolecular proton exchange // Vestnik ENU. — 2007. — No. 6(60). — P. 160–167.
- 6 Foresman J.B. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. — Gaussian, Inc, 1996. — 300 p.

Р.Р.Рахимов, А.А.Тур, А.С.Масалимов, С.Н.Никольский

3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилдің хинолин-2-карбон қышқылмен сусыз ортадағы молекулааралық протон алмасуын ЭПР-спектроскопиялық зерттеу

Мақалада толуолды ортада 3,6-ди-үш.бутил-2-оксифеноксилдің хинальдинді қышқылмен молекулааралық протон алмасуы зерттелді. Протонды алмасудың кинетикалық өлшемдері бағаланды. 3,6-ди-үш.бутил-2-оксифеноксилдің хинальдинді қышқылмен сутектік байланысы нәтижесінде түзілетін аралық комплекстері квантхимиялық эмпирикалық емес жақындаулар арқылы есептелінді.

R.R.Rakhimov, A.A.Tur, A.S.Masalimov, S.N.Nikolsky

EPR-spectroscopy investigation of the intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl with quinoline-2-carboxylic acid in non-aqueous media

The intermolecular proton exchange of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl with quinoline-2-carboxylic acid was investigated by EPR-spectroscopy in toluene. There were estimated the kinetic parameters of proton exchange. The intermediate complexes of 3,6-di-tert.butyl-2-oxyphenoxyl with quinoline-2-carboxylic acid were calculated by the quantum-chemical method in an ab initio approach.

А.М.Сарсенов, А.А.Кабиева, Г.Т.Торемуратова

Актюбинский университет им. С.Баишева (E-mail: edu_ausb@mail.ru)

Очистка питьевых вод от бора сорбционным методом

В данной работе приведены результаты исследований по сорбционной очистке питьевых вод от борной кислоты. В качестве сорбентов был использован активированный уголь марки «Карболен», для повышения степени сорбции в качестве дополнительного агента-комплексобразователя — ксилит. Изучено влияние таких факторов, как время контакта, количества сорбента и комплексобразователя на степень сорбции. Установлены оптимальные условия. Также были проведены динамические испытания по очистке питьевой воды от соединений бора (мг/л) в аппарате «Родник» с активированным углем и бор-селективным сорбентом АНБ.

Ключевые слова: сорбционная очистка питьевых вод от борной кислоты, сорбенты, условия сорбции, динамические испытания.

Соединения бора при их избытке обладают выраженным вредным воздействием на окружающую среду и организм человека. Повышенные концентрации бора вызывают общетоксический, со-канцерогенный, гонадотропный и другие эффекты [1]. В Актюбинской области (Западный Казахстан) на территории г. Алга расположено АО «Фосфохим» — промышленное предприятие (в настоящее время не действует), перерабатывающее руды бора в борную кислоту. Это соединение легко растворимо в воде, а фильтрация его через дно устаревших шламонакопителей создало напряженную экологическую ситуацию во всем регионе. Борной кислотой загрязнены не только поверхностные и подземные воды, но и некоторые питьевые водозаборы, часть которых постепенно закрывается. В регионе отмечали периодическое повышение содержания бора в питьевой воде горячего водоснабжения (выше ПДК = 0,5 мг/л), тогда как ВОЗ рекомендует полное отсутствие бора в питьевых водах [1–3].

Наиболее приемлемым методом очистки разнообразных и не очень концентрированных водных растворов является сорбция, поскольку этим методом теоретически может быть достигнута почти полная очистка воды (до проскока загрязняющих соединений на выходе из сорбционной колонки). Активированные угли (АУ) являются относительно дешевым и доступным адсорбентом, вследствие чего представляет повышенный интерес изучение их сорбционных свойств по отношению к соединениям бора. Какие-либо данные в изученной нами литературе по этому вопросу отсутствуют. Выпускаемые промышленностью угли (АУ) в зависимости от метода и условий их получения характеризуются различной химической природой поверхности, которая может измениться при хранении углей в присутствии кислорода, воздуха или воды. В связи с этим актуальность и прикладное значение данной работы не вызывают сомнений.

Экспериментальная часть

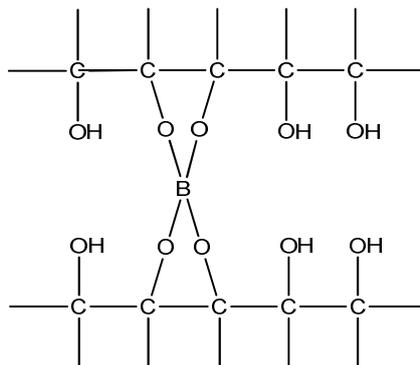
В качестве сорбентов были использованы активированные угли марки «Карболен», обычно применяемые для медицинских целей. Сорбцию на АУ проводили при содержании H_3BO_3 , равном 1 г/л из объема раствора 100 мл, количестве угля — 2 г, количестве ксилита — 1 г. Температуры проведения опытов 283, 293, 303 К. Количество ксилита для перевода всего бора в комплекс брали сверх стехиометрии в 1,5-кратном избытке. Расчетное мольное соотношение ксилита и бора было равно 2,0. Опыт проводили в статических условиях при периодическом встряхивании раствора. Раствор от осадка отделяли методом контактной коагуляции фильтрованием на бумажном фильтре (синяя лента). Титрование проводили 0,05 н. КОН. Предварительно в каждую пробу добавляли ксилит в качестве комплексобразующего агента.

Результаты и их обсуждение

Известно, что соединения бора, в частности борная кислота, образуют с веществами, имеющими гидроксильные группы в α -положении (это могут быть гидроксиды поливалентных металлов, органические диолы, многоатомные спирты), прочные комплексные соединения нейтрального или кислотного характера. При взаимодействии борной кислоты с диолом в мольном соотношении 1:1 уве-

личения кислотности не происходит, т.е. образуются нейтральные соединения, а при соотношении 1:2 образуется сильная комплексная алкоксиборная кислота ($pK = 5$).

Установлено, что извлечение борной кислоты в отсутствие ксилита идет в значительно меньшей степени, чем в его присутствии. Очевидно, это связано с переходом бора в алкоксиборный комплекс. За 4 ч адсорбции в отсутствие ксилита поглощено на АУ 16 ± 3 % бора (всего), а в его присутствии количество поглощенного бора составляет 68 ± 3 % (точность объемного анализа ± 3 %). Увеличение времени сорбции, т.е. времени контакта фаз, более 4-х ч приводит к дальнейшему повышению степени поглощения (4-х ч достаточно для термодинамического равновесия). Можно предположить, что сама борная кислота слабо сорбируется вследствие весьма малой степени диссоциации (1 %). Анионный комплекс $[C_{10}H_{14}(OH)_6AUBO_4]^-$, очевидно, обладает большим сродством к поверхности АУ; структура комплекса изображена ниже:



Изучение сорбции соединений бора на АУ в зависимости от количества добавляемого ксилита показало, что наблюдается прямо пропорциональная зависимость, т.е. с увеличением количества ксилита повышается концентрация ксилит-борнокислотного комплекса и, соответственно, степень сорбции.

Однако в связи с экономической нецелесообразностью значительного увеличения количества ксилита в последующих опытах ксилит был использован в количестве 1 г.

Ниже в таблице 1 приведены результаты сорбции бора в зависимости от количества сорбента, т.е. АУ.

Т а б л и ц а 1

Зависимость сорбции бора от массы АУ и времени контакта

| № п/п | Время, ч | Степень сорбции, % | | |
|-------|----------|--------------------|------|------|
| | | <i>m</i> (АУ), г | | |
| | | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 0,5 | 43,9 | 47,4 | 43,9 |
| 2 | 1,0 | 50,9 | 50,9 | 54,4 |
| 3 | 1,5 | 54,4 | 68,4 | 70,2 |
| 4 | 2,0 | 61,4 | 73,7 | 77,2 |
| 5 | 2,5 | 64,9 | 75,4 | 82,5 |
| 6 | 3,0 | 68,4 | 77,2 | 85,0 |
| 7 | 4,0 | 71,9 | 82,5 | 86,0 |

Как видно из таблицы, в последних опытах этой серии наблюдается относительное уменьшение изменения процента сорбции при увеличении времени контакта. Это свидетельствует о приближении процесса сорбции к равновесию при времени контакта навески угля (2 г) с новыми порциями раствора H_3BO_3 с ксилитом (2 г). Для полного насыщения, т.е. наступления адсорбционного равновесия, необходимо более трех часов. Кроме того, увеличение количества угля, добавляемого в раствор, повышает процент сорбции. Однако увеличение массы угля в 1,5–2 раза незначительно увеличивает процент сорбции (на 5–10 %), т.е. на 100 мл раствора H_3BO_3 нецелесообразно с практической точки зрения добавлять более 2–3 г активного угля марки «Карболен».

Статистическую обменную емкость угля «Карболен» определяли методом насыщения путем последовательных контактов навески угля (2 г) со свежими порциями раствора H_3BO_3 и ксилита (2 г).

Для полного насыщения сорбента было достаточно трех контактов. Согласно простым расчетам по принципу материального баланса, полная статистическая обменная емкость сорбента оказалась равной 37 мг H_3BO_3 на 1 г угля. Однако следует иметь в виду, что сорбтивом в данном случае является комплексное соединение борной кислоты с ксилитом $\text{H}^+[\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{OH})_6\text{AU}\text{BO}_4]^-$. В расчете на указанное соединение искомая емкость угля будет больше рассчитанной на величину отношения молекулярных масс ксилит-борного комплекса и H_3BO_3 , т.е. практически 700 мг на 1 г АУ, что является достаточно большой емкостью.

Следующим этапом работы было изучение сорбции в изотермических условиях при разной концентрации H_3BO_3 . Для этих опытов брали навески 1 г порошкообразного угля на 50 мл раствора с концентрацией H_3BO_3 от 0,25 до 2,0 г/л.

Полученные данные после обработки их методом графоаналитического расчета можно представить в виде уравнения:

$$x/m = 1,11 \cdot C_{\text{равн}} - 5,00,$$

где x/m — величина сорбции, мг/г; $C_{\text{равн}}$ — равновесное содержание H_3BO_3 в растворе.

Далее исследовали влияние температуры на степень извлечения бора из раствора. Проводили два параллельных опыта при температурах 283 и 303 К, которые были выбраны исходя из реальных условий возможного применения метода сорбции. Полученные данные систематизированы в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Влияние температуры и времени контакта на сорбцию H_3BO_3
(сорбент — АУ «Карболен», исходная концентрация $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 1$ г/л, $m(\text{сорбент}) = 2$ г, $m(\text{ксилит}) = 1$ г)

| № п/п | Время контакта, ч | Концентрация $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, мг | |
|-------|-------------------|---|-------|
| | | 283 К | 303 К |
| 1 | 0,5 | 0,48 | 0,32 |
| 2 | 1,0 | 0,60 | 0,44 |
| 3 | 1,5 | 0,66 | 0,52 |
| 4 | 2,0 | 0,68 | 0,56 |
| 5 | 2,5 | 0,72 | 0,60 |
| 6 | 3,0 | 0,74 | 0,62 |
| 7 | 3,5 | 0,76 | 0,66 |

Как видно из таблицы, процесс идет при более низкой температуре. Считая, что концентрация бора в сорбенте пропорциональна константе скорости процесса можно оценить величину кажущейся энергии активации по уравнению (при условии $[\text{H}_3\text{BO}_3] \approx K$):

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{E^\ddagger}{19,14} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2},$$

где K_1 и K_2 — константы скоростей при двух температурах ($T_1 = 283$ К и $T_2 = 303$ К); E^\ddagger — энергия активации, кДж/моль. При времени контакта от 0,5 до 3,5 ч кажущаяся энергия активации снижается от 9,34 до 3,23 кДж/моль. Повышенное значение E^\ddagger в начале опыта, очевидно, связано с энтропийными затруднениями сорбции первых порций ксилит-борного комплекса. Поскольку энергия активации находится в интервале около 4,18–8,37 кДж/моль, можно сделать предположение о том, что процесс не протекает в диффузионной области и что сорбция идет за счет относительно слабых водородных связей. Отличить друг от друга эти два механизма можно при помощи изучений влияния гидродинамической обстановки (степени перемешивания) на величину сорбции. При проведении аналогичных опытов с перемешиванием на магнитной мешалке величины сорбции во времени (скорость процесса) не изменились. Это свидетельствует в пользу механизма, близкого к хемосорбции. Анион борорганического комплекса, по-видимому, образует водородные связи с поверхностью активированного угля. При увеличении температуры водородные связи ослабевают и величина процентов извлечения (сорбции) соединений бора из раствора уменьшается. Тот факт, что без добавления ксилита в раствор сорбции H_3BO_3 на угле не происходит, может свидетельствовать о модификации поверхности угля ксилитом или анионом ксилит-борного комплекса. Однако, если предварительно адсорбировать на угле ксилит (до насыщения) из водного раствора, а затем попытаться сорбировать H_3BO_3 на угле, содержащем уже адсорбированные молекулы ксилита, то сорбция H_3BO_3 происходит только на 10 % (в меньшей степени, чем сорбирует индивидуальная борная кислота без ксилита). Очевидно, это вызвано тем, что уголь способен извлечь только комплексные формы с органическими алкоксисоединениями бора.

С целью изучения возможности регенерации угля марки «Карболен» проводили десорбцию бор-органического соединения с отработанного угля. Для этого использованный уголь отмывали 1 н. раствором щелочи, затем водой до нейтральной величины рН, после чего адсорбент пытались насыщать раствором H_3BO_3 (объем 100 мл, $C=1$ г/л, время контакта 4 ч, масса ксилита 1 г). Установлено, что сорбция на таком угле практически не идет, очевидно, из-за отсутствия регенерации угля. Аналогичные опыты проведены с промыванием угля 1 н. растворами серной и соляной кислот, этиловым спиртом, ацетоном, метилэтилкетон. Однако во всех случаях регенерации АУ не достигнуто.

Важное практическое значение имеет разработка доступных методов извлечения бора из питьевых вод при его следовом содержании (несколько мг/л). Анализ миллиграммовых количеств бора проводили в лаборатории службы санитарно-эпидемиологического надзора Актюбинской области. В качестве сорбента применялся активированный уголь медицинский, марки «Карболен», который непосредственно перед употреблением размалывали в пудру, а в качестве комплексообразующего агента использовали ксилит. Степень очистки раствора от бора рассчитывали по уравнению:

$$X = \frac{C - C^*}{C} \cdot 100 \%,$$

где C — концентрация H_3BO_3 в исходной воде (до очистки), мг/л; C^* — концентрация H_3BO_3 в воде после очистки, мг/л.

Результаты приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Зависимость степени очистки воды (X, %) от количества комплексообразователя (ксилита) и сорбента (угля)

| $m(\text{ксилит}), \text{ мг}$ | $m(\text{АУ}), \text{ г}$ | | |
|--------------------------------|---------------------------|------|------|
| | 2 | 4 | 6 |
| 15 | 19,0 | 25,0 | 34,0 |
| 30 | 2,60 | 22,5 | 37,4 |
| 45 | 0,10 | 20,0 | 42,3 |
| 70 | 10,0 | 23,0 | 46,0 |

Наибольшая величина извлечения бора (до 46 %) наблюдается при максимальном содержании ксилита и угля. Установлено, что увеличение содержания ксилита незначительно увеличивает степень очистки, тогда как увеличение массы сорбента приводит к выраженному эффекту: степень очистки увеличивается в 1,35 раза.

Установлено, что степень очистки борсодержащих питьевых вод величиной $57 \pm 3 \%$ достигается в статических условиях при времени контакта 12 ч, объеме очищаемой воды 300 мл, массе АУ «Карболен» 2 г и количестве комплексообразователя (ксилита) 15 мг.

В динамических условиях, т.е. более приближенных к реальным, опыты проводили на аппарате «Родник» при введении в очищаемую воду 4,5 мг/л ксилита перед фильтрованием ее через аппарат, сорбент — АУ «Карболен», скорость протока воды 1–4 л/мин. Полученные данные приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

Результаты динамических испытаний по очистке питьевой воды от соединений бора (мг/л) в аппарате «Родник»

| №п/п | Время контакта, сутки | Пропущено, л | $C_{\text{исх.}}, \text{ мг/л}$ | $C_{\text{конечн.}}, \text{ мг/л}$ |
|------|-----------------------|--------------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0 | 5 | 0,40 | 0,15 |
| 2 | 33 | 160 | 0,38 | 0,21 |
| 3 | 48 | 240 | 0,48 | 0,22 |
| 4 | 57 | 300 | 0,41 | 0,10 |
| 5 | 66 | 350 | 0,33 | 0,24 |
| 6 | 104 | 500 | 0,43 | 0,14 |

Из таблицы следует, что среднее остаточное содержание бора составляет $45 \pm 3 \%$ от его исходного содержания в питьевой воде. Общее количество доочищенной воды составило $0,5 \text{ л}^3$. При таком объеме пропущенной воды, как видно из таблицы, насыщение сорбента бора не достигнуто. Вместо ксилита возможно использование его заменителей, которые также могут образовывать с бором ком-

плексные соединения. Это маннит, глюкоза, инвертный сахар. Все перечисленные выше вещества не токсичны или разрешены к использованию Минздравом стран СНГ и Республики Казахстан.

Сорбция бора на АУ совместно с синтетическим борселективным сорбентом АНБ также имела практический интерес. Предварительно было установлено, что смола АНБ, помещенная в аппарат «Родник», сорбирует бор из водопроводной сети г. Актобе в динамических условиях на 40÷50 %, однако поры гранул смолы после нескольких недель с начала эксплуатации забивались осадком гидроксида железа.

Для предотвращения этого явления гидроксид железа предварительно сорбировали на АУ. Из аппарата «Родник» извлекали 1/2 часть угля, и вместо удаленного угля помещали сорбент АНБ в мелкоячеистой капроновой сетке для предотвращения уноса бора из аппарата в процессе его работы. Комплексообразователь (ксилит, маннит и др.) предварительно в раствор не вводится. Испытания проводили в течение года на натуральных водах. Очищенная вода использовалась для приготовления пищи. Вкусовые качества воды значительно улучшились (органолептически). Визуально наблюдаемых изменений со смолой АНБ не обнаружено. Активированный уголь содержал в конце эксперимента аморфный осадок гидроксида железа, легко смываемый водой. Общий объем очищенной воды составил 5 м³, концентрация бора в питьевой воде значительно снизилась. Во всех случаях, в том числе при концентрации бора свыше ПДК (0,5 мг/л), после прохождения воды через аппарат конечное содержание бора было ниже величины ПДК. Концентрация бора снижалась в 2–5 раз.

Интересно отметить, что при кипячении питьевой воды и образовании накипи из солей временной жесткости по известной реакции



с осадками сорбентов кальция и магния соосаждается до 40–50 % бора от его исходного содержания в воде. Степень концентрирования бора в осадке накипи достигает $2 \cdot 10^{-4}$. На этом явлении предложен простой метод самоочистки питьевой воды от микроколичеств бора при ее кипячении [2].

Полученные данные позволяют заключить, что испытанные методы доочистки питьевой воды от бора можно рекомендовать ко внедрению [1–3].

References

- 1 Sarsenov A.M., Kabiyeva A.A. Scientific bases of ecological problem's solution at reprocessing of chromites and barites of West Kazakhstan. — Aktobe, 2012. — 248 p.
- 2 Kalyeva K.D., Saginayev A.T., Sarsenov A.M. Method of cleaning of drinking water from micro quantities of boron acid. Patent of Republic of the Kazakhstan № 24590.
- 3 Sarsenov A.M., Bishimbayev V.K. Extraction of boron compounds using active coals // Poisk. — 1996. — No. 6. — P. 15–21.

А.М.Сәрсенов, А.А.Қабиева, Г.Т.Төремұратова

Ауыз суларды бордан сорбциялық әдіспен тазалау

Мақалада ауыз суды бор қышқылынан сорбциялық әдіспен тазарту нәтижелері келтірілген. Сорбенттер ретінде «Карболит» маркасының белсендендірілген көмірі қолданылған. Ал сорбциялану дәрежесін арттыру үшін комплекстүзуші ретінде қосымша агент — ксилит қолданылған. Сорбция дәрежесіне байланыс уақыты, сорбент пен комплекстүзуші мөлшерлері сияқты факторлардың әсері зерттелген. Оңтайлы шарттар орнатылды. Сонымен қатар белсендендірілген көмір және борселективті сорбент АНБ қатысында «Родник» аппаратында ауыз суды бор қосылыстарынан тазалау бойынша динамикалық тәжірибелер жүргізілді.

A.M.Sarsenov, A.A.Kabiyeva, G.T.Toremuratova

Purification of drinking water from boron by sorption method

This paper presents the results of studies on sorption purification of drinking water from boric acid. Charcoal marked as «Karbolit» was used as a sorbent. Xylitol was used as an additional complexing agent to increase the degree of sorption. The influence of factors such as contact time, amounts of sorbent and complexing agent on the degree of sorption was studied. The optimum conditions were determined. Dynamic tests on drinking water purification from boron compounds (mg/l) in the «Spring» apparatus with activated carbon and boron-selective sorbent ANB were also carried out.

УДК 004:372:854

Г.Т.Кокибасова, С.К.Мухаметжанова, А.Т.Дюсекеева, К.М.Мамраева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: samali_90@mail.ru)

Технология опорных схем на уроках химии

Описана новая образовательная парадигма, которая выдвигает на первый план личность ребенка, а точнее, ее развитие посредством образования. Самыми эффективными из новых педагогических технологий являются разноуровневое обучение, обучение в сотрудничестве, личностно-ориентированные технологии и т.д. К личностно-ориентированным технологиям относится и технология опорных схем. В данной статье дана технология опорных схем по В.Ф.Шаталову. Приведены разработанные схемы по темам: «Кислород» и «Генетическая связь между классами неорганических соединений», которые были апробированы в средней школе № 64 города Караганды. Данные схемы позволили четко и логично систематизировать материал, повысить развитие познавательных способностей и эффективность учебно-воспитательного процесса.

Ключевые слова: образовательная парадигма, разноуровневое обучение, личностно-ориентированные технологии, технология опорных схем.

В современное время продолжается процесс становления новой системы образования, нацеленной на вхождение в мировое образовательное пространство. Вследствие этого процесс сопровождается ревизией и последующим развитием педагогической теории и практики учебно-воспитательного процесса, плюрализмом в выборе методических ориентиров в исследовании современных актуальных проблем обучения и воспитания детей и молодежи. Стремительный рост научно-технического процесса, всевозрастающий объем учебной информации влияют на современный этап развития образования, что характеризуется рядом отличительных особенностей. Именно дети с большим интересом встречают все новинки технологического процесса. Естественно, необходимо использовать высокую познавательную активность школьников для развития их личности. Для осознанного усвоения курса химии принципиальное значение имеет формирование познавательного интереса учащихся. Слабая материально-техническая, учебно-методическая база, необходимость обновления содержания и методов обучения — это актуальные проблемы системы среднего образования [1].

В образовании провозглашен принцип вариативности в выборе методов, форм, технологий обучения, позволяющий учителям, педагогам образовательных учреждений использовать наиболее подходящий, на их взгляд, вариант формирования педагогического процесса по любой модели, включая и авторские. При этом используются возможности современной дидактики в повышении эффективности педагогических структур, научная разработка и практическое обоснование новых идей и технологий. В данных условиях учитель должен уметь ориентироваться в широком спектре современных инновационных технологий образования, а также использовать в практике новые формы, альтернативные или дополнительные к уже имеющимся в государственной системе образования.

Несмотря на успехи в развитии теории и практики педагогических технологий обучения химии, требования к результативности обучения и формированию всесторонне развитой личности создают необходимость дополнительных исследований в разработке личностно-ориентированных направлений технологии обучения, которые необходимо адаптировать к методике преподавания химии. На смену старому содержанию образования идет новое. Традиционная объект-субъектная педагогика Я.А.Каменского, И.Гербарта заменяется иной, обращенной к ребенку как к субъекту учебной дея-

тельности, как к развивающейся личности, которая стремится к самоактуализации, самовыражению и самореализации.

Обучение будет более эффективным при использовании принципов наглядности, многоуровневого обучения и его дифференциации на основе организации самостоятельной работы ученика на уроке и во внеурочное время. Эти принципы могут быть реализованы в разработке технологии опорных схем.

Технология опорных конспектов включает не только опорные схемы. Она может использоваться для изучения нового материала, для контроля в устной, письменной или компьютерной формах, так как опорные конспекты определяются различной методикой использования в разных условиях с разными дидактическими целями. Опорные схемы могут использоваться учащимися в готовом виде или составляться по заданию учителя при наличии примерных ориентиров.

Познавательная деятельность включает непосредственное восприятие изучаемого материала, осмысление и запоминание его, применение знаний на практике. Эти процессы протекают эффективнее при сочетании слухового восприятия объяснения учителя со зрительным восприятием различных средств наглядности, одним из которых является опорный конспект. Как средство обучения опорный конспект отражает опорные знания, способствует достаточно компактно выстроить систему некоторого блока содержания, облегчает понимание его структуры и тем самым способствует усвоению изучаемого материала. Ведь чем больше опор, тем упорядоченнее материал, что значительно облегчает усвоение нового [2].

Опорный конспект представляет собой лист с рисунками, отдельными словами, формулами. В них закодирована определенная информация. Запоминая отдельные символы (рисунки, слова), ученик фактически запоминает и их расшифровку. Иногда это небольшой рассказ, в котором содержится один или несколько абзацев учебника или дополнительной литературы.

Опорный конспект позволяет ученику:

- глубже разобраться в изучаемом материале, вычленить трудности, связанные с отдельным положением конспекта, и с помощью учителя до конца понять данный материал;
- легче запомнить изучаемый материал;
- грамотно, точно изложить материал;
- приводить в систему полученные знания, особенно при повторении.

Опорный конспект помогает учителю:

- наглядно представить весь изучаемый материал ученикам класса;
- сконцентрировать внимание на отдельных, наиболее трудных местах изучаемого материала;
- многократно повторять изучаемый материал;
- быстро, без больших временных и энергетических затрат, проверить, как ученик понял и запомнил изученный материал;
- привлечь к контролю знаний родителей. Даже не зная и не особенно понимая, что учит их ребенок, они, проверив опорный конспект, могут увидеть, готов он к уроку или нет, особенно если ученик им расскажет материал по конспекту [3].

Актуальность изучения технологии опорных схем выражается стремлением педагогов повысить усвояемость предмета, так как традиционная для современных школ организация учебно-воспитательного процесса должна учитывать: во-первых, многопредметность, особенно в средней и старшей школах, где количество изучаемых предметов значительно; во-вторых, ограниченное количество часов на изучение учебных предметов. Технология опорных схем позволяет большой объем информации изложить в сжатой форме, и если урок построен в структурном отношении по системе блоков, то при недостатке времени перенести часть материала на следующий урок.

Нами впервые разработаны опорные схемы тем восьмого класса. Рассмотрим в качестве примера опорные схемы № 1 и 2 по темам «Кислород» и «Генетическая связь между классами неорганических соединений».

Опорная схема № 1. Кислород.

Основное содержание опорной схемы: строение, физические и химические свойства, получение, круговорот кислорода в природе (рис. 1). В центре опорной схемы изображена химическая формула кислорода. Кислород — это простое вещество, молекула которого состоит из двух атомов кислорода. Химическая формула O_2 .

Физические свойства кислорода — бесцветный газ, без вкуса и запаха, вследствие этого его трудно отличить от воздуха. Кислород мало растворим в воде. При нормальных условиях, т.е. при

температуре 0 °С и давлении 1 атм, в 100 объемах воды растворяется всего 3 объема кислорода, поэтому его можно собирать и хранить в газометре с водой. Изучая физические свойства кислорода, ученики обязаны усвоить, что кислород при обычных условиях — газ без цвета, вкуса и запаха.

Химические свойства кислорода. Многие металлы и неметаллы взаимодействуют с кислородом. Процессы, происходящие с участием воздуха, всем знакомы: например, горение происходит с участием кислорода, входящего в состав воздуха. Кислород энергично реагирует со многими простыми и сложными веществами при нагревании. Кислород можно обнаружить с помощью тлеющей лучинки: если ее поместить в кислород, то она разгорится.

Получение. В промышленности кислород в большом количестве получают перегонкой из жидкого воздуха. В лаборатории кислород получают из сложных веществ, содержащих в своем составе кислород в большом количестве и легко разлагающихся при нагревании. К таким веществам относятся: перманганат калия, хлорат калия и др.

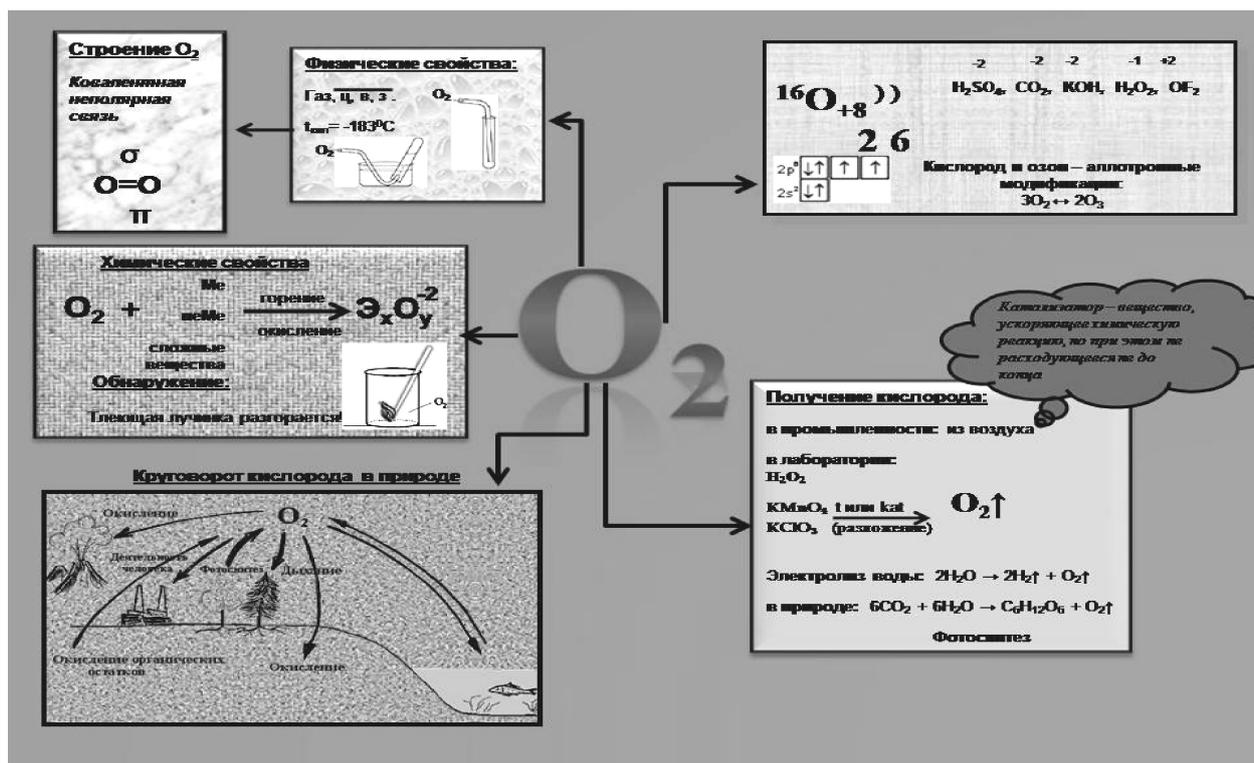


Рисунок 1. Опорная схема по теме «Кислород»

Озон. Химический элемент кислород, кроме молекулы, состоящей из двух атомов, может образовывать еще и молекулу, включающую три атома кислорода — O₃.

Круговорот кислорода в природе. В результате фотосинтеза, происходящего под действием солнечных лучей, зеленые растения в природе выделяют кислород [4].

Опорная схема № 2. Генетическая связь между классами неорганических веществ.

Опорная схема содержит следующие блоки: 1. Оксиды; 2. Основания; 3. Кислоты; 4. Соли; 5. Генетическая связь между классами неорганических веществ (рис. 2).

Все простые и сложные вещества обладают характерными сходными и отличительными свойствами. Можно проследить закономерности превращений одних веществ в другие. Например, если исходное простое вещество — металл, то при окислении он превращается в основной оксид. Основные оксиды соответствуют основаниям, а из оснований получают соли. Если простое вещество — неметалл, то он образует кислотный оксид, ему соответствует кислота, из которой можно получить соль. Таким образом, между классами веществ осуществляется генетическая связь.

Взаимосвязь между отдельными классами веществ, отражающую происхождение одних веществ из других, называют генетической.

Оксиды — это бинарные соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. Они относятся к сложным веществам и делятся на солеобразующие и несолеобразующие.

В свою очередь солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные, амфотерные. Металлы образуют основные оксиды, им соответствуют основания. Неметаллы образуют кислотные оксиды, им соответствуют кислоты. Некоторые элементы нельзя отнести ни к типичным металлам, ни к типичным неметаллам. Такие элементы образуют амфотерные оксиды.

Основания — это сложные вещества, в состав которых входят атомы металлов, соединенные с одной или несколькими гидроксогруппами. Они делятся на растворимые в воде (щелочи), нерастворимые, амфотерные.

Кислоты — сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, и кислотных остатков. По числу атомов водорода кислоты делятся на одно-, двух- и трех-основные. По составу они делятся на кислородсодержащие и бескислородные. В формулах кислородсодержащих кислот вначале стоят атомы водорода, в центре — атомы неметалла и в конце — атомы кислорода. Основу бескислородных кислот составляют бинарные летучие соединения водорода с неметаллами, такие как H_2S , H_2Se . При их растворении в воде образуются кислоты.

| <u>Оксиды E_xO_y</u> | | <u>Основания $Me(OH)_x$</u> | |
|--|----------------------------|---|----------------------|
| Основные - (Me-I,II,III), O.O. | | Растворимые | Нерастворимые |
| $O.O. + H_2O = Me(OH)_x$ (щелочь) | | $Ca(OH)_2, Ba(OH)_2$ | $Cu(OH)_2, Fe(OH)_2$ |
| $O.O. + \text{сильная кислота} = MeKO$ (соль) + H_2O | | | Амфотерные |
| Кислотные - (MeMe, Me>III), K.O. | | | $Zn(OH)_2, H_2ZnO_2$ |
| $K.O. + H_2O = H_xKO$ | | Щелочи | |
| $K.O. + Me(OH)_x = MeKO + H_2O$ | | $Me(OH)_x + KO = MeKO + H_2O$ | |
| $K.O. + O.O. = MeKO$ | | $Me(OH)_x + \text{раст. MeKO} = \text{раст. Na(OH)}_x + H_2O$ | |
| Амфотерные - | | $Me(OH)_x + H_xK.O. = MeKO + H_2O$ | |
| $\text{Амф. O.} + \text{сильная кислота} = MeKO + H_2O$ | | Нерастворимые $Me(OH)_x$ | |
| $\text{Амф. O.} + Me(OH)_x = MeK.O. + H_2O$ | | $Me(OH)_x + H_xKO = MeKO + H_2O$ | |
| | | $Me(OH)_x \rightarrow MeO + H_2O$ | |
| | | Амфотерные | |
| | | $Me(OH)_x + H_xKO = MeKO + H_2O$ | |
| | | $Me(OH)_x + Me(OH)_x = MeKO + H_2O$ | |
| <u>Кислоты $H_xK.O.$</u> | | <u>Соли $MeKO$</u> | |
| Одноосновные: | Бескислородные: | Средние | Кислые |
| HCl, HNO_3, HNO_2 | HCl, H_2S, HBr | $MeKO$ | $MeHKO$ |
| Двухосновные: | Кислородсодержащие: | Na_2SO_4 | Основные |
| H_2S, H_2SO_4, H_2CO_3 | HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 | $NaHCO_3$ | $MeOHKO$ |
| Трехосновные: | | | Двойные |
| H_3PO_4, H_3PO_3 | | | $MeMeKO$ |
| $H_xKO + Me(OH)_x = MeKO + H_2O$ | | $MeKO + Me(OH)_x = \text{новая } MeKO + Me(OH)_x$ | |
| (кроме HNO_3) + O.O. = $MeKO + H_2O$ | | + Me = новая $MeKO$ + новый Me | |
| + Me(от Mg до Pb) = $MeKO + H_2$ | | + H_xKO = новая $MeKO$ + H_2O + газ (CO_2, SO_2) | |
| + Me = новая $MeKO$ + газ | | + $MeKO$ = новая $MeKO$ + нерастворимая $MeKO$ | |
| Генетическая связь между классами неорганических веществ. | | | |
| $Me \rightarrow O.O. \rightarrow Me(OH)_x$ | | \longrightarrow | $MeKO$ (соль) |
| $neMe \rightarrow K.O. \rightarrow H_xK.O.$ | | | |

Рисунок 2. Опорная схема по теме «Генетическая связь между классами неорганических веществ»

Соли — сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и кислотного остатка. Соли можно рассматривать как продукт, который образуется в результате полного или неполного замещения атомов водорода в молекулах кислот на атомы металлов или гидроксогрупп в молекулах оснований кислотными остатками. Соли делятся на средние, кислые, основные.

Средние соли образуются при замещении всех атомов водорода в кислоте на атомы металла.

Кислые соли образуются при неполном замещении атомов водорода на атомы металла. Такие соли могут образовываться из двух- и трехосновных кислот.

Основные соли образуются при неполном замещении гидроксидных групп кислотными остатками в молекулах основания [4].

Разработанные опорные схемы были апробированы и внедрены в учебный процесс на уроках химии в средней школе № 64 г. Караганды, применялись при объяснении нового материала, его закреплении, для самостоятельного повторения изученного материала. Как средство обучения, они позволили четко и логично представить учебный материал, что способствовало осмысленному усвое-

нию понятий, формированию глубоких знаний и их систематизации, управлению познавательной деятельностью учащихся, развитию у них умений самостоятельной работы, самоконтроля. Данные схемы вызвали интерес к изучаемому материалу, значительно возросла активность в классе. По опорным схемам учащиеся готовили и домашнее задание, что позволило им на следующем уроке без труда отвечать на вопросы домашнего задания.

References

- 1 The government program of the development of education of Republic Kazakhstan for 2011–2020 // The decree of the President of Republic of Kazakhstan from the 7th of December 2010.
- 2 *Chernobelskaya G.M.* Chemistry teaching methods at secondary school: textbook for students of institutions of higher education. –Moscow: Vldos, 2000. — P. 133–136.
- 3 *Shatalov V.F., Sheyman V.M., Khayat A.M.* Support summaries on kinetics and dynamics. — Moscow: Prosveshchenie, 1989. — P. 6–7.
- 4 *Nurakhmetov N.N., Sarmanova K.A., Zheksembina K.M.* Chemistry textbook for 8th class of secondary schools. — Almaty: Mektep, 2004. — P. 55.

Г.Т.Көкібасова, С.К.Мұхаметжанова, А.Т.Дүйсекеева, К.М.Мамраева

Химия сабағындағы тірек белгілер технологиясы

Білім беру парадигмасы бірінші орынға баланың тұлға ретінде қалыптасуын, нақтылай келген де, оның дамуын қояды. Жаңа педагогикалық технологиялардың ішінде көздеген мақсатқа жеткізетін осы талапқа сай келетін технологиялар жеткілікті, олар: ынтымақтық, деңгейлеп саралап оқыту және тұлғалық бағдарлы білім беру технологиялары. Тірек сызба белгілерді белгілеу әдісін тұлғалық бағдарлап білім беру технологиясына жатқызуға болады. Мақалада В.Ф.Шаталовтың тірек сызба белгілерін оқыту технологиясы қарастырылған. «Оттек», «Бейорганикалық қосылыстардың генетикалық байланыстары» тақырыптарына құрастырған сызба белгілері келтірілген. Олар Қарағанды қаласы № 64 мектебінде оқыту үрдісінде қолданылып, сабақта тірек сызба белгілерінің мағынасы мен мазмұнын түсінуге үйрететіні дәлелденді. Осылардың нәтижесінде оқушылардың танымдық деңгейі, оқу-тәрбиелік процесінің тиімділігі артты.

G.T.Kokibassova, S.K.Mukhamedzhanova, A.T.Dusekeyeva, K.M.Mamrayeva

The technology of support schemes for the chemistry lessons

The new educational paradigm consists of putting forward child's personality, in particular, his development with the help of education. The teaching in a cooperation and on different levels, the technologies oriented to the personality are considered the most effective among the new educational technologies. The technology of support schemes is the technology oriented to the personality. This article is devoted to the technology of support schemes by V.F.Shatalov. The developed schemes were used for such themes as «Oxygen» and «The genetic relation between the inorganic classes of compounds». They were tested at school 64 of Karaganda city. The given schemes make possible to systematize a school material logically and clearly. They help to increase the development of cognitions and the efficiency of educational process.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

ӘОЖ 541.64

А.Б.Татеева, М.И.Байкенов, А.Ж.Матаева, А.Е.Балтабеков

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

Кавитацияның дизель отыны қасиеттеріне әсерін зерттеу

Жаңа технологияларды жасау және белгілі әдістерді күшейту заманауи бағыттардың бірі — химиялық-технологиялық процестерге физикалық әсерді қолдану. Кавитация көмегімен жасалатын көмірсутекті шикізатты өңдейтін механикалық әсер — өңдеудің ең тиімді әдістердің қатарынан. Дизельді жандырғышты кавитациялық өңдеу жеңіл қайнайтын фракцияларының шығымын арттырады және түзілетін химиялық заттардың сапасын күшейтеді.

Кілтті сөздер: химиялық-технологиялық процестер, кавитация, дизельді отынды кавитациялық өңдеу.

XXI ғасыр мұнайды өңдеу тереңдігімен сипатталады. Энергия көзін мұнайдан және мұнай өнімдерінен алушы шектеу бойынша қолданылатын шараларға қарамастан, қазіргі уақытта көмірсутекті отынның бөлігі энергияны пайдалануда әлемдік деңгейдің үштен бірін құрайды. Республикада мұнай өнімдеріне деген сұраныс жоғары, ал меншікті өндірістер тек 70–80 % ғана қанағаттандыруға қуаты жетеді. Мұнай өнімдеріне деген сұраныс шет мемлекеттерден әкелудің арқасында қанағаттандырылады [1].

Республикада авиациялық бензин, дизель отындары, майлағыш материалдар өндірісі әлі де іске қосылмаған, олар толығымен ТМД елдерден тасымалдау арқылы қамтамасыз етіледі.

Мұнай өнімдерінің ішінде дизельді отын ең қажет өнім болып саналады. Дизельді қозғалтқыштардың беріктілігі мен үнемділігі олардың кең қолданысына себеп болады, сондықтан әлемдік нарықта дизельді отын жылына миллиондаған тонна сұранысын тудырады. Бұл көлемдегі сұраныстар дизельді отынның өндірілетін көлемін тек арттыру ғана емес, сонымен қатар оның өңдеу үрдісінің технологиялық жетілдіруін қажет етеді. Дизельді отынның өндірісі инвестицияның жоғарғы пайдалылығы мен заманауи ғылыми технологияларды қолдану қажеттілігінің тұрақты сұранысымен сипатталады [2].

Қазіргі заманғы өндірістің талаптарын қанағаттандыратын альтернативті технологияның негізгі даму бағыты — өңдеудің физикалық әдістерін қолдану [3]. Кавитация — көмірдің, көмірсутектердің қалдықтарына механикалық әсер ету әдісі [4].

Бұл жұмыстың негізгі мақсаты — дизельді отынның кавитациялық өңдеу арқылы қасиеттерін арттыру.

Тәжірибелік бөлім

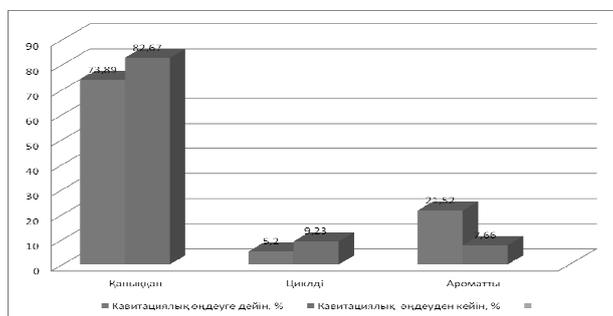
Кавитациялық өңдеуге жазғы мерзімде қолданатын дизель отын жұмсалды. Кавитациялық өңдеуге дейін және кавитациялық өңдеуден кейінгі компоненттік құрамының сараптамасы жоғары тиімді газды хроматографта Agilent Technologies–5975 анықталды. Заттардың идентификациясы NIST–98 масса спектральді мәліметтер негізінде жүргізілді. Алынған нәтижелер төмендегі кестеде берілген.

Кавитациялық өңдеуге дейін және кавитациялық өңдеуден кейінгі дизель отынының 230 °С қайнау температурасындағы фракцияның дербес құрамы

| Идентификацияланған қосылыстар | Кавитациялық өңдеуге дейінгі дизель отыны компоненттерінің мөлшері, % | Кавитациялық өңдеуден кейінгі дизель отыны компоненттерінің мөлшері, % |
|--------------------------------|---|--|
| Нонан | 4,61 | 6,23 |
| Декан | 9,6 | 15,93 |
| Ундекан | 20,73 | 15,52 |
| Додекан | 19,6 | 12,36 |
| Тридекан | – | 7,98 |
| Тетрадекан | – | 2,63 |
| Нонадекан | 12,98 | 2,05 |
| 3-Метилдекан | 2,96 | – |
| 4-Метилдекан | 3,41 | – |
| Бутилциклопентан | 3,9 | – |
| Циклогексилбензол | – | 9,23 |
| Этилбензол | 4,09 | 7,66 |
| 1,3-Диметилбензол | 2,24 | 5,41 |
| 1,2,3-Триметилбензол | 6,53 | – |
| 2,7-Диметилнафталин | 2,74 | – |
| 1,2,3,4-Тетрагидронафталин | 3,58 | – |
| 1,2,3,4-Тетрагидро-5-нафталин | 3,34 | – |

Нәтижелерді талдау

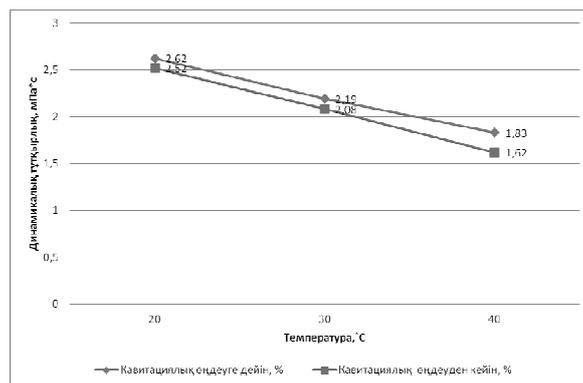
1-суретте кавитациялық өңдеуге дейін және роторлы қондырғыда 1000 Вт қуатымен кавитациялық өңдеуден кейінгі дизельді отынның құрамы берілген. Өңдеу уақыты 30 мин, өңделетін дизельді отынның көлемі 150 мл. Хромато-масс спектроскопия сараптамасын жүргізгеннен кейін келесі тұжырымдар жасалды. Дизель отынын кавитациялық өңдеуден кейін төменгі молекулалық қаныққан көмірсутектердің мөлшері 8,78 % жоғарлады. Бұл құбылыс кавитациялық өңдеу кезіндегі көмірсутектердің деструкциясымен түсіндіріледі. Ал ароматтық қосылыстардың мөлшері 13,86 % кеміп, циклді қосылыстардың мөлшері 4,03 % артады (1-сур.). Жоғарыда айтылған мәліметтерден дизель отынына кавитациялық әсер ету нәтижесінде гидрлеу реакциялары да орын алады деп болжамдауға болады. Кестеде берілген меншікті химиялық құрам шикізатта атомарлы сутекке дейін дегидрленетін ароматты көмірсутектердің гидротуындысы ретінде болатыны анықталды. Түзілген туынды көмірсутекті жандырғыштың біріншілік деструкциясында түзілетін радикалды заттарды тұрақтандырады.



1-сур. Кавитациялық өңдеуге дейін және кавитациялық өңдеуден кейінгі дизель отынның топтық құрамы

Кавитациялық өңдеуге дейінгі дизель отынының тығыздығы 831,2 кг/м³ болса, кавитациялық өңдеуден кейінгі дизель отынының тығыздығы 828,4 кг/м³ дейін азайды.

Кавитациялық өңдеуге дейін және кавитациялық өңдеуден кейінгі дизель отынының A&D Company sv10 вибровизкометрінде өлшенген динамикалық тұтқырлығының шамалары 2-суретте берілген.



2-сур. Кавитациялық өңдеуге дейін және кавитациялық өңдеуден кейінгі дизель отынының динамикалық тұтқырлығы

Жоғарыда келтірілген мәліметтер бойынша, кавитациялық өңдеу дизель отынының реологиялық қасиеттеріне әсер етеді. Кавитациялық өңдеу дизель отынының динамикалық тұтқырлығы мен тығыздығын азайтады, эксплуатациялық қасиеттерін жақсартады.

Қорытынды

Зерттелген жұмыстың нәтижелері бойынша, кавитациялық өңдеу жеңіл қайнайтын фракциялардың шығымын арттырады және алынатын химиялық заттардың сапасын жақсартады. Ұсынылып отырған дизельді отынның тиімді және экономикалық өңдеу барысы Қазақстан Республикасының мұнай мен мұнай өнімдерінің даму саласына өз үлесін тигізеді. Сол себептен жүргізілген зерттеу жұмысы өзекті және тәжірибелік жағынан маңызды болып табылады.

References

- 1 Kulazhanov K.S., Almabekov O.A., Nurali A.M. Development of oil processing. — Moscow: Print-S, 2011. — P. 7–9.
- 2 Nemchin A.F. Influence of cavitation on hydrocarbon fuel // Industrial engineering. — 2002. — No. 6. — P. 60–63.
- 3 Nesterenko A.I., Berlizov U.S. About using phenomenon of cavitation for hydrocarbon cracking // Chemistry and technology of fuel and oil. — 2007. — No. 6. — P. 41, 42.
- 4 Promtov M.A. Prospects of Cavitation Technologies Application for Intensification of Chemical Technological Processes // Transactions TSTU. — 2008. — Vol. 14. — No. 4. — P. 862–864.

А.Б.Татеева, М.И.Байкенов, А.Ж.Матаева, А.Е.Балтабеков

Изучение влияния кавитации на свойства дизельного топлива

К перспективным направлениям в создании нетрадиционных технологий и интенсификации существующих методов относится использование различных физических методов воздействия на химико-технологические процессы. Известно, что механическое воздействие, создаваемое с помощью кавитации, является одним из результативных способов переработки углеводородного сырья. Кавитационная переработка дизельного топлива позволяет увеличить выход легко кипящих фракций и повысить качество получаемых химических веществ.

A.B.Tateyeva, M.I.Baikenov, A.Zh.Matayeva, A.Ye.Baltabekov

Studies about effect of cavitation on the properties of diesel fuel

Promising directions in the creation of innovative technologies and the intensification of the existing methods include the use of different physical methods to influence the chemical-technological processes. It is known that the mechanical effect produced by means of cavitation is one of the efficient ways of processing of hydrocarbon raw materials. Cavitation processing of diesel fuel can easily increase the yield of boiling fractions and improve the quality of the chemicals.

М.И.Байкенов, А.Б.Татеева, А.Ж.Матаева, А.Е.Балтабеков

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

Химические превращения углеводов в кавитационной области в присутствии катализаторов

Исследованы химические превращения углеводов в кавитационной области в присутствии катализаторов железа и кобальта с дополнительным введением доноров водорода и даны оценки химизма процесса. Каталитико-кавитационная переработка углеводов повышает эффективность проведения деструкции и создает хорошие условия для получения низкомолекулярных насыщенных, ароматических углеводов.

Ключевые слова: кавитационная область, катализаторы, превращение углеводов, доноры водорода, деструкция.

Одним из эффективных методов интенсификации химико-технологических процессов в жидкостях является кавитационное воздействие на обрабатываемую среду. В процессе кавитационной обработки нефти и нефтепродуктов энергия, выделяющаяся при схлопывании кавитационных пузырьков, используется для разрыва химических связей между атомами больших молекул углеводородных соединений [1].

При кавитационной обработке углеводородного сырья происходит деструкция молекул, в результате в системе накапливаются «активированные» частицы: радикалы, ионы, ионно-радикальные образования [1, 2].

Влиянием прямого воздействия кавитации на химические превращения является крекинг гексадекана ($C_{16}H_{34}$). При этом газообразными продуктами реакции были H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 . В [2] ультразвуковой кавитации с частотой ультразвука 20 кГц подвергали *n*-декан ($C_{10}H_{22}$). Было обнаружено, что под воздействием кавитации протекает крекинг *n*-декана, а в продуктах реакции были зафиксированы водород и более легкие алканы и алкены от C_1 до C_9 [2, 3].

Задачей настоящей работы было исследование химических превращений, в частности, деструкции углеводородных соединений в области кавитации в присутствии водорастворимых солей железа и кобальта, с дополнительной подачей доноров водорода, а также оценка эффективности химизма углеводородных превращений.

Для изучения превращений органических соединений при их кавитационной обработке объектом исследования было выбрано дизельное топливо, так как оно содержит значительное число разнообразных углеводов и гетероуглеводородных соединений. Дизельное топливо — это сложная смесь парафиновых (10...40%), нафтеновых (20...60%) и ароматических углеводов. Предполагалось, что перечисленные выше соединения могут проявлять различную реакционную способность в процессе кавитационного крекинга, позволяя тем самым дать строгую научную основу для обсуждения процесса кавитационного крекинга сложных смесей органических соединений.

Экспериментальная часть

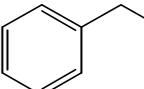
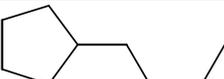
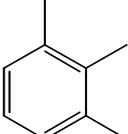
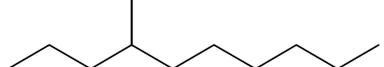
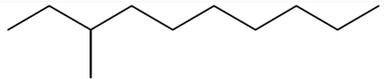
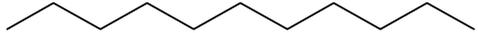
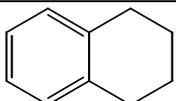
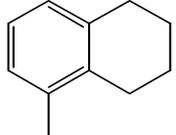
В качестве катализаторов были использованы х.ч. кристаллогидраты $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 9H_2O$. Объект изучения — дизельное топливо. Физико-химическая характеристика фракции до 230 °С представлена в таблице.

ХМС-анализ исходного сырья проводили на приборе 5975 фирмы Аджилент (США), идентификацию веществ — по масс-спектральной базе данных NIST 98.

Для проведения каталитической кавитационной переработки дизельного топлива использовали роторный кавитатор, который позволяет проводить кавитационную переработку мощностью 1000 Вт.

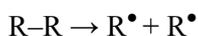
В процессе экспериментов исследовалось воздействие кавитационной обработки на смесь, состоящей из водного раствора соли железа и кобальта с дизельным топливом.

Физико-химическая характеристика фракции до 230 °С

| Время выхода | Площадь, % | Химическое соединение | Структура | Температура кипения, °С |
|--------------|------------|------------------------------------|--|-------------------------|
| 4,535 | 2,09 | Этилбензол |  | 136 |
| 5,075 | 6,23 | Нонан |  | 151 |
| 5,983 | 2,93 | Бутилциклопентан |  | 156,1 |
| 7,918 | 15,93 | Декан |  | 174,1 |
| 8,274 | 3,53 | 1,2,3-Триметилбензол |  | 176,084 |
| 8,494 | 3,41 | 4-Метилдекан |  | 187,4 |
| 10,286 | 3,9 | 3-Метилдекан |  | 189,1 |
| 11,735 | 20,73 | Ундекан |  | 196 |
| 14,904 | 3,58 | 1,2,3,4-Тetraгидро-нафталин |  | 207,4 |
| 16,014 | 19,6 | Додекан |  | 216,2 |
| 19,658 | 2,34 | 1,2,3,4-Тetraгидро-5-метилнафталин |  | 232 |

Обсуждение результатов

Лимитирующей стадией реакции термолитза насыщенных углеводородов является разрыв связи С–С или С–Н с образованием свободных радикалов:



При достаточной глубине этого превращения (до 0,1–1 %) реакция в целом может ускоряться, протекая по цепному механизму. Причем вероятность распада длинных углеводородных цепей существенно выше (~2–5 раз), чем коротких, что гарантирует преимущественный распад тяжелых фракций нефти и газоконденсата.

Из полученных на рисунке 1 данных установлено, что выход алканов с 82,78 % в исходном дизтопливе увеличивается до 83,36 % в обработанном с катализатором кобальта и до 83,27 % с катализатором железа. Ароматические соединения снижаются от 14,28 % до 12,27 % для проб, обработанных катализатором железа, и до 11,98 % для проб, обработанных с кобальтом.

Данные, представленные на рисунке 2, свидетельствуют, что выход алканов C₉–C₁₅ увеличивается в пробе, обработанной катализаторами (кобальт, железо), что объясняется деструкцией углеводородных соединений. При деструкции дизельного топлива атомарный водород стабилизирует продукты радикального характера. Высокое содержание водорода увеличивает выход низкомолекулярных соединений. Это позволило предположить, что в присутствии доноров водорода кавитационная обработка способствует возрастанию доли легкой фракции.

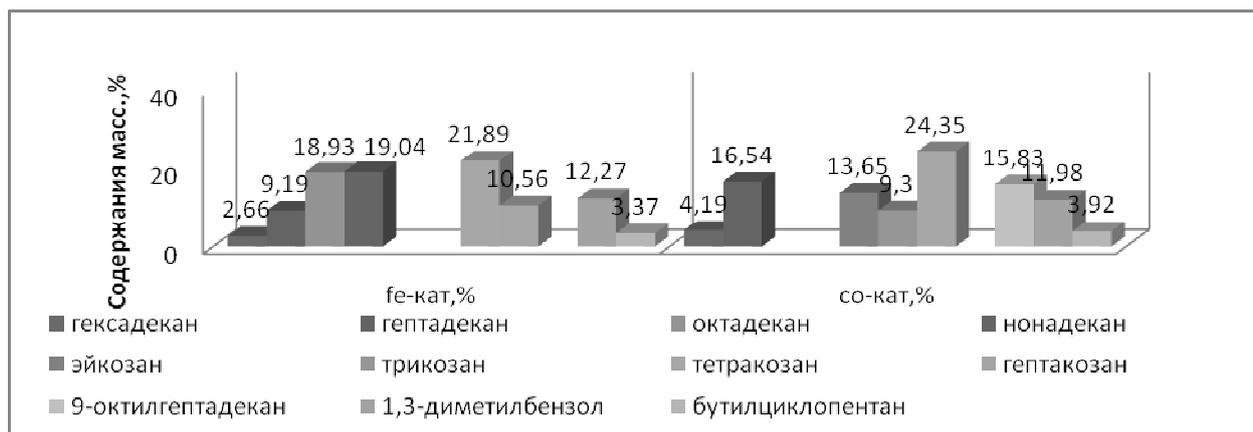


Рисунок 1. Кавитационная обработка дизельного топлива в присутствии водорастворимых солей железа и кобальта

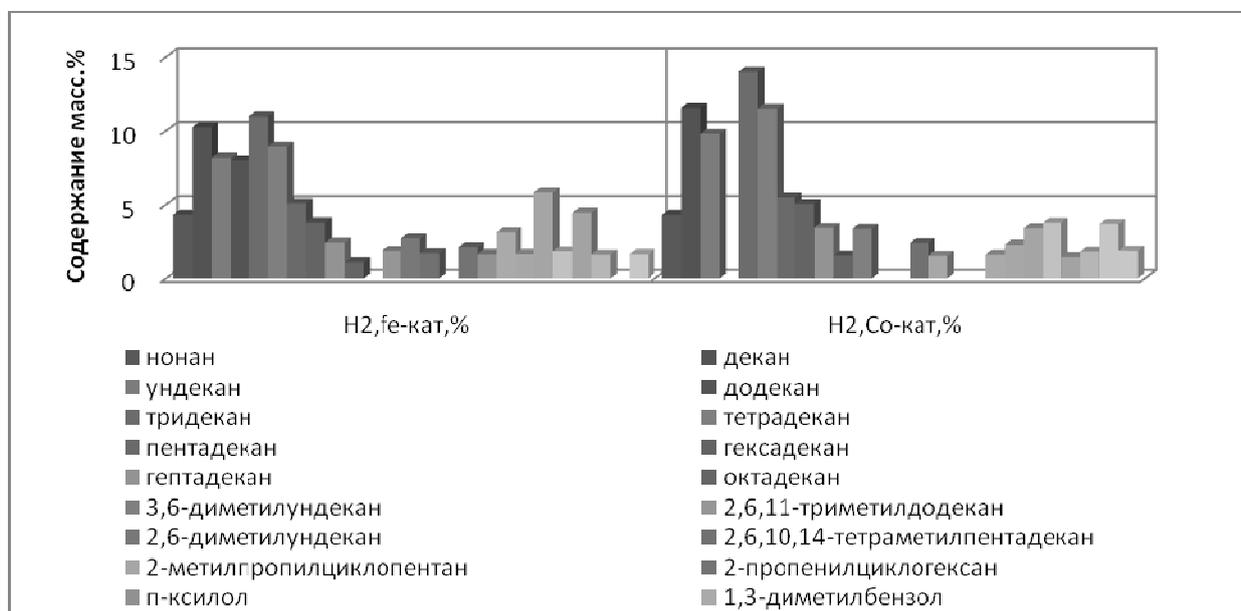


Рисунок 2. Кавитационная обработка дизельного топлива в присутствии водорастворимых солей железа и кобальта при подаче доноров водорода

В целом процесс приводит к образованию ряда продуктов деструкции углеводородов — низкомолекулярным предельным и ароматическим соединениям. Кавитация, при наличии катализаторов и с подачей водорода, может позволить вести процесс деструкции с достаточной эффективностью.

References

- 1 *Promtov M.A.* Cavitation technologies for quality improvement of hydrocarbon fuels // *Chemical and petroleum engineering*. — 2008. — No. 1, 2. — P. 44.
- 2 *Yakovlev V.A., Zavarukhin S.G., Kuzavov V.T.* The study of chemical transformations of organic compounds by cavitation effects // *Chemical physics*. — 2010. — No. 3. — P. 43–51.
- 3 *Besov A.S., Koltunov K.U. et al.* Degradation of hydrocarbons in the presence of cavitation electric field during activation with aqua solution of electrolytes // *Letters to PZHPH*. — 2003. — No. 5. — P. 71–76.

М.И.Байкенов, А.Б.Татеева, А.Ж.Матаева, А.Е.Балтабеков

**Катализаторлар қатысында кавитациялық аймақтағы
көмірсутектердің химиялық айналымдары**

Кавитациялық аймақта суда еритін темір мен кобальт катализаторларының қатысында және қосымша сутек донорын енгізу жағдайында көмірсутектердің химиялық айналымдары зерттелген және олардың химизмі бағаланған. Каталитикалық-кавитациялық өңдеу көмірсутектердің деструкция үрдісін жоғарғы тиімділікпен жүргізуге және төмен молекулярлы қаныққан, ароматты қосылыстардың түзілуіне қолайлы жағдай тудырады.

M.I.Baikenov, A.B.Tateyeva, A.Zh.Matayeva, A.Ye.Baltabekov

**Hydrocarbons chemical transformations in the cavitation zone
at the presence of catalysts**

Chemical transformations including destruction of hydrocarbons in the presence of water-soluble salts of iron and cobalt with the addition of hydrogen donors were studied and estimated. In general, the process leads to destruction products such as low molecular weight aromatic compounds. Cavitation in the presence of water-soluble salts of iron and cobalt and their combination with hydrogen can lead to the destruction process with high efficiency.

Н.А.Колпакова, Э.В.Горчаков, А.Я.Пшеничкин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: nak@tpu.ru)

Оценка платиноносности руд черносланцевых толщ

В складчатых структурах многих регионов России и зарубежья в настоящее время выявлены и изучены крупные месторождения золота в черносланцевых толщах. Платиноносность этих месторождений изучена довольно слабо, потому что для пород, содержащих органическое вещество (углистые сланцы) или обильные галогены и мышьяк, нет проверенных аналитических методик. Объектами анализа были углеродисто-мышьяковистые и висмут-теллуридные месторождения Сибири, Дальнего Востока. Методом инверсионной вольтамперометрии было определено содержание золота, палладия, платины и осмия в этом типе минерального сырья.

Ключевые слова: складчатые структуры, крупные месторождения золота в черносланцевых толщах, платиноносность, углеродисто-мышьяковистые и висмут-теллуридные месторождения Сибири, Дальнего Востока, инверсионная вольтамперометрия.

В складчатых структурах многих регионов России и зарубежья в настоящее время выявлены и изучены крупные месторождения золота в черносланцевых толщах с повышенным содержанием элементов платиновой группы: до 0,9–8,0 г/т Pd, 0,5–3,0 г/т Ir и 0,12–2,5 г/т Pt. К ним относятся Сухоложское, Майское, Ветренское, Наталкинское золоторудные месторождения (Россия), а также месторождения Бакырчикское, Баладжальское, Боко-Васильевское Западной Калбы (Восточный Казахстан), Кумторское золоторудное месторождение в Киргизии; Мурунтауское в Узбекистане. Эти месторождения состоят, в основном, из сульфидно-золото-кварцевых минералов с повышенным содержанием углерода (1–1,5 % $C_{орг.}$) и значительным содержанием серебра и мышьяка [1–7]. Платиноносность этих месторождений изучена довольно слабо.

Поиски и промышленная оценка таких комплексных золото-платиноидных месторождений и проявлений в черносланцевых толщах в настоящее время затруднены из-за отсутствия надежных и экспрессных методик анализа на металлы платиновой группы (МПГ) и золото.

Наличие в рудах углеродистого вещества, активно сорбирующего благородные металлы из растворов на стадии подготовки проб, требует разработки специальных приемов, гарантирующих полное окисление углистого вещества до CO_2 и H_2O . Обработка руд такого типа обычным методом пробирной плавки приводит к частичной или полной потере платиновых металлов уже на стадии вскрытия [2]. Это приводит к тому, что методики, хорошо зарекомендовавшие себя при анализе медно-никелевых сульфидных руд норильской группы месторождений, оказались не пригодны для анализа на МПГ для руд черносланцевых толщ.

Перспективным методом определения микро- и макроколичеств платиновых металлов в минеральных рудах и рудных концентратах является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), разработанный в Инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» Томского политехнического университета [5, 6]. Этот метод благодаря своей высокой чувствительности, а также дешевизне аппаратуры в последние годы нашел применение в практике научно-исследовательских и поисково-оценочных работ при выявлении платиноносности различных типов месторождений.

Целью данной работы является отработка методики определения элементов платиновой группы и золота методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудных и других типах месторождений, локализованных в черносланцевых толщах. Объектами анализа были углеродисто-мышьяковистые и висмут-теллуридные месторождения Сибири, Дальнего Востока, Западной Калбы и других регионов.

Экспериментальная часть

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ТА-4 (изготовитель НПП «Томь-Аналит», г. Томск) с двухэлектродной ячейкой. Рабочий электрод (импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод) изготовлен по методике [3]. Электродом сравнения служил насыщенный хлор-серебряный электрод. Очистку рабочего электрода проводили анодной поляризацией в течение 60 с при потенциале 1,2 В. Электролизером служили кварцевые стаканчики объемом 20 см³. В качестве фона использовали раствор 1 М HCl. Основные растворы, используемые для исследований электрохимического поведения платиновых металлов и золота в растворе, готовили разбавлением хлоридных

растворов стандартных образцов этих металлов 1 М НСl. Ультрафиолетовое облучение растворов проводилось в облучателе «УФО-9» с экспериментальной ртутной лампой низкого давления ($\lambda = 185\text{--}254$ нм, мощность 20 Вт). При разложении анализируемых руд применялся микроволновый автоклав марки «START D» (фирма «Milestone»).

Для контроля правильности результатов анализа использовались стандартные образцы сульфидных медно-никелевых руд (ВП-2) ГСО 927–76 и (ВТ-1) ГСО 929–76, никелевого концентрата (КН-1) ГСО 1702–79.

Результаты и их обсуждение

Аналитические методики инверсионно-вольтамперометрического определения платиновых металлов и золота, использованные в работе, отличаются от других методов анализа высокой чувствительностью и позволяют определять все металлы платиновой группы и золото в широком интервале определяемых содержаний ($10^{-3}\text{--}10^{-7}$ масс. %) [4–6].

Метод ИВ позволяет устранить мешающее влияние многих, присутствующих в пробе, «неблагородных» компонентов путем выбора такого потенциала электроосаждения платиноидов и золота, при котором электроконцентрирование «неблагородных» компонентов не происходит. Поэтому общий солевой фон системы и присутствие таких элементов, как натрий, калий, хром, свинец, марганец и многих других не мешает определению платиноидов и золота (в отличие от других методов анализа). Однако такие элементы, как медь, железо, селен, теллур, серебро, которые окисляются при положительных потенциалах, могут мешать ИВ-определению платиноидов и золота. Наблюдается и взаимное влияние благородных элементов друг на друга. Поэтому определение золота и платиновых металлов методом ИВ требует создания схем анализа, предусматривающих как отделение «неблагородных» компонентов пробы, так и выделение отдельных элементов платинового ряда и золота.

Для выделения палладия (II) из растворов, после перевередения анализируемой пробы руды в раствор, использовалась экстракция диметилглиоксиматного комплекса палладия (II) хлороформом; для выделения золота (III) — экстракция хлоридного комплекса золота (III) диэтиловым эфиром. Определение платины (IV) проводилось после осаждения матрицы пробы методом броматного гидролиза. Осмий выделялся из анализируемой пробы путем дистилляции тетраоксида осмия в растворы H_2SO_4 .

В таблице 1 приведены основные характеристики методик определения некоторых платиновых металлов и золота в рудах из месторождений в углеродистых сланцах методом ИВ.

Нами установлено, что при определении палладия в золоторудном сырье, где содержание золота более чем в сто раз превышает содержание палладия, при экстракционном выделении палладия (II) происходит соэкстракция некоторого количества золота (III). При электроконцентрировании ионов золота (III) и палладия (II) на поверхности графитового электрода образуется бинарный сплав [8]. Электроокисление компонентов сплава происходит практически при одном потенциале, при этом на вольтамперных кривых наблюдается два налагающихся друг на друга пика электроокисления компонентов бинарного сплава палладия и золота. Попытка оценить содержание компонентов сплава методом ИВ, без разделения налагающихся пиков, приводит к получению заниженных или завышенных результатов. Нами предложено два способа разделения налагающихся пиков: химическое восстановление золота (III) под действием УФО и с помощью специальной компьютерной программы, встроенной в анализатор [5].

Т а б л и ц а 1

Оптимальные условия и пределы обнаружения ($C_{\text{по}}$) Pt, Pd, Os, Au методом ИВ

| Определяемый элемент | Электрод* | Фон, потенциал электроосаждения элемента, E_3 , В | Способ выделения иона металла | $C_{\text{по}} \cdot 10^9$, моль/л |
|----------------------|-----------|--|--|-------------------------------------|
| Pt | РГЭ | 1М НСl, –0,8 | Гидролитическое осаждение матрицы | 0,12 |
| | РьГЭ | 1М НСl, –0,8 | | 16,0 |
| Pd | ГЭ | 1М НСl, –0,6 | Экстракция диметилглиоксиматного комплекса хлороформом | 2,0 |
| Os | ГЭ | 0,01М НСООН | Дистилляция OsO_4 в раствор H_2SO_4 | 20,0 |
| | ГЭ | 0,1М H_2SO_4 + 0,005 М H_2O_2 , –0,2 | | 0,47 |
| Au | ГЭ | 0,5 М НСl, –0,6 | Экстракция диэтиловым эфиром | 2,8 |

Примечание. *РГЭ — ртутно-графитовый электрод; РьГЭ — свинцово-графитовый электрод; ГЭ — графитовый электрод.

В таблице 2 приведено сравнение результатов анализа определения палладия методом ИВ в золоторудном сырье с использованием двух предложенных способов разделения налагающихся пиков.

Т а б л и ц а 2

**Результаты определения содержания палладия (II)
в стандартных образцах (СО) медно-никелевых руд (n = 15, P = 0,95)**

| СО | Содержание палладия, г/т | | | |
|------|--------------------------|------------------------|-------------|----------------|
| | в стандартном образце | после разделения пиков | после УФО | без разделения |
| ВП-2 | 6,63 ± 0,45 | 6,55 ± 0,39 | 6,80 ± 0,61 | 3,25 ± 0,35 |
| ВТ-1 | 6,40 ± 0,45 | 6,22 ± 0,46 | 6,62 ± 0,53 | 4,14 ± 0,32 |
| КН-1 | 30,0 ± 2,2 | 28,8 ± 1,8 | 33,3 ± 3,7 | 24,6 ± 8,8 |

В дальнейшем устранение мешающего влияния золота на анодный пик палладия проводилось путем облучения анализируемого раствора УФ в течение 10 мин перед электроосаждением палладия. Из литературных данных известно [2], что наибольшие потери платиновых металлов при анализе руд из черносланцевых толщ наблюдаются при вскрытии образцов, что связано с летучестью углеродистых соединений платиновых металлов при высоких температурах. Поэтому при вскрытии углеродосодержащих руд предварительный обжиг руды проводился при температурах не более 500 °С. Дальнейшее растворение пробы проводилось в среде царской водки на плитке или при использовании автоклавов.

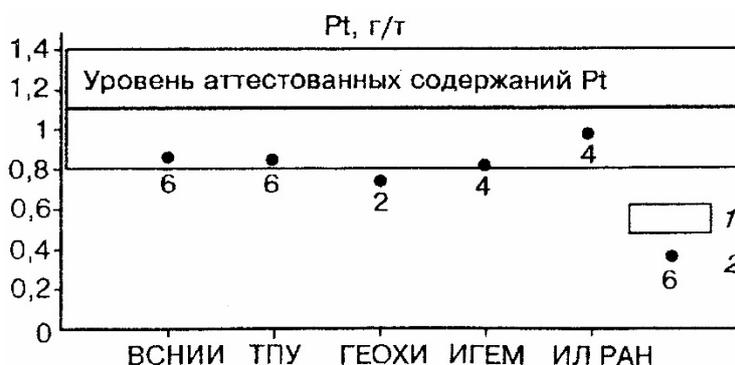
Результаты сравнительных определений золота и платиновых металлов при различном способе вскрытия стандартных образцов (СЧС-1) и руды Сухого Лога (СЛГ-1) приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

**Результаты сравнительных определений золота и платиновых металлов
при различном способе вскрытия***

| СО/Метод вскрытия | Найдено благородных металлов, г/т | | | |
|---|-----------------------------------|--------------|-------------|--------------|
| | Au | Pd | Pt | Os |
| Обжиг при T = 500 °С, разложение в царской водке (n = 5) | | | | |
| СЧС-1 | 0,1 ± 0,05 | 0,04 ± 0,008 | 0,9 ± 0,08 | 0,03 ± 0,008 |
| СЛГ-1 | 2,0 ± 0,1 | 0,50 ± 0,08 | 0,20 ± 0,04 | 0,01 ± 0,008 |
| Обжиг при T = 500 °С, разложение в микроволновой печи (n = 5) | | | | |
| СЧС-1 | 0,12 ± 0,05 | 0,05 ± 0,005 | 1,2 ± 0,08 | 0,03 ± 0,008 |
| СЛГ-1 | 2,2 ± 0,1 | 0,55 ± 0,04 | 0,22 ± 0,04 | 0,01 ± 0,008 |

Примечание. *Содержания золота и металлов платиновой группы в паспорте на СО СЧС-1 и СЛГ-1 не приведены.



1 – поле допустимых отклонений содержаний платины; 2 – среднее содержание; цифра — количество параллельных определений

Рисунок. Результаты определения платины в контрольной пробе КЧС-50, выполненные в различных лабораториях России

Приведенные в таблице 3 результаты сравнительного анализа показывают, что принципиально не важно, как растворялась проба — на электроплите или в микроволновой печи. Расхождения в результатах определений платиноидов и золота незначимы. Правильность проводимых определений платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии проверялась нами путем участия в сопоставительных анализах стандартного образца КЧС-50, который анализировался в различных лабораториях и различными методами (см. рис.).

По разработанным нами методикам было определено содержание золота, палладия, платины и осмия в ряде золоторудных месторождений черносланцевых толщ методом ИВ (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

**Результаты определения методом ИВ содержаний платиноидов и золота
в золоторудных месторождениях черносланцевых толщ**

| Месторождение, тип руды | Содержание, г/т | | | |
|--|-----------------|---------|---------|----------|
| | Pd | Au | Pt | Os |
| Нежданинское, жильные вкрапленные кварц-сульфидные руды в березитах | 0,003–0,16 | 0,2–19 | 0,3–16 | 0,04–0,2 |
| Олимпиадинское, вкрапленные сульфидные руды в березитах-аргиллизитах | 4,6 | 10,8 | 0,2–3,6 | 0,08 |
| Сухой Лог, вкрапленные золото-сульфидные руды в лиственитах | до 0,3 | 2,7 | 1,2–1,7 | 0,4 |
| Зун-Холба, жильные кварц-сульфидные руды в березитах | до 0,3 | 9–12 | 0,2–3,8 | 0,06 |
| Ирокиндинское, жильные кварц-сульфидные руды в березитах | 0,03 | 1,2–5,3 | 0,1–2,8 | – |

Выводы

В результате исследований методом инверсионной вольтамперометрии выявлена повышенная платиноносность руд, вплоть до промышленно-значимых содержаний (при средних значениях по рудным горизонтам от 0,5 до 3,1 г/т и максимальных в единичных пробах до 10 г/т), в ряде золоторудных месторождений, локализованных в черносланцевых толщах.

References

- 1 *Yermolayev I.P., Sozinov N.A., Flitsian E.S.* New substantial ores types of the high-minded and rate metals at the carbon slates. — Moscow: Nauka, 1992. — 188 p.
- 2 *Varshal G.M., Velukhanova T.K. et al.* Sorption on Humic Acids as a Basis for the Mechanism of Primary Accumulation of Gold and Platinum Group Elements in Black Shales // *Lithology and Mineral Resources*. — 2000. — Vol. 35. — No. 6. — P. 538–545.
- 3 *Braynina Kh.Z., Neyman E.Ya.* Solid-phase reactions in electroanalytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1982. — 298 p.
- 4 *Kolpakova N.A., Shifris B.S. et al.* Determination of the gold and platinum group metals by stripping voltammetry method // *Journal of Analytical Chemistry*. — 1991. — Vol. 10. — P. 1910–1913.
- 5 *Kolpakova N.A., Gorchakov E.V., Karachakov D.M.* Determination of palladium by stripping voltammetry in raw gold ores // *Journal of Analytical Chemistry*. — 2009. — Vol. 1. — P. 52–56.
- 6 *Kolpakova N.A., Smyshlyeva E.A.* Stripping voltammetric determination of the platinum in the gold-ores raw material with the preliminary photochemical gold ion restoration // *Geology and prospecting*. — 2003. — Vol. 4. — P. 50–52.
- 7 *Korobeynikov A.F.* Unconventional complex gold-platinoid fields of the folded structures. — Novosibirsk: NIC OIGGM SO RAN, 1999. — 237 p.
- 8 *Sechina A.A., Kolpakova N.A.* The Oxidants Effect Investigation on the Electrochemical Behaviour of Osmium Tetroxide // *International Congress on Analytical Sciences*. — 2000. — Vol. 3. — P. 269–270.

Н.А.Колпакова, Э.В.Горчаков, А.Я.Пшеничкин

Кендердің қара тақтастар қалыңдықтың платиналылығын бағалау

Ресейдің және шетелдің көптеген кендер мен тау жыныстарында алтынның ірі кендері дәл қазір айқындалып талқыланған. Бұл кендер бар жерлерінің платиналығы нашар талқыланған, өйткені құрамында органикалық зат (көмірлі тақтастар) немесе ағыл-тегіл галогендер және мышьяк болатын жыныстар үшін сыннан өткен аналитикалық әдістемелер жоқ. Талдаудың объектілері ретінде Сібір және Қиыр Шығыстың жыныстарында туған көміртекті-мышьяк және висмут-теллурид кендері болды. Инверсионды вольтамперометрия әдісімен платина металдарын анықтау әдістемесі жасалған, сондай-ақ алтын, палладий, платина және осмидың құрамы минерал шикізаттың бұл түрінде анықтау өткізілген.

N.A.Kolpakova, E.V.Gorchakov, A.Ya.Pshenichkin

The estimation of platinum-bearing black-shale strata ores

At the present time the major gold deposits in the black shale strata are identified and explored in the folded structures of many regions of Russia and abroad. Platinum-bearing black-shale strata of these fields is studied quite poorly, because there are no validated analytical methods for the rock containing organic matter (carbonaceous shale), or heavy halogens and arsenic. The objects of analysis were carbon-arsenic and bismuth-telluride deposits of Siberia and the Far East. The content of gold, palladium, platinum and osmium in this type of mineral raw material was determined by stripping voltammetry.

Д.В.Мартемьянов, Е.И.Короткова, А.И.Галанов

ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия;
ОАО "Научно-производственная фирма «ФиБрА»", Томск, Россия (E-mail: eikor@mail.ru)

Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений

Проведена работа по созданию и разработке наносорбционных фильтровальных материалов серии FilLis, эффективно очищающих водные среды от микробиологических загрязнений. В статье описана существующая проблема микробиологической загрязнённости водных сред. В процессе создания материала удалось закрепить наночастицы бемита и гетита на поверхности носителей сорбентов. Приведены данные по механизмам сорбции микробиологических загрязнений из водных сред, материалами FilLis. В таблицах показаны результаты полной очистки водных растворов материалами FilLis от культуры Escherichia Coli и смеси из пяти различных культур.

Ключевые слова: наносорбционных фильтровальные материалы серии FilLis, микробиологическая загрязнённость водных сред, наночастицы бемита и гетита.

Введение

По оценкам специалистов, ежегодно от болезней, связанных с некачественной водой, погибает не менее 1,8 миллиона детей в возрасте до пяти лет. Половина жителей Земли сегодня живёт в городах, большинство из которых не имеет ресурсов и инфраструктуры, необходимых для эффективной обработки и очистки сточных вод. Каждый день со сточными водами в реки и моря попадают два миллиона тонн промышленных, сельскохозяйственных и других отходов.

Прямую угрозу здоровью человека представляет бактериологическая загрязненность, которая определяется общим числом бактерий и микробов, находящихся в воде. При этом следует помнить, что даже сравнительно безопасные бактерии в процессе своей жизнедеятельности выделяют органические вещества, которые не только влияют на органолептические показатели воды, но и, вступая в химические реакции (например, с хлором), способны создавать ядовитые и канцерогенные соединения [1].

Известны различные способы очистки воды от бактериологических загрязнений, такие как ультрафиолетовая стерилизация, озонирование, различная реагентная обработка, мембранная фильтрация и использование сорбционных, фильтровальных материалов. Но ультрафиолетовая стерилизация воды плоха тем, что диапазон действия данного метода невелик, что ведёт к техническому усложнению процесса очистки. Кроме того, при ультрафиолетовой обработке воды погибают микроорганизмы, и их мёртвые тельца выделяют в воду токсины. Реагентная обработка плоха тем, что привносит в воду разные химические загрязнения. При использовании мембранной фильтрации требуется много воды на промывку самой мембраны.

Из сорбционных фильтровальных материалов известен продукт Nanosegam (фильтровальный материал на основе стекловолокна с бемитом) компании «ARGONIDE CORPORATION» (США) [2]. Также известен фильтровальный материал АкваВаллис компании «Аквелит» (Россия) [3]. Данные материалы относятся к наносорбционным, фильтровальным материалам нового поколения и способны очищать водные среды от микробиологических загрязнений (бактерий, вирусов, паразитов, простейших и др.). Представленные материалы отличаются друг от друга по виду, способу применения и несколько различны по степени очистки воды и иным свойствам. На сегодняшний день производители нанофильтров нового поколения стремятся к тому, чтобы создать наиболее совершенные материалы, способные очищать воду с большей эффективностью и при этом иметь лучшие показатели по другим критериям, таким как: скорость пропускания среды, очистка при широком диапазоне рН, возможность использования в различных системах фильтрации и т.д.

В связи с этим наибольший интерес представляют наносорбционные, фильтровальные материалы нового поколения серии FilLis, разработанные ОАО "НПФ «ФиБрА»" (Россия) [4], предназначенные для очистки водных сред от микробиологических загрязнений. При их создании учитывались все приведённые выше требуемые показатели.

Материалы и методы

Материалы FilLis предназначены для холодной стерилизации водных сред: для получения микробиологически чистой питьевой воды из систем централизованного и нецентрализованного водоснабжения (поверхностных и подземных источников), в том числе в походных и экстремальных условиях, доочистки питьевой воды в бытовых многоступенчатых системах, для возможного их использования в различных водоочистных модульных установках, для концентрирования, транспортировки вирусов и бактерий, стерилизующей фильтрации водных сред, для научно-исследовательских целей.

При создании FilLis были выбраны три материала (носителя для фильтросорбентов) с дальнейшим приданием им дополнительных свойств. Основные стадии приготовления материалов FilLis:

- подготовка носителя;
- закрепление частиц бемита и гетита на поверхности носителя (синтез);
- сушка и активация готовых сорбционных материалов FilLis.

Результаты и их обсуждение

В результате выполнения научно-исследовательской работы были получены фильтросорбенты FilLis, задерживающие на своей сорбционной поверхности не только бактерии, но и самые мельчайшие вирусы (с концентрацией до 10^7 БОЕ/мл) из заражённых водных сред.

FilLis представляют собой материалы с модифицированным зарядом поверхности. Основным активным компонентом, нанесённым на волокнистую основу, является бемит в виде частиц несферической формы, имеющих ширину около 2 нм и длину 50–200 нм. Вторым активным компонентом является гетит, в зависимости от вида материала. Удельная поверхность сорбентов составляет 300–700 м²/г.

Процесс микробиологической фильтрации через разработанные материалы FilLis осуществляется благодаря сочетанию процессов фильтрования и электрокинетической адсорбции. Загрязняющие частицы и поверхность волокон фильтросорбентов взаимодействуют друг с другом под действием двух видов сил: ван-дер-ваальсовых, которые являются силами ближнего действия и всегда силами притяжения и взаимодействий между электрическими двойными слоями, которые могут быть как силами притяжения, так и силами отталкивания, в зависимости от поверхностных зарядов загрязняющей частицы. Если загрязняющая частица и поверхность волокон имеют разные заряды, то она может быть удалена из жидкости в результате электрокинетического улавливания.

На основе данных исследований получены 3 вида фильтросорбентов FilLis, различающиеся по внешнему виду, носителю и способу применения:

Для *FilLis 1 на целлюлозе* (рис. 1):

Внешний вид — полотно желто-оранжевого цвета. Изготавливается в виде прямоугольных листов и дисков (кругов) толщиной от 2,3 до 2,7 мм. Влажность, % масс., — 6 ± 2 . Плотность, г/см³, — 0,315. Прочность при разрыве σ_{pp} (кг/см²) — не менее 0,16. Предназначен для обеззараживания воды от микроорганизмов, при производстве питьевой воды (по микробиологическим параметрам) из подземных источников и открытых водоемов, соответствующих требованиям ГОСТа 2761.

Для *FilLis 2 на базальте* (рис. 2):

Внешний вид — вата серого цвета. Плотность эффективной набивки, г/см³, — 0,320. Влажность, %, массовая — 4 ± 2 . Предназначен для обеззараживания воды от микроорганизмов, и может быть использован для производства питьевой воды в соответствии с требованиями ГОСТа 2761.

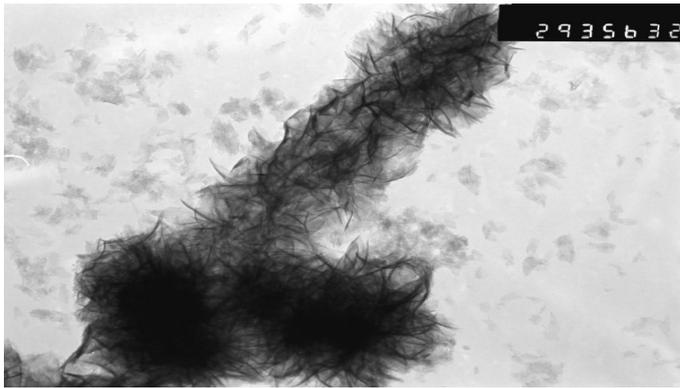
Для *FilLis 3 на стекловолокне*:

Внешний вид — полотно белого цвета. Изготавливается в виде прямоугольных листов и дисков (кругов) толщиной от 2,3 до 2,7 мм. Влажность, % масс., — $3,5 \pm 2$. Плотность, г/см³, — 0,352. Прочность при разрыве σ_{pp} (кг/см²) — не менее 0,16. Предназначен для обеззараживания непитьевой воды и других непищевых жидкостей от микроорганизмов (бактерий, вирусов, простейших).

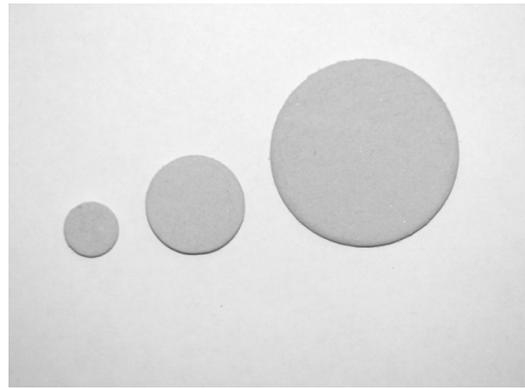
Производительность в среднем составляет 200 л/мин на 1 м² материала при перепаде давления от 0,2 до 1,5 атм.

Ресурс у материалов FilLis при концентрации микроорганизмов в исходной воде 10^5 БОЕ (КОЕ)/мл и минерализации не более 500 мг/л составляет:

- 7,3 м³/м² для материала FilLis 1;
- 3,3 м³/кг для материала FilLis 2;
- 3,1 м³/м² для материала FilLis 3.

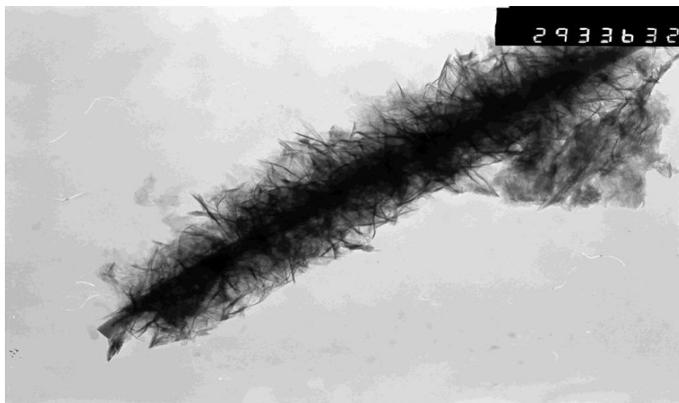


Микрофотография (увел. в 29 тыс. раз)



Внешний вид материала

Рисунок 1. Материал FilLis 1



Микрофотография (увел. в 29 тыс. раз)



Внешний вид материала

Рисунок 2. Материал FilLis 2

Преимуществами фильтросорбентов FilLis 1, FilLis 2, FilLis 3 перед отечественными и импортными разработками являются доступное и дешевое сырье и низкая себестоимость производства, возможность многократной регенерации, использование при более широких диапазонах pH, 100 %-ная эффективность микробиологической очистки водных сред от бактерий и вирусов при высоких начальных концентрациях.

Исследованы сорбционные и технические характеристики трёх видов наносорбентов (FilLis 1, FilLis 2, FilLis 3) для разных практических применений, а также проведены токсикологические испытания, свидетельствующие о безопасности использования этих материалов при очистке питьевой воды.

Таблица 1

Результаты исследования проб воды до и после фильтрации через установку «ФиБрА 04» (материал FilLis 1)

| Установка | Объект исследования | Исходная концентрация микроорганизмов КОЕ/100 мл | Фильтруемый объем, л | Концентрация микроорганизмов после фильтрации КОЕ/100 мл | | | | |
|-----------------------|---------------------|--|----------------------|--|------------------|----------------------|-----------------|----------------------|
| | | | | <i>E.coli</i> | <i>E.cloacae</i> | <i>Ps.aeruginosa</i> | <i>S.aureus</i> | Споры с/ред. кластр. |
| «ФиБрА 04» (FilLis 1) | Водопроводная вода | 2,0·10 ⁶ | 1,0 | 0 | 0 | 0 | не обн. | не обн. |
| | | | 8,0 | 0 | 0 | 0 | не обн. | не обн. |
| | | | 15,0 | 0 | 0 | 0 | не обн. | не обн. |
| | | | 24,0 | 0 | 0 | 0 | не обн. | не обн. |

В таблице 1 приведены данные очистки водопроводной воды, обсеменённой культурами: *Escherichia coli* (штамм ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (штамм ATCC 27853), *Staphylococcus aureus*

(штамм ATCC 25923), *Enterobacter cloacae*, спорами сульфидирующих клостридий, после фильтрации через установку «ФиБРА 04», наполненную фильтросорбентом FilLis 1.

Как видно из таблицы 1, материал FilLis 1 полностью очистил водопроводную воду от микробиологических загрязнений.

В таблице 2 представлены результаты по очистке водопроводной воды, обсеменённой кишечной палочкой *Escherichia coli*, с концентрацией 10^7 КОЕ/мл, после фильтрации через оправки, наполненные фильтросорбентом FilLis 2.

Для фильтрации использованы:

- образцы «FilLis 2», в количестве 2 шт. с массой 3,2 г, объёмом 10 см^3 и с массой 4,8 г, объёмом 15 см^3 в каждой оправке;
- образец «FilLis 2», регенерированный, после отработки своего ресурса. Масса загрузки 4,8 г, объём 15 см^3 в каждой оправке.

Т а б л и ц а 2

Результаты исследования проб воды до и после фильтрации через оправки, заполненные материалом FilLis 2

| Установка | Объект анализа | Исходная концентрация микроорганизмов | Концентрация микроорганизмов после фильтрации | | | |
|---|--------------------|--|---|-------------|-----------------|-----------------|
| | | | следующего объёма, л | ОМЧ, КОЕ/мл | ОКБ, КОЕ/100 мл | ТКБ, КОЕ/100 мл |
| «FilLis 2» ($m = 3,2 \text{ г}$, $V = 10 \text{ см}^3$) в оправке | Водопроводная вода | <i>Escherichia coli</i> , 10^7 КОЕ/мл | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| «FilLis 2» ($m = 4,8 \text{ г}$, $V = 15 \text{ см}^3$) в оправке | | | 0,9 | 0 | 0 | 0 |
| «FilLis 2» ($m = 4,8 \text{ г}$, $V = 15 \text{ см}^3$, регенерированный) в оправке | | | 0,9 | 0 | 0 | 0 |

Как видно из таблицы 2, фильтросорбент «FilLis 2» полностью очистил водопроводную воду от кишечной палочки *Escherichia coli*.

Выводы

По итогам проведённых исследований разработаны три вида нанофильтрационных материалов, очищающих водные среды от микробиологических загрязнений. Удалось модифицировать поверхность носителей материалов в результате закрепления на поверхности заряженных наночастиц бемита. Микробиологическое исследование проб воды проводилось методом мембранных фильтров согласно МУК 4.2.1018–01 «Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды». Как свидетельствуют результаты таблиц, образцы материалов FilLis показали полную очистку водных сред по приведённым в таблицах микробиологическим загрязнениям.

References

- 1 Impure water kills as many people as war and violence // Ecological Reporter of Russia. — 2010. — No. 5. — P. 41.
- 2 *Tepper F., Kaledin L.A.* Unwoven material including ultrasmall or nanoscale powders // Description of the invention to the patent. — Moscow, 2010. — P. 1.
- 3 *Lerner M.I., Rodkevich N.G. et al.* Method of obtaining filtering material // Description of the invention to the patent. — Tomsk, 2005. — P. 1.
- 4 *Lisetsky V.N., Lisetskya T.A. et al.* Sorbent and its receipt // Description of the invention to the patent. — Tomsk, 2004. — P. 1.

Д.В.Мартемьянов, Е.И.Короткова, А.И.Галанов

Сулы ортаны микробиологиялық ластанудан тазарту үшін замануи сорбционды материалдар

Микробиологиялық ластанулардан сулы ортаны FilLis топтамасымен тиімді тазарту, наносорбционды сүзгі материалдар жасау және өңдеу жұмысы жүргізілді. Мақалада сулы ортаның микробиологиялық ластануының бір мәселесі суреттелген. Материал жасау процесінде бемит және гемит нанобөлшектерін сорбенттер тасымалдағыш бетінде нығайту сәті түсті. FilLis материалдарымен сулы ортадан микробиологиялық ластану сорбция механизмдерінің нәтижелері көрсетілген. Сонымен қатар FilLis материалдарымен сулы ерітінділерді толық тазарту, *Escherichia coli* және бес әр түрлі қоспа нәтижелері келтірілген.

D.V.Martemyanov, E.I.Korotkova, A.I.Galanov

Sorption materials of new generation for purification of aquatic environments from microbial contamination

The work was carried out on invention and development of nanosorbtion filter materials of FilLis series effectively purifying water environment from microbiological contamination. This article describes the problem of microbiological contamination of aquatic environments. In the process of creating the material boehmite and goethite nanoparticles have been fixed on the surface of the carrier sorbents. Information on mechanisms of purification by means of FilLis is given. The tables show the results of the purification of aqueous solutions with the help of FilLis material from *Escherichia coli* and a mix of five different cultures.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Abildayeva, A.Zh. — Senior research fellow, Candidate of chemical sciences, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.

Abulyaissova, L.K. — Associate professor of the Physical and Analytical Chemistry Department, candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Alimbayeva, M.T. — Head of the gas analytical laboratory, MES RK, branch «Coal», Karaganda.

Asilova, N.Yu. — Senior teacher, Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M.V.Lomonosov, Russia.

Baikenov, M.I. — Head of the Chemical Engineering and Ecology department, Doctor of chemical sciences, Professor, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Baltabekov, A.Ye. — Student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Boldachevsky, A.V. — Junior researcher of the SBAS laboratory, Limited Liability Company «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan», Karaganda.

Davrenbekov, S.Zh. — Leading engineer of thermochemical processes, Doctor of chemical sciences, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.

Dusekeyeva, A.T. — Senior lecturer of the Inorganic and Technical Chemistry Department, Candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Galanov, A.I. — Federal State budget educational institution of higher professional education national research Tomsk Polytechnic University; JSC Research and production company «FiBrA», Tomsk, Russia.

Gorchakov, E.V. — Research officer of the innovative scientific-educational centre «Zoloto – platina» at Tomsk Polytechnic University, Russia.

Kabiyeva, A.A. — Associate professor, Vice-rector for educational-methodological work, Candidate of medical sciences, Aktobe University named after S.Baishev.

Kasenov, B.K. — Head of thermochemical processes laboratory, Doctor of chemical sciences, Professor, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.

Kasenova, Sh.B. — Senior research associate of thermochemical processes laboratory, Doctor of chemical sciences, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.

Khalitova, A.I. — Associate professor of the Physical and Analytical Chemistry Department, Candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Kokibassova, G.T. — Lecturer of the Inorganic and Technical Chemistry Department, Candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Kolpakova, N.A. — Professor of the Physical and Analytical Chemistry Department, Chemistry and Chemical Engineering Faculty of Tomsk Polytechnic University, Russia.

Korotkova, E.I. — Federal State budget educational institution of higher professional education national research Tomsk Polytechnic University; JSC Research and production company «FiBrA», Tomsk, Russia.

Kurmanova, A.F. — Associate professor of the Physical and Analytical Chemistry Department, Candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Loiko, O.P. — MSc in Chemistry, the Physical and Analytical Chemistry Department, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

- Mamrayeva, K.M.** — Lecturer of the Inorganic and Technical Chemistry Department, Candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Martemyanov, D.V.** — Federal State budget educational institution of higher professional education national research Tomsk Polytechnic University; JSC Research and production company «FiBrA», Tomsk, Russia.
- Masalimov, A.S.** — Head of the Physical and Analytical Chemistry Department, Doctor of chemical sciences, Professor, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Matayeva, A.Zh.** — Student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Minayeva, Ye.V.** — Senior teacher of the Organic Chemistry and Polymers department, Candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Mukhamedzhanova, S.K.** — Student of the Chemistry Department, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Nikolayev, A.I.** — Associate professor, Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M.V.Lomonosov, Russia.
- Nikolsky, S.N.** — Professor of the Physical and Analytical Chemistry Department, Doctor of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Nurzhanova, G.K.** — Engineer of the gas analytical laboratory, MES RK, branch «Coal», Karaganda.
- Peshnev, B.V.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Moscow State University of Fine Chemical Technologies named after M.V.Lomonosov, Russia.
- Pshenichkin, A.Ya.** — Research officer of the innovative scientific-educational centre «Zoloto – platina» at Tomsk Polytechnic University, Russia.
- Rakhimov, R.R.** — Professor of the Materials Investigation Center, the Chemistry Department, Norfolk State University, USA.
- Sagintayeva, Zh.I.** — Leading engineer of the thermochemical processes laboratory, Candidate of chemical sciences, Chemical-Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.
- Sarsenov, A.M.** — Doctor of Engineering Sciences, Professor, Aktobe University named after S.Baishev.
- Sergazina, S.M.** — Head of the Chemistry department, S.Ualikhanov Kokshetau University.
- Tateyeva, A.B.** — Associate Professor of the Chemical Engineering and Ecology, Candidate of chemical sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Toremuratova, G.T.** — Lecturer, Aktobe University named after S.Baishev.
- Tur, A.A.** — PhD student of the Physical and Analytical Chemistry Department, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Yermaganbet, B.T.** — Vice-rector for scientific work and the international communications, Doctor of chemical sciences, Professor, Kazakh University of technology and business, Astana.