

**«ДИСУЛЬФИДТИ МАЙДЫ» КӘСІПТІК ПАЙДАЛАНУДЫҢ МӘСЕЛЕЛЕРІ МЕН
ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ**

**К.И. Дүйсенғалиев, Т.П. Серіков, Д.Қ. Құлбатыров, А.К. Дүйсенғалиев, А.Қ. Шахманова,
З.А. Қуанғалиев, Д.О. Құлжанов**

Теңіз ГӨЗ «дисульфидті майын» (ДСМ) пайдаланудың мәселелері мен перспективасы қарастырылған. ДСМ-нан алынған барлығы үш компоненттер: диметил-, метилэтил- және диэтилдисульфидтердің сипаттамалары физика-химиялық әдістермен анықталған. ДСМ және оның компоненттерінің негізгі пайдалану бағыттары көрсетілген.

PROBLEMS AND PROSPECTS OF THE QUALIFIED APPLICATION «DISULFIDE OILS»

K.J. Dyusengaliev, T.P. Serikov, D.K. Kulbatyrov, A.K. Dyusengaliev, A.K. Shakhmanova, Z.A. Kuangalyev, D.U. Kulzhanov

Problems and use prospects «disulfide oils» (DSO) Tengiz GPR are considered. Physical and chemical methods identify all three components taken of DSO: dimetil-, metiletil - and dietildisulfids. The basic directions of application DSO and its components are resulted.

УДК 541.123.31:547.554.2

**НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ s – и d– МЕТАЛЛОВ С
ПРОТОНИРОВАННЫМ АЦЕТАМИДОМ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

¹Р.Ш. Еркасов, ²С.М. Болысбекова, ¹Р.С. Оразбаева, ³Р.М. Несмеянова

¹Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Государственный медицинский университет Семей, г. Семей, Казахстан

³Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, г. Павлодар, Казахстан

E - mail: erkass@mail.ru

Одним из актуальных направлений современной химической науки и технологии является синтез новых соединений, обладающих широким спектром полезных качеств. Среди них особое место принадлежит координационным соединениям переходных металлов с органическими лигандами. Амиды, их производные, а также координационные соединения на их основе выполняют важную роль не только в различных биохимических процессах, что определяет их применение в сельском хозяйстве и фармакологии, но и в различных отраслях народного хозяйства /1, 2/.

Соединения, содержащие амиды и их производные, весьма перспективны в качестве аналитических и органических реагентов, а также исходных продуктов в химической промышленности /3/. Интенсивное развитие производства предполагает получение новых соединений обладающих определенными заранее заданными или комбинированными свойствами. Большую актуальность при этом приобретает исследование процессов и продуктов взаимодействия амидов с неорганическими кислотами и солями s – и d – металлов, трех важных классов химических соединений, обладающих широким спектром свойств, которые могут совмещать свойства исходных компонентов с вновь приобретенными.

Исследование процессов и продуктов взаимодействия амидов, неорганических кислот, солей s-и d-металлов является весьма актуальным, что связано с возможностью получения нового класса многоядерных координационных соединений, которые являются "хорошими" объектами для фундаментальных исследований. Большая заслуга в развитии этого направления принадлежит школам учёных Республики Кыргызстан академиком Сулайманкулова К.С. и Иманакунуова Б.И., а также школе химиков Республики Казахстан профессора Нурахметова Н.Н.

Сотрудниками этих школ проведены систематические исследования растворимости в трёхкомпонентных системах амид – соль металла - вода и амид – кислота – вода, что позволило им установить ряд закономерностей взаимодействия и взаимного влияния компонентов, найти условия образования ряда новых соединений различных стехиометрических составов, определить строение, структуру, свойства и перспективные области их практического применения/4-6/.

Нами проведено систематическое изучение процессов и продуктов взаимодействия солей ряда s– и d–металлов с протонированными ацетамидом в четырехкомпонентных системах, содержащих

хлориды (нитраты, сульфаты) бериллия (магния, никеля, марганца), хлороводородную (азотную, серную) кислоту, ацетамид при 25⁰С. Исходными точками для изучения растворимости были составы эвтонических точек составляющих трехкомпонентных систем, к которым прибавляли всёвозрастающие количества четвертого компонента, сохраняя при этом неизменным состав твердой фазы, до появления в ней нового координационного соединения. В результате изучения растворимости в четырехкомпонентных системах установлены области кристаллизации соединений, существование которых было определено при изучении растворимости в составляющих трехкомпонентных системах, а также найдены концентрационные границы образования 20 новых координационных соединений, содержащих одновременно в своем составе ацетамид, соли s – или d–металла, кислоту, а в некоторых случаях даже воду. Их составы установлены химическим элементным анализом и приведены в таблице. Эти соединения были выведены в кристаллическом виде. Для них разработаны методики их синтеза в лабораторных условиях, которые изложены в работах /7-9/. Идентификация синтезированных соединений проведена рентгенофазовым анализом, определены их межплоскостные расстояния и углы отражения, которые указывают на структурную индивидуальность. Для соединений найдены плотность, температура плавления (разложения), растворимость в некоторых органических растворителях (таблица). Из данных таблицы следует, что плотности соединений солей металлов с протонированным ацетамидом имеют меньшие значения чем исходные соли, но большие по сравнению с исходным ацетамидом, также следует отметить, что они возрастают с увеличением доли солей металлов в их составе.

Таблица – Физико – химические характеристики координационных соединений солей s– , d–металлов с протонированным ацетамидом.

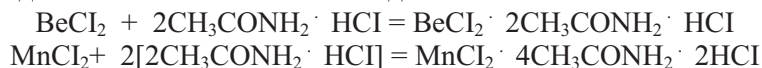
Соединение	d, кг·м ⁻³	t ⁰ _{пл} (разл)	Растворимость, масс. %		
			этанол	эфир	бензол (толуол)
BeCl ₂ ·2CH ₃ CONH ₂ ·HCl	1350	(229)	8,19	0,93	н.р
BeCl ₂ ·CH ₃ CONH ₂ ·HCl·H ₂ O	1450	(250)	4,48	0,70	н.р
BeSO ₄ ·2CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄	1700	(275)	12,01	0,72	н.р
BeSO ₄ ·3CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄	1610	(290)	7,40	0,48	н.р
MgCl ₂ ·4CH ₃ CONH ₂ ·3HCl·H ₂ O	1340	(246)	5,81	0,79	н.р
MgCl ₂ ·2CH ₃ CONH ₂ ·HCl·2H ₂ O	1410	(261)	5,37	0,84	н.р
MgSO ₄ ·4CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄	1745	(170)	12,70	1,9	0,01
MgSO ₄ ·2CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄	1811	185	8,30	4,8	н.р
MnCl ₂ ·4CH ₃ CONH ₂ ·2HCl	1970	(158)	8,90	6,1	0,02
MnCl ₂ ·2CH ₃ CONH ₂ ·HCl	2260	174	7,70	7,7	н.р
MnSO ₄ ·4CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄	2345	(170)	12,70	1,9	0,01
MnSO ₄ ·2CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄	2435	185	10,10	4,3	н.р
Mn(NO ₃) ₂ ·4CH ₃ CONH ₂ ·HNO ₃	1875	(125)	12,65	5,6	0,01
Mn(NO ₃) ₂ ·2CH ₃ CONH ₂ ·HNO ₃	1956	(103)	10,15	4,8	0,01
NiCl ₂ ·4CH ₃ CONH ₂ ·HCl	1520	108	6,33	0,65	н.р
NiCl ₂ ·4CH ₃ CONH ₂ ·2HCl	1940	(233)	10,01	2,12	н.р
Ni(NO ₃) ₂ ·6CH ₃ CONH ₂ ·2HNO ₃	1710	(197)	3,22	3,57	н.р
Ni(NO ₃) ₂ ·4CH ₃ CONH ₂ ·2HNO ₃	1840	(243)	5,55	3,32	н.р
NiSO ₄ ·4CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄	2110	(240)	4,30	4,31	0,02
NiSO ₄ ·2CH ₃ CONH ₂ ·H ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	2340	(258)	5,27	6,41	н.р

Практически все синтезированные соединения нерастворимы в бензоле и толуоле, малорастворимы в диэтиловом эфире, хорошо растворимы в этаноле, наиболее полярном из числа изученных растворителей. Закономерностей в термической устойчивости соединений не наблюдается, однако можно указать, что соединения разлагаются или плавятся ниже температур плавления исходных солей, но выше температуры плавления ацетамида. При этом следует отметить несколько стабилизирующее влияние солей бериллия и магния на разложение ацетамида, который плавится при более низкой температуре.

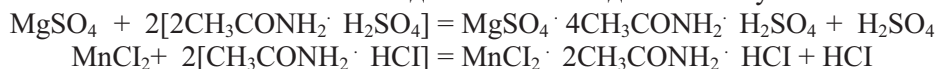
Для отдельных из синтезированных новых координационных соединений методом РМЗ проведен квантовохимический расчет их геометрических и электронных параметров. ИК – спектроскопическим методом установлено O – протонирование ацетамида и координация металла с

ацетамидом через атом азота аминогруппы. Из полученных данных следует, что синтезированные соединения относятся к смешаннолигандным координационным соединениям, в которых лигандами являются ацетамид и анионы кислот, а в некоторых случаях и вода. Анализируя полученные изотермы растворимости в четырехкомпонентных системах соль металла – кислота – ацетамид – вода можно сделать вывод, что образование новых соединений происходит как при взаимодействии амидкислоты с раствором соли металла, так и при взаимодействии соединения соли металла с ацетамидом и раствором, соответствующей кислоты. Реакции, протекающие с образованием координационных соединений, содержащих в своем составе исходные компоненты можно объединить в следующие группы (в качестве примера приводятся по две реакции):

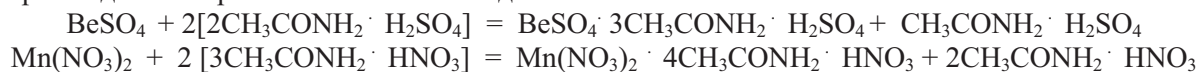
- сопровождаются соединением соли металла с амидкислотой:



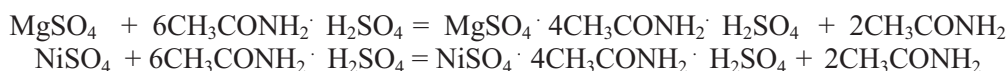
- сопровождается вытеснением из состава амидкислоты свободных молекул кислоты:



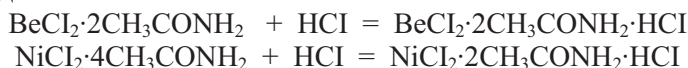
- сопровождается образованием новой амидкислоты:



- сопровождается вытеснением из состава соединения амида с солью металла свободных молекул амида:



- при прибавлении кислоты к эвтоническому раствору системы ацетамид – соль – вода происходит соединение бинарного соединения с кислотой:



Таким образом, из результатов по растворимости в изученных системах можно отметить следующие закономерности взаимного влияния компонентов и их влияния на растворимость кристаллизующихся из насыщенных растворов двойных и тройных соединений:

- при прибавлении неорганических кислот в эвтонические растворы трёхкомпонентных систем ацетамид – соль – вода протекают взаимодействия, приводящие к кристаллизации нового координационного соединения. В ряде случаев в раствор выделяется избыточное количество ацетамида;

- при прибавлении в эвтонический раствор системы ацетамид – кислота – вода возрастающих количеств соли металла протекают процессы кристаллизации нового координационного соединения;

- прибавление в исходные эвтонические растворы трёхкомпонентных систем соль металла – ацетамид – вода возрастающих количеств кислот приводит к уменьшению водного числа, что свидетельствует о всаливающем влиянии кислот на растворимость эвтонических составов;

- прибавление в исходные эвтонические растворы трёхкомпонентных систем ацетамид – кислота – вода возрастающих количеств солей металлов приводит к уменьшению водного числа, что свидетельствует о всаливающем влиянии кислот на растворимость эвтонических составов;

- рост концентрации кислот при кристаллизации двойных соединений солей металла с ацетамидом вызывает преимущественно уменьшение водного числа, указывающее на всаливающее влияние кислот на их растворимость;

- увеличение концентрации кислот в растворах, из которых выкристаллизовываются новые координационные соединения, в своём составе одновременно содержащие соль металла, ацетамид, кислоту приводит преимущественно к уменьшению водного числа, что указывает на всаливающее влияние кислот на их растворимость;

- рост концентрации кислот при кристаллизации исходных солей металла оказывают на них высаливающее действие (водное число увеличивается).

Для некоторых полученных соединений найдены перспективные области их практического применения. Так, например, соединения солей марганца с протонированным ацетамидом очень эффективны в качестве кормовой добавки животных, а также стимуляторов роста лядвица рогатого, а соединения солей никеля с протонированным ацетамидом в качестве избирательного гербицида на посевах лука /8,9/.

Литература

- 1 Чаллис В.С., Чаллис Дж.А. Общая органическая химия, т.4, под. Ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса, М.:Химия,1983.728с.
- 2 Бакибаев А.А. Мочевины в органическом синтезе. Ж. орган. Химии. 1996. Т.3, №10. С.1486-1490.
- 3 Орлова В.Т., Палкина К.К., Кузьмина Н.Е., Кондакова И.В. Синтез и рентгеноструктурное исследование координационных соединений нитратов Co, Ni, Mg, Ca, Zn, Cu с диметилкарбамидом. Перспективы развития естественных наук на Западном Урале. Пермь. 1996. С.162-193.
- 4 Нурахметов Н.Н. Синтез, физико-химические свойства соединений амидов с неорганическими кислотами и перспективы их применения. Автореферат на соискание ученой степени доктора химических наук, Ташкент, 1985, 48с.
- 5 Сулайманкулов К.С. Соединение карбамида с неорганическими солями. Фрунзе: Илим, 1971. 224 с.
- 6 Иманакунов Б. Взаимодействие ацетамида с неорганическими солями. Фрунзе: Илим, 1976. 159 с.
- 7 Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Унербаев Б.А., Кусепова Л. А. Биологически активные координационные соединения солей s- и d- металлов с протонированными карбамидом и ацетамидом. В сб. трудов «Проблемы химии Центрального Казахстана». Караганда, 1998. С. 182-187.
- 8 Болысбекова С.М. Координационные соединения солей никеля с протонированным ацетамидом и неорганических кислот с цианацетамидом. Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук, Алматы, 1997. 22 с.
- 9 Несмеянова Р.М. Координационные соединения солей никеля и цинка с протонированными амидами. Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук, Алматы, 2010. 20 с.

S-ЖӘНЕ D- МЕТАЛДАРДЫҢ ТҮЗДАРЫНЫҢ ПРОТОНДАНҒАН АЦЕТАМИДПЕН ЖАҢА КООРДИНАЦИЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ПАЙДАЛАНУ БОЛАШАҒЫ

Р.Ш. Еркасов, С.М. Болысбекова, Р.С. Оразбаева, Р.М. Несмеянова

Ерігіштік әдісімен 25⁰ С-де ацетамид – s – немесе d– металының тұзы – бейорганикалық қышқыл – су төрт құрамды жүйелеріндегі гетерогендік тепе-теңдіктері зерттелген. Үшқұрамды жүйелерді құраушы бастапқы алғашқы қатты құрауыштардың, эвтоникалық құрамдардың және қос қосылыстардың, сонымен қатар біруақытта үш бастапқы құрамды қосылыстары: ацетамид тұз және қышқыл, кейбір жағдайда тіпті су құрамында болатын жаңа кешенді қосылыстардың кристалдануының концентрациялық шекарасы анықталды. Жаңа кешенді қосылыстардың түзілу жағдайларымен жүйелердің құрамдыларының өзара әсерлесуінің негізгі заңдылықтары анықталған.

NEW COORDINATION COMPOUNDS OF S-, D- METAL SALTS WITH PROTONATED ACETAMIDE AND PROSPECTS OF THEIR APPLICATION

R.Sh. Erkasov, S.M. Bolysbekova, R.S. Orazbayeva, R.M. Nesmeyanova

Via the solubility method the heterogeneous balances in the four-component systems acetamide - salt of s- or d-metal – nonorganic acid – water at 25⁰С have been studied. Concentration limits of forming of crystallization of the initial solid components, of the eutonic composition and of double compounds of the three-component systems, as well as new coordination compounds that simultaneously contain three initial components: amide, salt, acid and sometimes water have been found. The main regularities of the mutual influence of components of systems and conditions for the formation of new coordination compounds have been identified.