

ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ
УНИВЕРСИТЕТІ
ҚАЗҰУ
ХАБАРШЫСЫ
ХИМИЯ СЕРИЯСЫ
АЛМАТЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ
ВЕСТНИК
КазНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ
№1(65) 2012

МАЗМҰНЫ

Основан 22.04.1992г.
Регистрационное свидетельство
№ 766
Перерегистрирован
Министерством культуры,
информации и общественного
согласия Республики
Казахстан
25.11.1999 г.
Регистрационное свидетельство
№ 956-Ж

Редакционная коллегия:

д.х.н., профессор Мансуров З.А.
(науч.редактор)
д.х.н., профессор Буркитбаев М.М.
д.х.н., доц. Онгарбаев Е.К.
(зам.науч.редактора)
к.х.н., доцент Адильбекова А.О.
(ответ.секретарь)
к.х.н., ст.перп. Какимова М.Г.
(техн. секретарь)
д.х.н., профессор Абилов Ж.А.
д.х.н., профессор Наурызбаев М.В.
д.х.н., профессор Алдабергенов М.К.
д.х.н., профессор Аубакиров Е.А.
д.х.н., профессор Бурашева Г.Ш.
д.х.н., профессор Жубанов К.А.
д.х.н., профессор Камысбаев Д.Х.
д.х.н., профессор Мун Г.А.
д.х.н., профессор Мусабеков К.Б.
д.х.н., профессор Наурызбаев М.К.
д.х.н., профессор Тажибаева С.М.
к.х.н., доцент Тулепов М.И.
к.х.н., доцент Абдыкалыкова Р.А.
(ответ. за номер)
к.х.н., доцент Токтабаева А.К.
(ответ. за номер)

Вестник КазНУ

Серия химическая
№1 (65)
ИБ № 5522
Подписано в печать
Формат 90 x 110 1/8
Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Уч.-изд.л. 10,25
Тираж 500 экз.
Заказ № 972. Цена договорная
Издательство «Қазак
университеті»
Казахского национального
университета им.аль-Фараби
480078, г.Алматы,
пр.аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии
издательства
«Қазак университеті»
480078, г.Алматы,
пр.аль-Фараби, 71, КазНУ.

Собственник КазНУ им.аль-Фараби

ХИМИЯЛЫҚ ЭКОЛОГИЯ ЖӘНЕ АНАЛИТИКАЛЫҚ
ХИМИЯНЫҢ ЗАМАНАУИ КҮЙІ

НАНОМАТЕРИАЛДАР, МАТЕРИАЛТАНУ, ЖАНУ
ПРОЦЕСТЕРІНІҢ ХИМИЯЛЫҚ ФИЗИКАСЫ

ХИМИЯЛЫҚ БІЛІМНІҢ ЗАМАНАУИ МӘСЕЛЕЛЕРІ

- М.М. Бүркітбаев, Е.Қ. Онғарбаев.** Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ химия факультеті: кеше, бүгін, ертең. 14
- Р.Г. Абдулкаримова.** Жану режимінде көміртеққұрамды композиттік материалдар синтезі 17
- Р.Г. Абдулкаримова, А.С. Сулейменова, М.Т. Досжанова, У.С. Қапизов.** Әр түрлі модификациялы механоактивтелген кремний диоксидінің алюмотермиялық жану заңдылықтары. 21
- С.Х. Акназаров, О.Ю. Головченко, О.С. Байракова, Б. Рахимова, А.Б. Рысбекова.** Берік шикізатты натрий гипохлориді және негіздік ерітіндіден активтендіру параметрлерінің технологиясын анықтау. 24
- А. Баешов, А.К. Баешова.** Өнеркәсіп мекемелерінің қатты, сұйық және газ күйіндегі тастандыларын электрохимиялық әдістермен залалсыздандыру. 29
- А.С. Балтабеков, Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева.** Метафосфат калийдің рекомбинациялық радиациялық ақаулары мен құрылысы. 32
- А.Ж. Басарова, Өркен, А.С. Кудабасева, О.Ч. Абдразақов, М.И. Тулепов, А. А. Жумабаева.** Кияқты кен орнының көмірінің механикалық активтенуі сұйық өнімдер шығуына әсері 35
- К. Бекишев.** ҚР-да химиялық білім беру жүйесіндегі кенестік дәуірден кейінгі маңызды өзгерістер. 39
- Г.А. Бексултанова, А.К. Шаймова, А.М. Шалдыбаева, Т.Д. Талбаев.** Зәрдегі станозололды сұйықтықты хроматографиялық әдіспен анықтау. 44
- Н.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров.** Құрамында вольфрам бар кедей рудаларды зерттеу үшін плазмохимиялық әдісті қолдану. 47
- Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров.** Белгілі бір қысымда ферровольфрамның қалқып шығу процесін жүргізудің технологиялық сызбасын дайындау. 51
- Б.Қ. Діністанова, С.Қ. Тәңірбергенова, З.А. Мансұров.** Көміртекті наноматериалдар қоспаларының эпоксидті композиттердің қасиеттеріне әсерін зерттеу. 55
- М.К. Жаманбаева, М.У. Абилова, А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева.** Никельдің 2,2-дипиридилмен және лимон қышқылымен комплекстерін ИҚ-спектроскопиялық әдіспен зерттеу 58
- Э.Б. Жунусова, Н.Ж. Мухамеджанова, А.Д. Наурызбаева, М.Ж. Дюсенгалиева, Г.Н. Мухамбетова.** Мұнайлы ілеспе газды мұнайхимия өндірісі үшін кешенді қолдану. 61
- Ю.В. Казаков, Г.О. Турешева, О.Ю. Головченко, Н.С. Бергенева, Р.С. Сейсембаев.** Аммиакты-селитралы жарылғыш заттардың құрамындағы микрошынысфералар. 66

А.Н. Каримов. Педагогтың кәсіби құзыреттілігін дамытуда жобалау қызметінің орны.	69
Б.Қ. Қасенов, Е.С. Мұстафин, А.Ж. Бектурганова, Ш.Б. Қасенова, Ж.И. Сағынтаева, С.Ж. Дәуренбеков, А.Ж. Әбілдаева. $YbM^{II}Cr_2O_{5,5}$ ($M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba$) хромиттерін рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу	72
А.Р. Керимкулова, М.М. Колдасбекова, Әмір Кенжехан, М.Р. Керимкулова, З.А. Мансуров, М.К. Гильманов. Биомолекулалар тазалауға арналған нанокұрылымды көміртекті сорбенттердің физико-химиялық қасиеттерін зерттеу.	76
А.Р. Керимкулова, Ж.М. Басығараев, Е.Т. Абылайханов, М.К. Гильманов, З.А. Мансуров. Нанокөміртекті сорбент көмегімен алынған биореттегіштің биологиялық белсенділігін анықтау	81
Е.Г. Ким, Ж.К. Ескелдінова, С.Б. Рахмадиева. Биологиялық белсенді заттар мен үлдіртүзетін полимерлер негізіндегі фитоүлдір.	84
Ә. Қоқанбаев. Химияның әр саласынан терминологиялық және түсіндірме сөздіктердің қажеттілігі	87
Т.Ә. Кокетайтегі, Л.М. Ким, А.К. Салькеева, Р. Каренов. Тоғыз сутегілік сульфат натрийдің радиолизі және фотолизі.	90
Л.К. Кудреева, Ж.Н. Кулбаева, А.П. Курбагов, М.К. Наурызбаев, М. Айнамуқолова. Никель төсемесіндегі сусыз диметилсульфоксид ерітіндісінде перренат иондарының электрохимиялық тотықсыздануы.	94
Е.Ю. Куянова, И.В. Матвеева, М.М. Буркитбаев. Шу өзені алқабындағы су объектілеріндегі радон.	97
О.П. Лойко, А.И. Халитова, Р.М. Мәулетова, Б.И. Төлеуов, С.М. Әдекенов. Кверцетин мен ренийдің (IV) комплекс түзілу реакциясын спектрофотометриялық әдіс арқылы зерттеу.	102
Е.А. Мамбетқазиев. Біздің кәсібилігіміз – тәуелсіз Қазақстанның білімі үшін.	106
Е.А. Мамбетқазиев, Ф.И. Лобанов, Р.А. Мамбетқазиева, А.Е. Мамбетқазиев. Қолданыстағы қазба қалдықтарын сақтау орындарының экологиялық қауіпсіздігін жақсарту.	112
З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, В.А. Завадский, А.Р. Керимкулова, А.Н. Ашкеева, А.Ж. Турешева. Түтінді дәрі құрамындағы қылқан жапырақты ағаштардан жасалған нанокөміртекті материалдар.	116
З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, Р.Г. Абдулкаримова, А.Б. Космаганбетова. Аммиакты-селитралы жарылғыш заттардың ылғалға төзімділігін арттыру.	121
З.А. Мансуров, Е.К. Онгарбаев, Ю.В. Казаков, М.И. Тулепов, Б. Нурхамит. Қоспа араласқан аммиакты-селитралы тротилдердің жарылғыштық сезімталдығын арттыру жөніндегі зерттеулер.	124
Р.Н. Матакова, Г.Л. Бадавамова. Ерітіндіде бірге жүрген европий, иттербий және церийдің іздік мөлшерлерінің электрохимиялық талдануы.	127
И.В. Матвеева, Е.Ю. Куянова, М.М. Буркитбаев. Шу өзені аумағының топырағындағы полоний-210 және қорғасын-210-ның мөлшері.	132
И.Х. Мулдағалиева. Үздіксіз педагогикалық практика студенттерді әлеуметтік-педагогикалық салада жұмыс істеуге дайындаудың өзекті компоненті.	136
И.Х. Мулдағалиева. Рационализациялау химиялық білім беруді жетілдіру бағыттарының бірі.	139
А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева, М.У. Абилова. Ванадий (V) вольтамперометриясында модифицирленген көмірлі-пасталы электродты қолдану.	142
Е.С. Мұстафин, Х.Б. Омаров, А.А. Мұратбекова, Р.З. Касенов, А.М. Пудов, Д.А. Кайкенов, А.С. Сатымбаева, Ж.К. Богжанова. $Tb_2M_3Fe_5O_{12}$ ($M^I - Li, Na, K$) ферриттердің рентгенографиялық зерттеуі	145
А.И. Ниязбаева, А.А. Казбанова. Химик мамандарды дайындауда интернет жүйесінің маңызы.	148
Е.Қ. Оңғарбаев, Ә.К. Оспанова, Р.А. Әбдіқалықова, Н. Әшімхан. «Химия» мамандығы бойынша білім беру үрдісінің қазіргі кездегі жағдайы.	153
С.Б. Рахмадиева, Г.Ж. Елиғбаева, Г.Г. Кувшинов, С. Саймонс, Ж.Қ. Ескелдінова, А.Д. Ғазизова. Болон үрдісі аясында Еуропа үлгісі бойынша инженер-химиктерді даярлау мәселелері.	155
Г.С. Рахымбай, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева, А.П. Курбагов. Диметилформамид негізіндегі электролиттерде магний бетіндегі коррозиялық процестер.	160
С.М. Романова, Ж.Д. Достай, Р.Г. Рысқалиева. Ертіс гидроэкологиялық аймағының суының сапасы.	167
К.Т. Рүстембеков, А.Т. Дүйсекеева, З.М. Шәріпова, Ә. Аманжан. Жаңа аралас металдар теллуридтерінің синтезі және термохимиясы.	170
Т.Р. Рыспеков. Нитраттардың миграциялық қасиеттері Қазақстанның дала зонасы топырақтары қызметінің индикаторы ретінде.	175
Н.В. Серая, А.М. Шалдыбаева, Е.А. Мамбетқазиев. Мырыштың (II) 2,2-дипиридилмен біртекті кешенді қосылыстарын рентгенографиялық зерттеу.	178
Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, Ө. Ахмет, Ж. Өтеулиев. Кадмий және никель иондарымен өзгертілген шунгиттің электрохимиялық тәлімі.	182
Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, Ө. Ахмет. Fe, Co және Ni үшметалы қосылған шунгит композитінің электрокаталитикалық қасиеттері.	187
Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, Ө. Ахмет, Ж. Өтеулиев. Темір және кобальт биметалдар қоспалы шунгит негізіндегі композиттің электрокаталитикалық қасиеттері.	191
Е. Тілеуберді, С. Қозбақарова, Е.Қ. Оңғарбаев, Б.К. Төлеутаев, З.А. Мансұров. Резеңке үгінділерін	196

асфальтбетон коспасын алуға пайдалану.

Ж.Р. Торегожина, О.И. Пономаренко, Г.О. Турешева, А.Т. Омаров. Екіншілік шикізат ретінде сынған 199
эйнекті утилизация лаудың экология-химиялық мәселелері.

Т.В. Тузова. Токтогуль су қоймасы суындағы уран изотоптарының геохимиялық ерекшеліктері. 202

СОДЕРЖАНИЕ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, НАНОМАТЕРИАЛЫ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

- М.М. Буркитбаев, Е.К. Онгарбаев.** Химический факультет КазНУ им. аль-Фараби: вчера, 14
сегодня, завтра.
- Р.Г. Абдулкаримова.** Синтез углеродсодержащих композиционных материалов в режиме горения. 17
- Р.Г. Абдулкаримова, А.С. Сулейменова, М.Т. Досжанова, У.С. Капизов.** Закономерности 21
алюмотермического горения механоактивированного диоксида кремния различной модификации
- С.Х. Акназаров, О.Ю. Головченко, О.С. Байракова, Б. Рахимова, А.Б. Рысбекова.** Определение 24
технологических параметров активации упорного сырья в растворе щелочи и гипохлорита натрия
- А. Башов, А.К. Башова.** Разработка электрохимических способов утилизации газообразных, твердых и 29
жидких выбросов предприятий промышленности.
- А.С. Балтабеков, Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева.** Рекомбинация радиационных дефектов 32
и строение метафосфата калия.
- А.Ж. Басарова, Оркен, А.С. Кудабаяева, О.Ч. Абдразаков, М.И. Тулепов, А. А. Жумабаева.** Влияние 35
механической активации угля кияктинского месторождения на выход жидких продуктов.
- К. Бекишев.** Важнейшие изменения в системе химического образования в РК в постсоветский период. 39
- Г.А. Бексултанова, А.К. Шаймова, А.М. Шалдыбаева, Т.Д.Талбаев.** Определение станозолола в моче 44
методом жидкостной хроматографии.
- Н.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров.** Применение плазмохимического метода для исследования бедных 47
руд, содержащих вольфрам.
- Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров.** Разработка технологической 51
схемы проведения процесса выплавки ферровольфрама под давлением.
- Б.К. Динистанов, С.К. Танирбергенова, З.А. Мансуров.** Влияние добавок углеродных 55
наноматериалов на свойства эпоксидных композитов.
- М.К. Жаманбаева, М.У. Абилова, А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева.** ИК-спектроскопическое 58
исследование комплексов никеля с 2,2-дипиридилем и лимонной кислотой
- Э.Б. Жунусова, Н.Ж. Мухамеджанова, А.Д. Наурызбаева, М.Ж. Дюсенгалиева, Г.Н. Мухамбетова.** 61
Комплексное использование попутного нефтяного газа для нефтехимического производства.
- Ю.В. Казаков, Г.О. Турешева, О.Ю. Головченко, Н.С. Бергенева, Р.С. Сейсембаев.** 66
Микростеклосферы в составе аммиачно-селитренных взрывчатых веществ.
- А.Н. Каримов.** Роль проектной деятельности в развитии профессиональной компетентности педагога. 69
- Б.К. Касенов, Е.С. Мустафин, А.Ж. Бектурганова, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева, С.Ж. 72
Давренбеков, А.Ж. Абильдаева.** Рентгенографическое исследование двойных хромитов $YbM^{II}Cr_2O_{5,5}$
(M-Mg, Ca, Sr, Ba).
- А.Р. Керимкулова, М.М. Колдасбекова, Амир Кенжехан, М.Р. Керимкулова, З.А. Мансуров, М.К. 76
Гильманов.** Изучение физико-химических свойств наноструктурированного углеродного сорбента для
очистки биомолекул.
- А.Р. Керимкулова, Ж.М. Басыгараев, Е.Т. Абылайханов, М.К. Гильманов, З.А. Мансуров.** 81
Определение биологической активности биорегулятора, полученного с помощью наноуглеродных
сорбентов.
- Е.Г.Ким, Ж.К. Ескельдинова, С.Б. Рахмадиева.** Фитопленка на основе биологически активных веществ 84
растений и пленкообразующих полимеров.
- А. Коканбаев.** Необходимость терминологических и толковых словарей для разных отраслей химии. 87
- Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, А.К. Салькеева, Р. Каренов.** Радиолиз и фотолиз десятиводного сульфата 90
натрия.
- Л.К. Кудреева, Ж. Н. Кулбаева, А.П. Курбатов, М.К. Наурызбаев, М. Айнамкулова.** 94
Электрохимическое восстановление перренат ионов в неводных диметилсульфоксидных растворах на

подложке никеля.

Е.Ю. Куянова, И.В. Матвеева, М.М. Буркитбаев. Радон в водных объектах долины реки Шу.	97
О.П. Лойко, А.И. Халитова, Р.М. Маулетова, Б.И. Тулеуов, С.М. Адекенов. Изучение реакции комплексообразования кварцетина с рением (IV) спектрофотометрическим методом.	102
Е.А. Мамбетказиев. Образованию независимого Казахстана – наш профессионализм.	106
Е.А. Мамбетказиев, Ф.И. Лобанов, Р.А. Мамбетказиева, А.Е. Мамбетказиев. Повышение экологической безопасности действующих хвостохранилищ.	112
З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, В. А. Завадский, А.Р. Керимкулова, А. Н. Ашкева, А. Ж. Турешева. Нанюуглеродные материалы из хвойных пород дерева в составе дымных порохов.	116
З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, Р.Г. Абдулкаримова, А.Б. Космаганбетова. Повышение водоустойчивости аммиачно-селитренных взрывчатых веществ.	121
З.А. Мансуров, Е.К. Онгарбаев, Ю.В. Казаков, М.И. Тулепов, Б. Нурхамит. Исследования увеличения восприимчивости к инициированию аммиачно-селитренных тротил содержащих смесей.	124
Р.Н. Матакова, Г.Л. Бадавамова. Следовый электрохимический анализ европия, иттербия и церия при совместном присутствии в растворе.	127
И.В. Матвеева, Е.Ю. Куянова, М.М. Буркитбаев. Содержание полония-210 и свинца-210 в почве долины реки Шу.	132
И.Х. Мулдагалиева. Непрерывная педагогическая практика – актуальный компонент подготовки студентов к работе в социально-педагогической сфере.	136
И.Х. Мулдагалиева. Рационализация как одно из направлений совершенствования химического образования.	139
А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева, М.У. Абилова. Модифицированный угольно-пастовый электрод в вольтамперометрии ванадия (V).	142
Е.С. Мустафин, Х.Б. Омаров, А.А. Муратбекова, Р.З. Касенов, А.М. Пудов, Д.А. Кайкенов, А.С. Сатымбаева, Ж.К. Богжанова. Рентгенографическое исследование ферритов $Tb_2M^I_3Fe_5O_{12}$ ($M^I - Li, Na, K$).	145
А.И. Ниязбаева, А.А. Казбанова. Значение системы Интернет при подготовке специалистов- химиков.	148
Е.К. Онгарбаев, А.К. Оспанова, Р.А. Абдыкалыкова, Н. Ашимхан. Современное состояние образовательного процесса по специальности «Химия».	153
С.Б. Рахмадиева, Г.Ж. Елигбаева, Г.Г. Кувшинов, С. Саймонс, Ж.К. Ескельдинова, А.Д. Газизова. Проблемы подготовки инженеров-химиков по европейской модели в свете Болонского процесса.	155
Г.С. Рахымбай, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева, А.П. Курбатов. Коррозионные процессы на магнии в электролитах на основе диметилформамида.	160
С.М. Романова, Ж.Д. Достай, Р.Г. Рыскалиева. Качество воды рек Ертысского гидроэкологического района.	167
К.Т. Рустембеков, А.Т. Дюсекеева, З.М. Шарипова, Ә. Аманжан. Синтез и термoхимия новых металлосмешанных теллуритов.	170
Т.Р. Рыспеков. Миграционные свойства нитратов как индикатор функционирования почв степной зоны Казахстана.	175
Н.В. Серая, А.М. Шалдыбаева, Е.А. Мамбетказиев. Рентгенографическое исследование однородных комплексов цинка (II) с 2,2'-дипиридилoм.	178
Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тилепберген, О. Ахмет, Ж. Утеулиев. Электрохимическое поведение шунгита, модифицированного ионами кадмия и никеля.	182
Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тилепберген, О. Ахмет. Электрокаталитические свойства триметаллических (Fe,Co и Ni) шунгитовых композитов.	187
Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тилепберген, О. Ахмет, Ж. Утеулиев. Электрокаталитические свойства биметаллических (Fe,Co) шунгитовых композитов.	191
Е. Тилеуберди, С. Козбакарова, Е.К. Онгарбаев, Б.К. Тулеутаев, З.А. Мансуров. Использование резиновой крошки для получения асфальтобетонных смесей.	196
Ж.Р. Торегожина, О.И. Пономаренко, Г.О. Турешева, А.Т. Омаров Эколого-химические проблемы утилизации стеклобоя в качестве вторичного сырья.	199
Т.В. Тузова. Геохимические особенности изотопов урана в водах Токтогульского водохранилища.	202

CONTENTS

CURRENT STATUS OF ANALYTICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ECOLOGY

CHEMICAL PHYSICS OF COMBUSTION, MATERIALS SCIENCE, NANOMATERIALS

CURRENT PROBLEMS IN CHEMICAL EDUCATION

M.M. Burkitbaev, Ye.K. Ongarbayev. Chemical faculty of kaznu: yesterday, today, tomorrow.	14
R.G. Abdulkarimova. Synthesis carbon containing composite materials in a burning mode.	17
R.G. Abdulkarimova, A.S. Suleimenova, M.T. Doszhanova, U.S. Kapizov. Burning laws aluminothermic mechanically activated silica various modifications.	21
S.Kh. Aknazarov, O.Yu. Golovchenko, O.S. Bayrakova, B. Rakhimova, A.B. Rysbekova. Determination of technological parameters of active thrust raw in solutions of alkali and sodium hypochlorite.	24
A. Baeshov, A.K. Baeshova. Elaboration of gaseous, solid and liquid emissions of industrial enterprises by electrochemical utilization methods.	29
A.S. Baltabekov, T.A. Kuketaev, L.M. Kim, B.S. Tagaeva. Recombination of radiation defects and structure of potassium metaphosphate.	32
A.Zh. Bassarova, Orken, A.S. Kudabayeva, O.Ch. Abdrazzakov, M.I. Tulepov, A.A. Zhumabayeva. Effect of mechanical activation coal mine of Kiyaktinskoye yield of liquid products.	35
K. Bekishev. Major changes in the chemical education in the post.	39
G.A. Beksultanova, A.K. Shaimova, A.M. Shaldibaeva, T.D. Talbaev. Determination of stanozolol in urine by liquid chromatography.	44
N.Y. Golovchenko, S.Kh. Aknazarov. Application of plasma chemical method for study the poor red with tungsten.	47
N.Y. Golovchenko, G.I. Ksandopulo, O.S. Bayrakova, S. Kh. Aknazarov. Development of technological schemes the process of melting ferrotungsten by pressure.	51
D.K. Dinistanova, S.K. Tanirbergenova, Z.A. Mansurov. The effect of additives on the properties of carbon nanomaterials epoxy composites.	55
M.K. Zhamanbayeva, M.Y. Abilova, A.A. Musabekova, A.M. Shaldybayeva. IR- spectroscopic study complex nickel 2,2-dipyridil with citric acid.	58
E. Zhunussova, N. Muhamedganova, A. Naurizbaeva, M. Dysengaliev, G. Muhambetova Complex use of passing petroleum gas for a petrochemical production.	61
Y. Kazakov, G. Turesheva, O. Golovchenko, N. Bergeneva, R. Seisembayev. Mikrosteklosfery as part of ammonium nitrate explosives.	66
A.N. Karimov. Significance of a project work in developing professional expertise of a teacher.	69
B.K. Kasenov, E.S. Mustafin, A.Zh. Becturganova, Sh.B. Kasenova, J.I. Sagintaeva, S.J. Davrenbekov, A. Zh. Abildaeva. X-ray diffraction of cromite $\text{YbM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba).	72
A.R. Kerimkulova, M.M. Koldasbekova, Amir Kenzhehan, M.R. Kerimkulova, Z.A. Mansurov, M.K. Gilmanov. Study of physicochemical properties of nanostructured carbon sorbent cleaning biomolecules.	76
A.R. Kerimkulova, J.M. Basygaraev, E.T. Abylayhanov, M.K. Gilmanov, Z.A. Mansurov. Determination of biologically active bioregulator obtained through nanocarbon sorbents.	81
Ye. Kim, Zh.K. Yeskeldinova, S.B. Rakhmadieva. Phitofilm based on biologically active substances of plants and film-forming polymer.	84
A. Kokanbaev. Necessity terminological and explanatory dictionaries from different branches of chemistry.	87
T.A. Kuketaev, L.M. Kim, A.K. Salkeeva, R. Karenov. Radiolysis and photolysis of tenwater sodium sulphate.	90
L.K. Kudreeva, Zh.N. Kulbayeva, A.P. Kurbatov, M.K. Nauryzbayev, M. Ainamkulova. The electrochemical deposition of perrenate ion in non – aqueous dimethylsulphoxide solutions.	94
Y. Kuyanov, I. Matveyeva, M.M. Burkitbayev. R adon in water of shu river valley.	97
O.P. Loiko, A.I. Khalitova, R.M. Mauletova, B.I. Tuleuov, S.M. Adekenov. The studies of the complex formation reaction between quercetin and rhenium (iv) using spectrophotometric method	102
E.A. Mambetkaziev. Our experience for education in independent Kazakhstan.	106
E.A. Mambetkaziev, F.I. Lobanov, R.A. Mambetkazieva, A.E. Mambetkaziev. Increasing of environmental safety of operating waste storages.	112
Z. Mansurov, Y. Kazakov, V. Zawadzki, A. Kerimkulova, A. Ashkeeva, A. Turesheva. Nanocarbon materials of coniferous trees as part of black powder.	116
Z. Mansurov, Y. Kazakov, R. Abdulkarimova, A. Kosmaganbetova. Raising waterproof of ammonium nitrate explosives	121
Z. Mansurov, E. Ongarbaev, Y. Kazakov, M. Tulepov, B. Nurhamit Research increased susceptibility to the	124

initiation of ammonium nitrate tnt containing mixtures.	
R.N. Matakova, G.L.Badavamova. Trace electrochemical analysis of europium, ytterbium, and cerium under their joint presence in solution.	127
I. Matveyeva, E. Kuyanova, M. Burkitbayev. The maintenance of polonium-210 and lead-210 in soil of the shu river valley.	132
I.Kh. Muldagaliyeva. Continuous pedagogical practice is the key element for preparing students to have careers in socio - pedagogical area.	136
I.Kh Muldagaliyeva. Rationalization as one of the ways to improve chemical education.	139
A.A. Musabekova, A.M. Shaldybayeva, M.U. Abilova. Modified ionic coal-paste electrode in voltampermetria of vanadium (V).	142
Y.S.Musstafin, Ch.B.Omarov, A.A.Muratbekova, R.Z.Kassenov, A.M. Pudov, D.A. Kaykenov, A.S. Satymbaeva, Zh. K. Bogzhanova. X-ray study of ferrites $Tb_2M^I_3Fe_5O_{12}$ (M^I - Li, Na, K).	145
A.I. Niyazbaeva, A.A. Kazbanova. Internet system significance at the chemist teaching.	148
E.K.Ongarbaev, A.K.Ospanova, R.A.Abdykalykova, N.Ashimhan. Modern state of educational process on a speciality «Chemistry».	153
S. Rakhmadiyeva , G. Eligbaeva, G. Kuvshinov, S. Simons, Zh. Yeskeldinova, A. Gazizova. Problems of training engineers chemists of the european model in the light of the bologna process.	155
G.S. Rahymbay, A.M. Argymbayeva, B.D. Burkitbayeva, A.P. Kurbatov. Corrosion processes on magnesium in electrolytes based on the dimethylformamide.	160
S.M. Romanova, Zh.D.Dostay, RG Ryskalyeva. Water quality of rivers district ertisskogo hydroecological.	167
K.T. Rustembekov, A.T. Dyusekeeva, Z.M. Scharipova, A. Amanzhan. Syntesis and thermochemistry of new metal-mixed tellurites.	170
T.R.Ryspekov. Migratory features of nitrates as indicator of functioning of steppe zone of Kazakhstan.	175
N.V. Seraya, A. M. Shaldybayeva, E.A. Mambetkazyev. X – ray radiographic examination of zinc (II) homogeneus complexes with 2,2' – bipyridil.	178
B.A. Serikbayev, D.H. Kamisbaev, Z.Z. Tilepbergen, O. Ahmet, Z. Uteuliev. Electrochemical behavior of shungite modified with ions of cadmium and nickel.	182
B.A. Serikbayev, D.H. Kamisbaev, Z.Z. Tilepbergen, O. Ahmet, Z. Uteuliev. Electro-catalytic properties of tri-(Fe, Co and Ni) shungite composites.	187
B.A. Serikbayev, D.H. Kamisbaev, Z.Z. Tilepbergen, O. Ahmet, Z. Uteuliev. Electro-catalytic properties of bi-(Fe and Co) shungite composites.	191
Ye. Tileuberdi, S. Kozbakarova, Ye.K. Ongarbayev, B.K. Tuleutaev. Z.A. Mansurov. Use of rubber crumb for preparation of asphalt concrete mixtures.	196
Zh.R. Toregozhina, O.I. Ponomarenko, G.O. Turesheva, A.T. Omarov. Ekologo-chemical the problem of utilization of cullet as secondary raw materials.	199
T.V. Tuzova. Uranium-isotops on waters of the Toktogulsky reservoir.	202

МАЗМУНЫ

МОНОМЕРЛЕРДІҢ, СИНТЕТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТАБИҒИ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫПОЛИМЕРЛІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ХИМИЯСЫ ЖӘНЕ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

БЕТТЕР ЖӘНЕ КОЛЛОИДТАР

З.Ф. Аққұлова, А.Қ. Әмірханова, А.Х. Жакина, А.Ж. Ахметова. Минералданған суды гумин полимер комплексстермен тазарту	207
Ш.К. Әмірханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уәли, Л.Н. Сиромеха. Құрамында металлы полимерлі қабықшалардың термиялық тұрақтылығын бағалау	210
А. Асанов, Э.К. Аубакирова. Біртекті немесе әртекті функционалды полиэлектролиттердің кейбір физикалық және коллоидтық-химиялық қасиеттері	214
Р. Байжуманова, Ф. Джерми, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов, Д. Омарова. Капиллярлы газды хроматография көмегімен парафиндермен нафтендердің, арендердің және күкіртті	219
М.М. Бейсебеков, А. Народ, А.А. Сералин, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жұмағалиева, М.Қ. Бейсебеков, А.К. Нұрлыбаев, Ж.Ә. Әбілов. Полиакриламид және полигидроксиэтилакрилат сазды гелдеріне ауыр металл иондарын сорбциялау	224
М.С. Бисенғалиева, М.Н. Жұқұш, И.С. Иргібаева. Коллоидты кадмий сульфиді нанобөлшектерін полиметилметакрилат матрицасына енгізу	228
А.В. Болдашевский, С.Д. Фазылов, О.А. Нүркенов, Т.С. Животова, К.А. Аяпбергенов. Кейбір 4-тиазолидондардың синтезі мен функционалдық мүмкіншіліктері	231
А.Р. Галиева, Г.Қ. Құдайберген, Е.М. Тажбаев, М.Ж. Бүркеев, Т.С. Жұмағалиева, А.Т. Қажмұратова. Акрил қышқылының β-винилоксиэтиламиндінің акрил қышқылымен сополимерлер негізіндегі гидрогельден никель нанобөлшектерінің босап шығу дәрежесіне әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу.	235
Е.Ф. Ғилажов, А.И. Әбілхайыров. Циклді және гетероциклді ацетилен спирттері негізінде мономерлер синтезі	237
А.Н. Дюрягина, Е.А. Кулөмина. Аминді беттік-белсенді заттың алюминий ұнтағының бетінде адсорбциялану үрдістерін зерттеу	242
О.А. Есімова, С.Ш. Құмарғалиева, Г.Д. Исенова, К. Коқуров, Қ.Б. Мұсабеков, Г. Бурумбаева. Полигексаметиленгидрохлориді мен беттік-активті заттардың композицияларының <i>pseudomonadaceae</i> мен <i>enterobacteriaceae</i> бактерияларының өсуіне әсері	244
О.Т. Жылқыбаев. 1-метил-2-фенилдекагидрохинолин-4-онды тотықсыздандыру.	250
Д.А. Жұмадуллаев, Н.А. Корнаухова, Н.А. Закарин, А.И. Ниязбаева. Пилларирленген Al монтмориллонитке жағылған Ni-, Pd-, Pt-өршіткілерінің қышқылдық сипаттамаларына PW_{12} -ГПҚ әсері.	253
Ғ.Е. Жусупова, Ж.Ә. Әбілов, Ж.А. Абдраимова, А.В. Гадецкая, Ж.А. Қожамқұлова, М. Сейлғазы, С.В. Айбулатова, М. Шыңғысбаева. <i>Limonium gmelinii</i> өсімдігінің негізінде алынған дәрілік заттарды стандарттау, биологиялық активтілік және пайдалану.	257
Г.С. Ирмухаметова, В.В. Хуторянский, Г.А. Мун. Полигидроксиэтилакрилат және 3-меркаптопропилметоксисилан негізіндегі тиолданған полимерлердің синтездеу және зерттеу.	261
М.Б. Қатаева, Р.А. Мангазбаева, Р.А. Абдыкалыкова. Гидроксипропилцеллюлоза мен полиметакрил қышқылының сулы орталарда комплекс түзу үрдістерін зерттеу.	266
И.В. Кирилос, Н.М. Иванова, Е.В. Кулакова, Е.А. Соболева, Г.К. Макашева, С.З. Закарин. Қанықпаған n-сақиналы қосылыстардың электокаталитикалық әдісті қолдану арқылы тотығу синтезі	269
С.Ш. Құмарғалиева, А.Г. Аубакирова, К.Б. Бурумбаева, К.Б. Мусабеков, С.Б. Айдарова. Полигексаметилен гидрохлориді – беттік-активті заттар композицияларының беттік керілуі.	276
Г. Мақсұтбек, А.К. Үмбетова. Ақ сақсауылдың химиялық құрамын зерттеу.	280
Л.К. Мамонов, В.А. Завадский, Б.Н. Пономарев, Ю.И. Васильев, В.К. Мурсалиева, Н.Г. Гемеджиева. Құрамында илік заттар бар өсімдік шикізаттарының экстракттарын бөліп алу және зерттеу	285
М.Ю. Маренич, С.Б. Рахмадиева, Е.К. Айбульдинов. Кәдімгі қышабастың химиялық компоненттері	289
А.С. Мәсәлімов, А.Ф. Курманова, А.А. Тур, Р.Р. Рахимов. Фенилтиомочевинаның протолитикалық қасиеттері.	293
А.С. Мәсәлімов, С.Н. Никольский, И.А. Пустолайкина, А.А. Тур. Тұтқыр ортадағы протон көшіру және айырбастаудың динамикалық ЭПР-спектроскопиясы.	298
Н. Мерхатұлы, Л.Т. Балмағамбетова, С.Б. Әбеуова, А.Т. Омарова, Л.Н. Тоқтарова, С.М. Әдікенов. (+) – ханфиллиннің стереобақыланған элиминдену-циклизациясы.	302

Ш.А. Муздыбаева, Е.В. Теут. Полиметалл кен-орнындағы шахта суларын ауыр металл иондарынан (Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺) коллоидтық-химиялық жолмен тазарту.	305
М.С. Мұқанова, Қ.Б. Ержанов. Тетрагидротиопиран қатарындағы аминодиацетиленді спирттер және гликоллердің стереохимиясы.	309
Г.А. Мун, Г.Ж. Елигбаева, А.А. Шайхутдинова, Г.С. Ирмухаметова, Ж.К. Жатқанбаева. Жаңа сызықты және торлы термосезімтал сополимерлердің дизайн.	312
Ұ. Нақан, Р.К. Рахметуллаева, Р.Г. Қаржаубаева, А.Қ. Тоқтабаева. Никель нанобөлшектері бар сополимерлерді алу және олардың термосезімталдық қасиеттерін зерттеу.	316
А. Народ, М.М. Бейсебеков, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жұмағалиева, М.Қ. Бейсебеков, Ж.Ә. Әбілов. Полиакриламид және поли-2-гидроксиэтилакрилат сазды гельдеріне беттік белсенді заттарды сорбциялау	320
О.А. Нүркенов, С.Д. Фазылов, И.В. Кулаков, Ж.С. Ахметкаримова, Ж.Б. Сатпаева, Ж.Х. Мулдахметов. N-аминосірке қышқылы гидразидтерінің ортоқұмырсқа қышқылымен әрекеттесуі жөнінде	324
Ж.А. Нурпеисова, Р.А. Маңғазбаева. Метилцеллюлоза қатысында интерполимерлі комплекстердің түзілуіне молекулалық масса мен концентрация әсері	327
Қ.И. Омарова, А.О. Адильбекова, Қ.Б. Мусабеков, А. Сатмбекова. Полиакрил, полиметакрил қышқылдары және ионды емес БАЗ - ОП-10 негізіндегі поликомплексстер қатысындағы тұрақтылығы.	330
Д.А. Омарова, Р.А. Байжуманова, А.О. Абдикулова, Н.К. Тусупбаев, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов. Полиметалды шикізатты байыту процестеріне арналған Қазақстан көмірсутек өнімдерін қолданып жаңа отандық АКА-9 флотореагентін синтездеу.	336
Х.К. Оспанов. Қатты зат пен сұйық заттың шекарасындағы жүретін физика-химиялық үрдістерін басқару теориясы мен келекшекте қолдануы.	340
М.А. Оспанов, Р.И. Басқұмбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Тұрмұханова 1,2-диметил-4-фенилэтинил-4-окси- <i>транс</i> -декагидрохинолин туындыларының синтезі және құрылысы	353
С.Н. Рахадилова, Ж.К. Жатқанбаева. Винилбутил эфирі мен малеин ангидридін негізіндегі сополимердің катионды полимермен фазааралық шекарадағы комплекс түзуі	357
Р.К. Рахметуллаева, Ұ. Нақан, Е.В. Ан, А.С. Жарқимбаев, Е.М. Шайхүтдінов. Полимерлі гидрогельдің термосезімтал қасиеттеріне күміс нанобөлшектерінің әсері	362
А.С. Рахова, А.Б. Ниязбекова, С.С. Даулеткалиева, Г.С. Қуанышева. Полимерлі модифицирленген фосфаттардың қорғаныштық қасиетін зерттеу	365
Б.Ә. Сәрсенбаев, В.К. Мүрсалиева, Н.А.Сұлтанова, Л.К.Мамонов, Б.Н. Үсенбеков. Стевия және стахис өсімдіктерін құрамындағы биологиялық белсенді заттарға байланысты фитохимиялық талдау	370
А.М. Саршешева А.М., Г.Ж. Қайралапова, Ш.Н. Жұмағалиева, М.Қ. Бейсебеков, Ж.Ә. Әбілов. Поликарбон қышқылдары мен бентонит сазы негізіндегі композицияларының металл тұздары ерітіндісіндегі ісінгіштігі	374
Г.А. Сейтимова, А.Т. Калиев, Б.Қ. Есқалиева, Г.Ш. Бурашева, Ж.Ә. Әбілов, Хаджи Ақбар Айс. Climasoptera (климакоптера) тектес өсімдіктердің кейбір түрлерінің хлороформ экстрактысын зерттеу	380
А.А. Сералин, Э.Е. Мусаева, М.М. Бейсебеков, М.Т. Өмірзақов, Ж.Ә. Әбілов, М.Қ. Бейсебеков. Поливинил спирті және бентонит сазы негізінде криогельдермен Pb ²⁺ иондарын сорбциялау	384
Т.П. Сериков, А.Т. Сагинаев, С.Ж. Жумағалиев. Кейбір моноорынбасқан адаманттардың масс-спектрлік күйі.	387
Х.А. Суербаев, К.М. Шалмағамбетов, Г.Ж. Сейтенова, Ф.М. Қанапиева. Гидроксиарендерді металлалкилкарбонаттармен карбоксилдеу	389
Х.А. Суербаев, Қ.М. Шалмағамбетов, Г.М. Абызбекова, Г.Ж. Жақсылықова. Көміртек оксидтері негізінде биологиялық активті заттарды синтездеу	393
М. Сүлеймен, S. Machmudah, М.Ю. Иванова, М. Sasaki, М. Goto. <i>Salvia stepposa</i> CO ₂ -экстракттың құрамы.	396
Н.А. Султанова, М.А. Бийсенбаев, Б.К. Есқалиева, Г.Ш. Бурашева, М. Сейлгазы, Ж.А. Абилов, З.А. Мансуров, Г.Е. Жусупова. Өсімдік дәрілік субстанцияларды тазалау және бөлуге арналған жаңа отандық құрылымдық наносорбенттерді қолданудың тиімділігі.	398
С.М. Тәжібаева, Г. Сейт, А.Б. Оразымбетова, А.Қ. Таныбаева, Қ.Б. Мұсабеков, А.Қ. Қоқанбаев. Арал аймағы топырағын гумин қышқылы тұздарының поликомплексстерімен құрылымдандыру.	403
А.Қ. Тоқтабаева, Р.Қ. Рахметуллаева, Г.А. Мун. 2-гидроксиэтилакрилат пен метилметаркрилат гидрогелдерінің ісіну қабілеттілігіне иондық күштің әсері.	407
А.Қ. Тоқтабаева, М. Якияева, Г.А. Мун. 2-Гидроксиэтилакрилат және метилметакрилат сополимер гельдерінің полиакрил қышқылының сулы ерітінділерінде комплекс түзуі.	411
А.Қ. Тоқтабаева, Е.М. Шайхутдинов, Ф.Р. Султанов, М.А. Якияева, Г.А. Мун. Акрил полиқышқылдарының ауыспалы металл иондарымен комплекстүзуі және олардың стимулсезімтал қасиеттері	416
Ж. Тоқтарбай, Ж.Б. Оспанова, Қ.Б. Мұсабеков. Халықтық әдіспен алынған қара сабынның коллоидтық-химиялық қасиеттері.	419
М. Тоқтарбек, Г.Ш. Бурашева, Б.Қ. Есқалиева, Ж.Ә. Әбілов, А.А. Тұрғынбаева. Қара (<i>Carum Black</i>) және Зеравшан (<i>Bunium Seravschanicum</i>) тминдеріндегі органикалық қышқылдар.	423

М.Ж. Турмуханова, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова, А.Ш. Муханбеткалиев. 1-карбэтоксиметил- <i>транс</i> -декагидрохинолин туындыларын алу және масс-спектрометриялық зерттеу.	428
М.Ж. Турмуханова, Ж.А. Абилов, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова. 1-карбэтоксиметил- <i>транс</i> -декагидрохинолин туындыларының кеңістіктегі құрылысы.	432
П.И. Үркімбаева, А. Ақбаева, И.П. Табакаева, Ш.Р. Жетпісбаев, Ж.Ж. Қонырбаева. Дифильді сополимерлер негізіндегі өзара енетін торлардың радиация-химиялық синтезі.	437
П.И. Үркімбаева, А.Қ. Тоқтабаева, М.А. Якияева Диметиламиноэтилметакрилат - акрил қышқылы сополимерлері негізінде алынған жаңа полиамфолитті гидрогельдер.	442
Е.М. Шайхутдинов, Г.А. Мун. Ионсыз полимерлер мен полиакрил қышқылының сулы ерітінділердегі интерполимерлі реакциялары.	445
Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейтқалиева, А.Ж. Жеңісова, С.Х. Хұсаин, А.А. Тұрғанбаева. Жәй винил эфирлерінің полиакрил және полиметакрил қышқылдарымен интерполимерлік комплекстері.	452
З.А. Мансуров. Қазақстандағы нанотехнологияның дамуы туралы.	456
Т.В. Шакиева, В.С. Емельянова, Ж.К. Қаирбеков, Ж.К. Мылтықбаева, Ж. Турабекова, Н.В. Айбулатова, Ж. Оспан. Ультрадыбысты өрісте сулы ерітіндіде фенолдың каталитикалық сульфототығуы.	457

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ, СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

КОЛЛОИДЫ И ПОВЕРХНОСТИ

З.Г. Аккулова, А.К. Амирханова, А.Х. Жакнина, А.Ж. Ахметова. Гуминовые полимерные комплексы в очистке минерализованной воды.	207
Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали, Л.Н. Сиромеха. Оценка термической стабильности металлсодержащих полимерных пленок.	210
А. Асанов, Э.К. Аубакирова. Некоторые физические и коллоидно-химические свойства однородных или неоднородных функциональных полиэлектролитов.	214
Р. Байжуманова, Ф. Джерми, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов, Д. Омарова. Инновационный метод прямого определения парафинов, нафтенов, аренов и серосодержащих соединений методом капиллярной газовой хроматографии.	219
М.М. Бейсебеков, А. Народ, А.А. Сералин, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, А.К. Нурлибаев, Ж.А. Абилов. Сорбция ионов тяжелых металлов на глинистых гелях полиакриламида и поли-2-гидроксипропилакрилата.	224
М.С. Бисенгалиева, М.М. Жукуш, И.С. Иргибасева. Внедрение коллоидных наночастиц сульфида кадмия в матрицу полиметилметакрилата.	228
А.В. Болдашевский, С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, Т.С. Животова, К.А. Аяпбергенов. Синтез и функциональные возможности некоторых 4-тиазолидонов.	231
А.Р. Галиева, Г.К. Кудайберген, Е.М. Тажбаев, М.Ж. Буркеев, Т.С. Жумагалиева, А.Т. Кажмуратова. Исследование влияния различных факторов на высвобождение наночастиц никеля из гидрогелей на основе сополимеров В – винилоксиэтиламида акриловой кислоты с акриловой кислотой.	235
Е.Г. Гиладжов, А.И. Абилхайров. Синтез мономеров на основе циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов.	237
А.Н. Дюрягина, Е.А. Кулёмина. Исследование процессов адсорбции аминокислотного поверхностно-активного вещества на поверхности алюминиевой пудры	242
О.А. Есимова, С.Ш. Кумаргалиева, Г.Д. Исенова, К. Кокуров, К.Б. Мусабеков, Г. Бурумбаева. Влияние композиций гидрохлорида полигексаметиленгуанидина с поверхностно-активными веществами на рост бактерий <i>Pseudomonadaceae</i> и <i>Enterobacteriaceae</i> .	244
О. Т. Жилкибаев. Восстановление 1-метил-2-фенилдекагидрохинолин-4-она.	250
Д.А. Жумадуллаев, Н.А. Корнаухова, Н.А. Закаринна, А.И. Ниязбаева. Влияние PW_{12} -ГПК на кислотные характеристики Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный Al	253

монтмориллонит.	
Г.Е. Жусупова, Ж.А. Абилов, Ж.А. Абдраимова, А.В. Гадецкая, Ж.А. Кожамкулова, М. Сейлгасы, С.В. Айбулатова, М. Шынгысбаева. Стандартизация, биологическая активность и применение лекарственных средств, полученных на основе растений <i>LIMONIUM GMELINII</i> .	257
Г.С. Ирмухаметова, В.В. Хуторянский, Г.А. Мун. Синтез и исследование тиолированных полимеров на основе полигидроксиэтилакрилата и 3-меркаптопропилметоксисилана.	261
М.Б. Қатаева, Р.А. Мангазбаева, Р.А. Абдыкалькова. Исследование процессов комплексообразования гидроксипропилметилцеллюлозы и полиметаакриловой кислоты в водных средах	266
И.В. Кирилос, Н.М. Иванова, Е.В. Кулакова, Е.А. Соболева, Г.К. Макашева, З.С. Закарин. Применение электрокаталитического метода восстановления для синтеза насыщенных п-гетероциклических соединений.	269
С.Ш. Кумаргалиева, А. Аубакирова, Г. Бурумбаева, К.Б. Мусабеков, С.Б. Айдарова Поверхностное натяжение композиций полигексаметилен гуанидина гидрохлорид–поверхностно-активные вещества.	276
Г. Максутбек, А.К. Умбетова. Исследование химического состава саксаула белого.	280
Л.К. Мамонов, В.А. Завадский, Б.Н. Пономарев, Ю.И. Васильев, В.К. Мурсалиева, Н.Г. Гемеджиева. Получение и исследование экстрактов растительного сырья, содержащих дубильные вещества .	285
М.Ю. Маренич, С.Б. Рахмадиева, Е.К. Айбульдинов. Химические компоненты сурепки обыкновенной	289
А.С. Масалимов, А.Ф. Курманова, А.А. Тур, Р.Р. Рахимов. Протолитические свойства фенилтиомочевины.	293
А.С. Масалимов, С.Н. Никольский, И.А. Пустолайкина, А.А. Тур. Динамическая ЭПР-спектроскопия протонного переноса и обмена в вязких средах	298
Н. Мерхатулы, Л.Т. Балмагамбетова, С.Б. Абеуова, А.Т.Омарова, Л.Н. Токтарова, С.М. Адекенов. Стереоконтролируемое элиминирование-циклизация (+) – ханфиллина	302
Ш.А. Муздыбаева, Е.В. Теут. Коллоидно-химическая очистка шахтных вод полиметаллического месторождения от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})	305
М.С. Муканова, К.Б. Ержанов. Стереохимия аминокетилэтиленовых спиртов и гликолей тетрагидротиопиранового ряда.	309
Г.А. Мун, Г.Ж. Елигбаева, А.А. Шайхутдинова, Г.С. Ирмухаметова, Ж.К. Жатканбаева. Дизайн и функционирование новых термочувствительных сополимеров линейной и сетчатой структуры.	312
У. Накан, Р.К. Рахметуллаева, Р.Г. Каржаубаева, А.К. Токтабаева. Получение сополимеров с наночастицами никеля и изучение их термочувствительных свойств.	316
А. Народ, М.М. Бейсебеков, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов. Сорбция поверхностно активного вещества на глинистых гелях полиакриламид и поли-2-гидроксиэтилакрилата.	320
О.А. Нуркенов, С.Д. Фазылов, И.В. Кулаков, Ж.С. Ахметкаримова, Ж.Б. Сатпаева, Ж.Х. Мулдахметов. О взаимодействии гидразидов п-аминоуксусной кислоты с ортомуравьиным эфиром	324
Ж.А. Нурпеисова, Р.А. Мангазбаева. Влияние молекулярной массы и концентрации на образование интерполимерных комплексов с участием метилцеллюлозы	327
К.И. Омарова, А.О. Адильбекова, К.Б. Мусабеков, А. Сатмбекова. Устойчивость эмульсий в присутствии поликомплексов на основе полиакриловой и полиметаакриловой кислот и неионного ПАВ ОП-10.	330
Д.А. Омарова, Р.А. Байжуманова, А.О. Абдикулова, Н.К. Тусупбаев, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов. Синтез и свойства нового пенообразователя АКА-9 для процессов флотации полиметаллического сырья на базе продуктов переработки углеводородного сырья Казахстана.	336
Х.К. Оспанов. Теории управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело-жидкость и перспективы ее использования.	340
М.А. Оспанов, Р.И. Баскумбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Турмуханова. Синтез и строение 1,2-диметил-4-фенилэтинил-4-окси- <i>транс</i> -декагидрохинолиновых производных.	353
С.Н. Рахадилова, Ж.К. Жатканбаева. Комплексообразование сополимера на основе винилбутилового эфира и малеинового ангидрида с полимером катионного типа на межфазной границе	357
Р.К. Рахметуллаева, У. Накан, Е.В. Ан, А.С. Жаркимбаев, Е.М. Шайхутдинов. Влияние наночастиц серебра на термочувствительные свойства полимерных гидрогелей	362
А.С. Рахова, А.Б. Ниязбекова, С.С. Даулеткалиева, Г.С. Куанышева Исследование ингибирующих свойств модифицированных полимерных фосфатов	365
Б.А. Сарсенбаев, В.К. Мурсалиева, Н.А. Султанова, Л.К. Мамонов, Б.Н. Усенбеков. Фитохимический анализ стевии и стахиса на содержание биологически активных веществ.	370
А.М. Саршешева, Г.Ж. Қайралапова, Ш.Н. Жумағалиева, М.Қ. Бейсебеков, Ж.Ә. Әбілов. Набухание композиции на основе поликарбонатов кислот и бентонитовой глины в растворах солей металлов.	374
Г.А. Сейтимова, А.Т. Калиев, Б.К. Ескалиева, Г.Ш. Бурашева, Ж.А. Абилов, Хаджи Акбар Айс. Исследование хлороформного экстракта некоторых видов растений рода <i>Climacoptera</i> (<i>Климмаконтера</i>)	380
А.А. Сералин, Э.Е. Мусаева, М.М. Бейсебеков, М.Т. Омирзаков, Ж.А. Абилов, М.К. Бейсебеков.	384

Сорбция ионов Pb^{2+} криогелями на основе поливинилового спирта и бентонитовой глины.	
Т.П. Сериков, А.Т. Сагинаев, С.Ж. Жумагалиев. Масс-спектрометрическое поведение некоторых монозамещенных адамантанов.	387
Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов, Г.Ж. Сейтенова, Ф.М. Канапиева. Карбоксилирование гидроксиаренов металлалкилкарбонатами.	389
Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов, Г.М. Абызбекова, Г.Ж. Жаксылыкова. Синтезы биологически активных веществ на основе оксидов углерода.	393
Е.М. Сүлеймен, S. Machmudah, М.Ю. Иванова, М. Sasaki, М. Goto. Состав CO_2 -экстракта <i>SALVIA STEPPOSA</i>	396
Н.А. Султанова, М.А. Бийсенбаев, Б.К. Ескалиева, Г.Ш. Бурашева, М. Сейлгазы, Ж.А. Абилов, З.А. Мансуров, Г.Е. Жусупова. Эффективность применения новых отечественных структурированных наносорбентов для очистки и разделения лекарственных растительных субстанций.	398
С.М. Тажибаева, Г. Сейт, А.Б. Оразымбетова, А.К. Таныбаева, К.Б. Мусабеков, А.К. Коканбаев. Структурирование почвы аральского региона поликомплексами солей гуминовых кислот.	403
А.К. Токтабаева, Р.К. Рахметуллаева, Г.А. Мун. Влияние ионной силы на набухающую способность гелей 2-гидроксиэтилакрилата и метилметакрилата.	407
А.К. Токтабаева, М. Якияева, Г.А. Мун. Комплексообразование гелей сополимеров 2-гидроксиэтилакрилата и метилметакрилата с водными растворами полиакриловой кислоты.	411
А.К. Токтабаева, Е.М. Шайхутдинов, Ф.Р. Султанов, М.А. Якияева, Г.А. Мун. Комплексообразование акриловых поликислот с ионами переходных металлов и их стимулчувствительные свойства	416
Ж. Токтарбай, Ж.Б. Оспанова, К.Б. Мусабеков. Коллоидно-химические свойства мыла, полученного народным способом	419
М. Токтарбек, Г.Ш. Бурашева, Б.К. Ескалиева, Ж.Э. Абилов, А.А. Тургынбаева. Органические кислоты черного (<i>Carum Black</i>) и зеравшанского (<i>Bunium Seravschanicum</i>) тминов.	423
М.Ж. Турмуханова, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова, А.Ш. Муханбеткалиев. Синтез и масс-спектрометрическое исследование производных 1-карбэтоксиметил- <i>транс</i> -декагидрохинолина	428
М.Ж. Турмуханова, Ж.А. Абилов, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н.Келжанова. Пространственное строение производных 1-карбэтоксиметил- <i>транс</i> -декагидрохинолина.	432
П.И. Уркимбаева, А. Акбаева, И.П. Табакаева, Ш.Р. Жетписбаев, Ж.Ж. Кобырбаева. Радиационно-химический синтез взаимопроникающих сеток на основе дифильных сополимеров.	437
П.И. Уркимбаева, А.К. Токтабаева, М.А. Якияева. Новые полиамфолитные гидрогели, полученные на основе сополимеров диметиламиноэтилметакрилата - акриловой кислоты.	442
Е.М. Шайхутдинов, Г.А. Мун. Интерполимерные комплексы и гидрофильные ассоциаты, образованные водородными связями в водных растворах.	445
Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейткалиева, А.Ж. Женисова, С.Х. Хусаин, А.А. Турганбаева. Интерполимерные комплексы сополимеров простых виниловых эфиров с полиакриловой и полиметакриловой кислотами.	452
З.А. Мансуров. О развитии нанотехнологий в Казахстане.	456
Т.В. Шакиева, В. С. Емельянова, Ж. К. Каирбеков, Ж.К. Мылтыкбаева, Ж. Турабекова, Н.В. Айбулатова, Ж. Оспан. Каталитическое сульфюокисление фенола в водных растворах в ультразвуковом поле.	457

CONTENTS

CHEMICAL TECHNOLOGY OF MONOMERS, SYNTHETIC AND NATURAL COMPOUNDS

CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

COLLOIDS AND SURFACES

Z.G. Akkulova, A.K. Amirchanova, A. Ch. Zhakina, A.Zh. Achmetova. The humic polymer complexes for cleaning of mineralized water	207
Sh.K. Amerkhanova, R.M. Shlyapov, A.S. Uali, L.N. Siromakha. Estimation of thermostability of metal containing polymer films	210
A. Asanov, E.K. Aubakirova. Some physical and colloid chemical properties of homogeneity or heterogeneity	214

functional polyelectrolytes.	
R. Baizhumanova, F. Germi, S.N. Kalugin, Zh.A. Abilov, D. Omarova. Innovational method of direct determination of sulphur, paraffins, naphthenes, aromatics content by capillary high resolution gas chromatography	219
M.M. Beisebekov, A.Narod, A.A. Seralin, R.S. Iminova, Sh. N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, A.K. Nurlibaev, Zh. A. Abilov. Sorption of ions heavy metals on the clay gels of polyacrylamide and poly-2-hydroxethylacrylate	224
M.S. Bissengaliyeva, M.M. Zhukush, I.S. Irgibaeva. The embedding of colloidal cadmium sulfide nanoparticles in PMMA matrix	228
A.B. Boldachevsky, S.D. Fazylov, O.A. Nurkenov, T.S. Zhyvotova, K.A. Aiapbergenov. Synthesis and functional possibility of some 4-tiazolidonov	231
A.R. Galieva, G.K. Kudaibergen, E.M. Tazhbaev, M.Zh. Burkeev, T.S. Zhumagalieva, A.T. Kazhmuratova. Investigation of influence different factors on liberation nickel nanoparticles into the hydrogels based on copolymers B-vyniloxyethylamide of acrylic acid with acrylic acid.	235
T.G. Gilazhov, A.I. Abilkhairov. Synthesis of monomers on the basis of cyclic and heterocyclic acetylene alcohols	237
A.N. Djurjagina, E.A. Kulyomina. Research of processes of adsorption amino compound of surface-active substance on the surface of aluminium powder	242
O.A. Esimova, S.Sh. Kumargaliyeva, G.D. Isenova, K. Kokurov, K.B. Musabekov, G. Burumbaeva. Influence of the composition of hydrochloride polyhexametyleneguanidine with surfactants on growth Pseudomonadaceae and Enterobacteriaceae bacterium	244
O.T. Zhilkibayev. Reduction of 1-methyl-2-phenyldecahydroquinolin-4-one	250
D.A. Zhumadullaev, N.A. Kornauhova, N.A. Zakarina, A.I. Niyazbaeva Influence OF PW ₁₂ – GPK to acid characteristics of Ni-, Pd-, influence of PW ₁₂ -GPK to acid characteristics of Ni-, Pd-, Pt- catalyzers, deposited to pyllaryed Al montmorillonite.	253
G.E. Zhusupova, Zh.A. Abilov, Zh.A. Abdraimova, A.V. Gadetskaya, Zh.A. Kozhamkulova, M. Seilgazy, C.V. Aibulatova, M. Shingisbaeva. Standardization, biological activity and application of medicines from plants <i>limonium gmelinii</i>	257
G.S. Irmukhametova,¹ V.V. Khutoryanskiy,² G.A. Mun¹ Synthesis and characterization of thiolated polymers based on polyhydroxyethylakrylate and 3-mercaptopropylmethoxysilane.	261
M.B. Katayeva, R.A. Mangazbayeva, R.A. Aabykalykova. Investigation of complex formation processes of hydroxypropylmethylcellulose and polymethacrylic acid in aqueous solutions	266
I.V. Kiriljus, N.M. Ivanova, E.V. Kulakova, E.A. Soboleva, G.K. Makasheva, S.Z. Zakarin. Application of an electrocatalytic method of reduction for synthesis of saturated n-heterocyclic compounds	269
S.Sh. Kumargaliyeva, A. Aubakirova, G. Burumbaeva, K.B. Musabekov, S.B. Aidarova. Surface tension of compositions of polyhexametyleneguanidine hydrochloride – surfactants	276
G. Maksytbek, A.K. Umbetova. Research of the chemical compound of the haloxylon persicum	280
L.K. Mamonov, V.A. Zavadskiy, B.N. Ponomarev, Ju.I. Vassilyev, V.K. Mursaliyeva, N.G. Gemejiyeva. Isolation and investigation extracts from raw material of tanniferous plants.	285
M. Yu. Marenich, S. B. Rakhmadiyeva., Ye. K. Aibuldinov. Chemicals of common bitercress	289
A.S. Masalimov, A.F. Kurmanova, A.A. Tur, R.R. Rachimov. The protolytic properties of phenyltiourea	293
A.S. Masalimov, S.N. Nikolski, I.A. P ustolaikina, A.A. Tur. Dynamic epr-spectroscopy of the proton transfer and exchange in viscous medium	298
N. Merhatuly, L.T. Balmagambetova, S.B. Abeuova, A.T. Omarova, L.N. Toktarova, S.M. Adekenov. Stereocontrolled eliminacion-cyclization of (+)-hanphylline	302
Sh.A. Muzdybaeva, E.V. Teut. Colloid-chemical purification of mine water of polymetallic ion field from ions of heavy metals (Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺)	305
M.S. Mukanova, K.B. Yerzhanov. Stereochemistry of the aminodiacetylenic alcohols and glycols of tetrahydrothiopyran row.	309
G.A. Mun, G.Zh. Yeligbayeva, A.A. Shaikhudinova, G.S. Irmukhametova, Zh.K. Zhatkanbayeva. Design and functioning of new thermosensitive copolymers of linear and meshwork structure	312
Y. Nakano, R.K. Rahmetullaeva, R.G. Karzhaubaeva, A.K. Toktabaeva The resulting copolymer with nanoparticles of nickel and to study their thermosensitive properties of	316
A. Narod, M.M. Beisebekov, R.S. Iminova, Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov. Sorbtion of superficially active substances on the clay gels of polyacrylamide and poly-2-hydroxethylacrylate	320
O.A. Nurkenov, S.D. Fazylov, I.V. Kulakov, J.C. Achmetkarimova, J.B. Satpaeva, J.Ch. Muldachmetov. Interaction of n-hydrazide aminouksusnoy acid with ortomuravinym esters	324
Zh.A. Nurpeysova, R.A. Mangazbayeva. Influence of molecular weight and concentration on the formation of interpolymer complexes with methylcellulose.	327
K.I. Omarova, A.O. Adilbekova, K.B. Musabekov, A. Satmbekova. Stability of emulsion at the presence of polycomplexes based on polyacrylic and polymethacrylic acids and nonionic surfactant OP-10	330
D.A. Omarova, R.A. Baizhumanova, A.O. Abdikulova, N.K. Tusupbaev , S.N. Kalugin, J.A. Abilov The	336

synthesis and properties of the new foam AKA-9 to improve the flotation process of Kazakhstans polimetalic raw materials, which based on hydrocarbon products.	
Kh. K. Ospanov. Theory of controlling. A physico-chemical process-taking place at the interface solid-liquid.	340
M.A. Ospanov, R.I. Baskumbayev, N. Kelzhanova, Zh. A. Abilov, M.Zh. Turmukhanova. Synthesis and structure of derivatives of 1,2-dimethyl-4-phenylethyne-4-oxy-trans-decahydroquinoline	353
S.N. Rahadilova, Z.K. Zhatkanbaeva. Complex formation on the basis of copolymers of an alternating structure vinylbutyl ether and malein anhydride with the polymer of cationic type on interphase border	357
R.K. Rachmetullaeva, Y. Nakano, E.V. An, A.S. Zharkimbaev, E.M. Shajhutdinov. Effect of silver nanoparticles to properties termochustvitelnye polymer hydrogels	362
A.S. Rakhova, A.B. Niyazbekova, S.S. Dauletkalieva, G.S. Kuanysheva. Research of inhibitor properties of the modified polymeric phosphates	365
B.A. Sarsenbaev, V.K. Mursaliyeva, N.A. Sultanova, L.K. Mamonov, B.N. Ussenbekov. Phytochemical analysis of stevia and stachys on contents biological active substances	370
A.M. Sarshesheva, G.Zh. Kairalapova, Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov. Swelling compositions based polycarboxylic acids and bentonite clays in solutions of salts of metals	374
G.A. Seitimova, A.T. Kaliyev, B.K. Yeskaliyeva, G.Sh. Burasheva, Zh.A. Abilov, Hajiakber Aisa. The study of chloroform extract of some species of the plants genus <i>climacoptera</i>	380
A.A. Seralin, E.Y. Musayeva, M.M. Beysebekov, M.T. Omyrzakov, Zh.A. Abilov, M.K. Beysebekov. Sorption of ions Pb^{2+} by cryogels on the basis of polyvinyl alcohol and bentonite clay	384
T.P. Serikov, A.T. Caginaev, S.Zh. Zhumagaliev. Mass behavior of some spectrometric monosubstituted adamantanes.	387
Kh.A. Suerbaev, K.M. Shalmagambetov, G.Zh. Seitenova, F.M. Kanapieva. Carboxylation of the hydroxyarens by metalalkylcarbonates	389
Kh.A. Suerbaev, K.M. Shalmalambetov, G.M. Abyzbekova, G.Zh. Zhaksylykova. Synthesize of biological active substances on base carbom oxides	393
Ye.M. Suleimen, S. Machmudah, M.Yu. Ivanova, M. Sasaki, M. Goto. Composition of CO_2 -extract of <i>salvia stepposa</i>	396
N.A. Sultanova, M.A. Biysenbaev, B.K. Eskalieva, G.Sh. Burasheva, M. Seilgazy, Zh.A. Abilov, Z.A. Mansurov, G.E. Zhusupova Efficiency of application of the new original structured nanosorbents for purification and separation of medicinal substances.	398
S.M. Tazhibaeva, G.Seit, A.B. Orazymbetova, A.K. Tanybaeva, K.B. Musabekov, A.K. Kokanbaev. Structurization of the Aral region soil by polycomplexes of humic acids salts.	403
A.K. Toktabaeva, R.Kh. Rachmetullaeva, G.A. Mun. Influence of ionic strength on swelling of 2-hydroxyethylakrylate and methylmetacrylate gels.	407
A.K. Toktabayeva, M. Yakiyeva., G.A. Mun. Complex formation of 2-hydroxyethylakrylate and methylmethacrylate copolymer gels with water solutions of polyacrylic acid.	411
A.K. Toktabaeva, E.M. Shaihutdinov, V.R. Sultanov, M.A. Yakiyayeva, G.A. Mun. Complexation acrylic polyacids with transition metal ions and their properties stimulchuvstvitelnye	416
Zh. Toktarbay, Zh.B. Ospanova, K.B. Musabekov. Colloid-chemical properties of the black soap made by the national way.	419
M. Toqtarbek, G. Sh. Burasheva, B. K. Eskalieva, Zh.A. Abilov, A.A. Turgumbaeva. Organic acids black (carum black) and zeravshansky (bunium seravschanicum) caraway seeds.	423
M.Zh. Turmukhanova, V.V. Chernykh, M.A. Ospanov, N. Kelzhanova, A.Sh. Mukhanbetkaliev. Synthesis and mass spectrometric studies of derivatives of 1-carbetoxyethyl-trans-decahydroquinoline	428
M.Zh. Turmukhanova, Zh.A. Abilov, V.V. Chernykh, M.A. Ospanov, H. Kelzhanova. The spatial structure of derivatives of 1-carbetoxyethyl-trans-decahydroquinoline	432
P.I. Urkimbayeva, A. Akbaeva, I.P. Tabakayeva, Sh.R. Zhetpiisbayev, Zh.Zh. Konyrbayeva. Radiative chemical synthesis of interpenetrating network on basis of oil and water sensitive copolymers.	437
P.I. Urkimbaeva, A.K. Toktabaeva, M.A. Yakiyayeva. The new polyampholytic hydrogels based on copolymers of dimethylaminoethylmetacrilate - acrylic acid.	442
E.M. Shaikhutdinov, G.A. Mun. Interpolymer reactions of nonionic polymers with polyacrylic acid in aqueous solutions	445
E.M. Shaikhutdinov, N.Zh. Seitkaliyeva, A.Zh. Zhenisova, S.Kh. Khussain, A.A. Turganbaieva. Interpolymer complexes of vinyl ether copolymer with polyacrylic and polymethacrylic acids.	452
Z. Mansurov. The development of nanotechnology in Kazakhstan.	
T.B. Shakieva, B.C. Emelianova, Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva, Zh. Turabekova,	456
H.B. Aibulatova, Zh. Ospan. Catholic sulfoxidation of phenol in water solution in ultrasonic field	457

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ КАЗНУ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

М.М. Буркитбаев, Е.К. Онгарбаев

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, Erdos.Ongarbaev@kaznu.kz

Рассмотрена краткая история становления химического факультета и изложены современное состояние и задачи дальнейшего развития.

Развитие химического образования и химической науки в Республике связано с химическим факультетом КазНУ им. аль-Фараби. Анализ истории факультета дает возможности говорить о большой роли химического факультета в подготовке квалифицированных кадров для химической науки и промышленности. В настоящее время химическая наука и образование рассматривается как приоритетная отрасль развития Республики, обеспечивающее технологическое развитие и экологическую безопасность.

Химический факультет был одним из трех первых факультетов, открытых в 1934 году, и начал свою работу в составе трех преподавателей и трех лаборантов. Организатором и первым деканом факультета с 1935 по 1938 гг. был академик АН КазССР А.Б. Бектуров. Впоследствии факультетом руководили академик АН СССР Н.Н. Ворожцов (1938-1944 гг.), член-корр. АН КазССР И.Н. Азербайев (1944-1946 гг.), академик АН КазССР М.И. Усанович (1946-1948 гг.), проф. А.И. Шлыгин (1948-1950 гг.), академик АН КазССР М.Т. Козловский (1950-1953 гг.), доц. С.Т. Омаров, доц. К.А. Крупеникова (1953-1955 гг.).

На первых порах не было оборудования, не хватало педагогических кадров. Первые годы организации факультета были насыщены налаживанием учебного процесса, подготовкой лабораторий, приобретением оборудования, реактивов, учебной литературы, разработкой программ, методических пособий. Большую помощь оказал Ленинградский университет, было передано много оборудования, химической посуды, книг для библиотеки. Академик А.Б. Бектуров был инициатором приглашения молодых талантливых специалистов из крупных городов Советского Союза. Так, были приглашены в свое время Д.В. Сокольский, М.Т. Козловский, М.И. Усанович, В.В. Стендер, В.Ф. Сергеева, А.А. Глаголев, Т.К. Чумбалов, А.Ш. Шарифканов и другие, ставшие впоследствии выдающимися учеными, профессорами, академиками АН КазССР и основоположниками научных школ.

В 1938 году был организован первый прием аспирантов. В это время на факультете были 4 кафедры: неорганической химии, аналитической химии, органической химии и физической химии. В 1945 году была создана кафедра катализа и технической химии.

Особое место занимает деятельность Б.А. Беремжанова как декана химического факультета Казахского государственного университета. Бессленный декан факультета в течение 26 лет (1954-1980 гг.), Б.А. Беремжанов много сил и энергии приложил для строительства нового корпуса и организации на факультете 6 новых кафедр и проблемных лабораторий: химии редких элементов (1959 г.), химии высокомолекулярных соединений (1963 г.), общей химии (1971 г.), химии природных соединений (1971 г.), коллоидной химии (1972 г.), химической кинетики и горения (1978 г.). Под его руководством химический факультет стал передовым учебным и научным центром университета. По рейтингу уровня образования в СССР химический факультет КазГУ занимал в то время третье место после Московского и Ленинградского университетов. Эти достижения неразрывно связаны с именем и деятельностью Батырбека Ахметовича.

С момента образования и до 1970-х годов химический факультет готовил специалистов по одной специальности – «Химия» на дневном и вечернем отделениях (с 1957 г.). С 1958 г. занятия велись на двух языках – казахском и русском. Затем было введено 2 направления на дневном отделении (научное и педагогическое), а на вечернем отделении осталась специализация – химия.

Большим событием в химической жизни республики стало проведение в 1975 году представительного форума страны - XI Всесоюзного Менделеевского съезда химиков, в котором принимали участие ученые из многих стран мира. Это было свидетельством признания ученых и химической школы Казахстана.

В этом году седьмой раз проводится Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, который сегодня стал регулярным международным научным форумом. Нынешний съезд посвящен 100-летию член-корр. АН КазССР Б.А. Беремжанова, который внес огромный вклад в развитие и укрепление химической науки и образования в Казахстане.

После Б.А. Беремжанова факультетом руководили академик НАН РК Е.Е. Ергожин (1980-1983 гг.), проф. М.К. Наурызбаев (1983-1987 гг., 1995-2000 гг.), проф. К.Б. Мусабеков (1987-1995 гг.), проф. Ж.А. Абилов (2000-2009 гг.), проф. М.М. Буркитбаев (2009-2010 г.), доц. Е.К. Онгарбаев (с 2010 г.).

Академик Е.Е. Ергожин впоследствии работал первым проректором, ректором КазГУ и под его руководством в университете было организовано 11 научно-учебно-исследовательских лабораторий, построены 4 высотные общежития, сдан в эксплуатацию спорткомплекс и т.д.

Во время руководства факультетом К.Б. Мусабекова в 1992 г. начался переход обучения из традиционного 5-летнего на 4-летнюю (степень бакалавра), были организованы научно-исследовательские институты. Расширение исследований в области процессов горения дали основание для создания в 1988 году Казахского межотраслевого научно-технического центра, который в 1991 году был преобразован в Институт проблем горения. Работая в 1992-1998 гг. проректором по научной работе проф. З.А. Мансуров принимал участие в создании в университете шести научно-исследовательских институтов, научных центров. В 1992 г. академик К.А. Жубанов организовал и возглавил Научно-исследовательской институт новых химических технологий и материалов, в котором выполняются важные для Республики Казахстан разработки теоретического и прикладного характера. В 1995 г. по инициативе М.К. Наурызбаева на базе кафедр аналитической химии и химии редких элементов КазНУ им. аль-Фараби открыт Центр физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА).

Профессор М.К. Наурызбаев долгие годы возглавлял учебно-методический совет по химии университетов Казахстана. Под его руководством создана модель специалиста, типовые учебные планы и госстандарты бакалавров и магистров-химиков, а также новая университетская специальность: химическая, криминалистическая и экологическая экспертиза.

Важным шагом модернизации химического образования в республике явилось введение многоступенчатого непрерывного образования: бакалавриат и магистратуры. После 1995 года начался постепенный переход на многоуровневую систему подготовки кадров: бакалавриат – магистратура - аспирантура. Институт магистратуры действует в КазНУ им. аль-Фараби с 1996 года. Химический факультет одним из первых открыл магистратуру и осуществил первый выпуск уже в 1997 году и получил статус центра магистерской подготовки по специальности 510750 – химия в РК. В 1996 г. на базе кафедры общей химии и химической экологии было открыто уникальное структурное подразделение университета - общеуниверситетская магистратура по экологии, которой до 2009 года руководила профессор А.Г. Сармурзина. Магистратура готовит экологов широкого профиля на базе бакалавров географии, биологии, химии.

С 2000 года факультет возглавлял профессор Ж.А. Абилов. В этот период на факультете создано более 15 Государственных стандартов по различным направлениям образования; заложены основы становления системы многоуровневого образования. С 2001 года введена специальность «Химическая технология органических веществ и материалов», а с 2002 года подготовка студентов велась уже по 7 специальностям: химия (бакалавриат, магистратура), основные процессы химических производств и химическая кибернетика, химическая технология неорганических веществ, химическая электротехнология и плазмохимия, химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств, химическая, криминалистическая и экологическая экспертиза. Затем были получены лицензии на подготовку специалистов по специальностям: химия (образовательная), нефтехимия, безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды. С 2002-2003 учебного года введена кредитная технология обучения в магистратуре, а с 2004-2005 учебного года и бакалавриате.

В соответствии с «Государственной программой развития образования в РК на 2005-2010 годы» и «Концепцией развития образования в РК до 2015 года», в 2005 году началась подготовка Ph.D докторов философии, первый выпуск которых состоялся в 2008 году. Университет официально перешел на 3-уровневую систему подготовки кадров: бакалавриат (4 года) - магистратура (1 и 2 года) - Ph.D доктор философии (3 года).

Ныне первый проректор КазНУ им. аль-Фараби, профессор М.М. Буркитбаев в период 2009-2010 гг. был деканом факультета. Под его руководством химический факультет в 2010 году переехал на новый корпус в КазГУГраде, оснащенный самыми современными учебными и научными приборами. Этот корпус был открыт Президентом РК Н.А. Назарбаевым к 75-летию университета. Началась подготовка специалистов по экспериментальным образовательным программам в соответствии со стандартами мировых ведущих вузов. В 2010 году образовательные программы бакалавриата и магистратуры по специальности «химия» были аккредитованы агентством ASIIN до 2015 г.

В настоящее время деятельность факультета связана со стратегией развития КазНУ им. аль-Фараби: трансформация в исследовательский университет; вхождение в мировое сообщество по исследованиям в области фундаментальных и прикладных наук; развитию научного сотрудничества с ведущими зарубежными научными и учебными организациями; интеграции образовательного процесса с научно-исследовательской и производственной деятельностью, созданию образовательно-научно-производственных комплексов по вопросам переработки минерального и углеводородного сырья Казахстана; при подготовке специалистов ориентироваться на требования внешних и внутренних потребителей, стимулировать активность внешних потребителей к улучшению качества подготовки специалистов химиков-технологов; усилить роль студенческой научной работы; улучшить материально-техническую базу, отвечающей современному уровню развития науки и производства; постоянное улучшение системы менеджмента качества; активизация работ по созданию учебной и учебно-методической литературы нового поколения в области химической науки и химической технологии, особенно на казахском языке и т.д.

Восстановление и развитие химической и других отраслей Казахстана ставили перед факультетом и кафедрами задачу подготовки кадров по технологическим специальностям (химическая технология неорганических веществ, химическая технология органических веществ) на современном уровне. В 2011 году факультет трансформировался на факультет химии и химической технологии. В настоящее время подготовка специалистов осуществляется на 5 укрупненных кафедрах: общей и неорганической химии; аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов; физической химии, катализа и нефтехимии; химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров; химической физики и материаловедения, где трудятся более 50 докторов и 80 кандидатов наук, докторов философии. Были получены лицензии на подготовку магистров по специальностям: нефтехимия, нефтегазовое дело и докторов философии (PhD) по специальности наноматериалы и нанотехнологии.

Научно-инновационная деятельность факультета также перешла на новый этап развития: выполняются международные и инновационные гранты, реализуются проекты по коммерциализации и внедрению новых технологий. В рамках программы «20 инноваций к 20-летию независимости Республики Казахстан», реализованной по инициативе ректора КазНУ им. аль-Фараби Г.М. Мутанова 8 проектов из 20 выполняются учеными факультета: это производство огнезащитного покрытия, сорбентов из отходов растительного сырья, силового кабеля, ингибитора коррозии для аккумуляторов, мази «Санжар», препарата «Нововалидол», нанокатализаторов для нефтепереработки, гидрогеля-имплантата. В рамках совместного проекта Министерства образования и науки РК и Всемирного Банка «Коммерциализация технологий» выполняются 2 проекта под руководством профессора М.К. Наурызбаева.

Таким образом, работа факультета как раньше, так и сейчас направлена на подготовку высококвалифицированных специалистов, базирующейся на основе интеграции образования, науки и инновационной деятельности, соответствующих современным требованиям рыночной экономики. Как известно, 2011 год по инициативе ЮНЕСКО и ИЮПАК объявлен ООН Международным годом химии, и факультет химии и химической технологии также вносит свой вклад в повышение и укрепление роли химии в жизни человека и развитие химической науки и образование в Республике Казахстан.

Литература

1. Казахский государственный национальный университет имени аль-Фараби. Алматы: Кайнар, 1994. – 352 с.
2. Химическая наука Казахстана. – Алматы: Қазақ университеті, 2002.
3. Химический факультет. 70 лет КазНУ им. аль-Фараби. – Алматы, 2004.
4. Химия факультеті. Қазақ ұлттық университетіне 75 жыл. – Алматы, 2009.

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚазҰУ ХИМИЯ ФАКУЛЬТЕТІ: КЕШЕ, БҮГІН, ЕРТЕҢ

М.М. Бүркітбаев, Е.Қ. Оңғарбаев

Химия факультетінің қалыптасуының қысқаша тарихы қарастырылып, қазіргі жай-күйі мен ары қарай даму жолдары баяндалды.

CHEMICAL FACULTY OF KAZNU: YESTERDAY, TODAY, TOMORROW

M.M. Burkitbaev, Ye.K. Ongarbayev

The brief history of becoming of chemical faculty is considered and a modern condition and ways of the further development are shown.

УДК 666.68 + 666.76

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ**

Р.Г. Абдулкаримова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz

Исследована возможность получения многокомпонентных огнеупорных композиционных материалов на основе кварцсодержащего сырья методом СВС. Показано, что комплексное использование предварительной механохимической активации (МА) и модифицирования углеродсодержащими добавками шихтовой смеси способствует формированию карбидных и нитридных фаз в продуктах СВ-синтеза.

Введение

Углеродсодержащие огнеупорные материалы благодаря сочетанию уникальных свойств как стойкость к воздействию агрессивных сред и абразивному воздействию, высокая твердость и теплопроводность и др. широко используются в различных областях техники и промышленности. В настоящее время СВ - синтез позволил получить широкий спектр таких материалов [1-5].

Одной из проблем в производстве углеродсодержащих композиционных систем является использование различных углеродных добавок, способных заменить дорогостоящий углерод. Так, в качестве углеродного компонента при получении материалов по технологии СВС зачастую используют сажу различного вида, графитовый порошок [2-4]. Поиск новых перспективных заменителей углерода для получения карбидсодержащих композиционных материалов остается актуальным. Активная форма углеродной добавки и ее равномерное распределение по объему шихтовой СВС – смеси получены в результате предварительного термического зауглероживания кварцевых частиц, составляющих шихтовую смесь компонентов. Термическое зауглероживание обеспечивает возможность создания наноразмерных волокнистых форм углерода на поверхности механоактивированного кварца, что способствует улучшению физико-механических показателей при СВ-синтезе углеродсодержащих огнеупоров [5,6]. В последние годы использование дешевого сырья для получения кремнийсодержащих материалов вызывает большой интерес. Высокое содержание кремнезема в рисовой шелухе делает отходы рисового производства уникальным источником получения кремнийсодержащих материалов разного назначения. В работах [7,8] показано, что термическая обработка рисовой шелухи при определенных условиях в атмосфере азота, аргона или гелия приводит к образованию нитрида и карбида кремния.

Немаловажную роль при получении материалов в СВС - режиме играет предварительная механохимическая активация (МА), которая позволяет достичь высокой степени дисперсности частиц, изменить структуру, энергоемкость и, следовательно, обеспечить высокую реакционную способность материала [9,10]. В работе [11] влияние МА на СВС объясняют уменьшением кажущейся энергии активации гетерогенной реакции E на величину запасенной энергии деформации ϕ . Основной вклад в значение ϕ вносят неравновесные вакансии. Механическая активация может оказывать влияние как на скорость и условия распространения фронта горения (макрокинетический эффект), так и на форму и размеры кристаллитов и пористость структуры (структурный эффект) [12]. Механическое диспергирование диоксида кремния, которое приводит к образованию неравновесной, с высокой концентрацией разорванных связей свежей поверхности – один из ярких примеров механической активации [13].

В настоящей работе на примере кварцсодержащих систем показаны перспективы комплексного использования предварительной механохимической активации (МА) и

модифицирования углеродсодержащими добавками при решении задачи по созданию новых углеродсодержащих композиционных СВС-материалов.

Экспериментальная часть

В качестве оксидной составляющей шихтовой смеси использовался кварц чистотой 99,8%. Восстановителем в процессах СВС являлся алюминиевый порошок марки ПА-4. При проведении механохимической обработки кварца применялись модифицирующие добавки: карбонизованная рисовая шелуха (КРШ), шунгит, графит (бой графитовых электродов).

Механохимическая обработка исследуемых смесей проводилась в планетарно-центробежной мельнице динамического действия со скоростью вращения платформы 700 оборотов в минуту и скоростью вращения размольных сосудов – 1200 оборотов в минуту. Величина ускорения при обработке в центробежной планетарной мельнице достигала 20g. При свободном движении шаров под действием центробежных сил измельчаемый порошок подвергается действию удара и трения, т.е. деформации на сжатие и сдвиг.

Процесс карбонизации рисовой шелухи проводили в изотермических условиях во вращающемся реакторе в инертной среде при температуре 300-900 °С; скорости подачи аргона 50 см³/мин, времени контакта 30-60 минут. [14,15].

Образцы формовали на лабораторном прессе марки «Carver» при усилии 5 т размерами: диаметр (d) =20 мм, высота (h) =30 мм. СВ-синтез проводили в режиме самовозгорания в интервале температур от 700 до 900°С. Температура горения измерялась пирометрическим термометром Iacon Ultrimax Plus UX10P, который используется для измерения температуры от 600 до 3000 °С. Погрешность измерения температуры до 1500 °С составляет ±0,5 % от измеряемой величины, а в интервале 1500 ÷ 2000 °С – ±1%. Полнота реакции определялась фазовым составом продуктов синтеза. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-4М» с использованием кобальтового K_α-излучения в интервале 2θ = 10°-70°. Электронно-микроскопический анализ проводили на электронном просвечивающем микроскопе Jem -100СХ; U-100кв.

Результаты и обсуждение

Исследованы модифицирующие углеродные добавки в системе SiO₂-Al-C, обеспечивающие целенаправленное создание структурных и фазовых составляющих композиционной системы, определяющих необходимый уровень ее свойств. В качестве заменителей углерода использованы доступные углеродсодержащие добавки: карбонизованная рисовая шелуха (КРШ), шунгит, графит. Так, утилизация рисовой шелухи на сегодняшний день - актуальная задача, наиболее распространенным способом решения, которой является термическая переработка. Выбор рисовой шелухи в качестве модифицирующей добавки обусловлен тем, что содержит в своем составе, как углерод, так и кремний. Содержание углерода в исходном образце рисовой шелухи после сушки составляет 35,4% масс. Установлено, что максимальное содержание углерода для образцов карбонизованной РШ наблюдается при 800 °С и достигает значения 51,1% масс. Электронно-микроскопическое исследование (рисунок 1) показало, что с ростом температуры карбонизации происходит постепенное структурирование поверхности рисовой шелухи и возникновение наноразмерных морфологических образований различного типа [14,15].

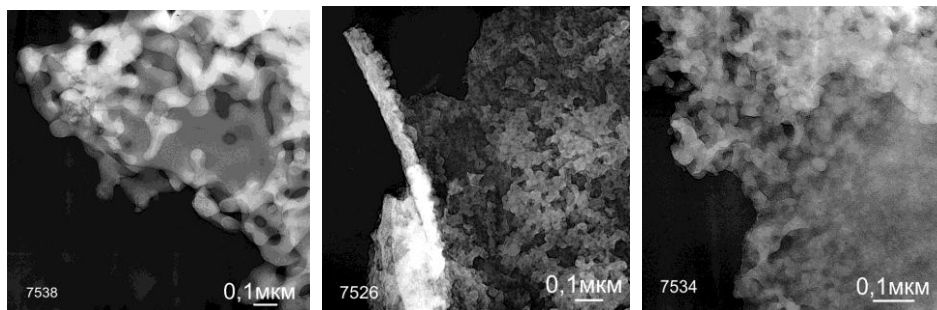


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические снимки образца КРШ, полученного при 800°С [15]

Шунгитовый углерод обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных реакциях [16]. Вследствие исключительно развитого контакта между активным углеродом и силикатами, при нагреве шунгитовой породы активно протекают реакции восстановления кремнезема до кремния и карбида кремния. В качестве углеродных модифицирующих добавок в настоящей работе исследован шунгит месторождения «Большевик» Восточно-Казахстанской

области, содержащий до 66,7% углерода и 70,5% диоксида кремния, а также отходы графитовых электродов.

Из смеси порошков активированных и неактивированных диоксида кремния и карбонизированной рисовой шелухи с алюминием в стехиометрическом соотношении компонентов (62,5% SiO₂ + 37,5% Al) и 2-20 масс.% углеродсодержащей добавки формовали цилиндрические образцы и проводили СВ-синтез в муфельной печи при температуре 900°С. СВ-синтез образцов во всех случаях проходил с газовой выделением, связанным с выгоранием углерода. На рисунке 2 приведены термограммы для системы на основе кварца с 10масс.% карбонизированной рисовой шелухой. Из рисунка 2 видно, что предварительная МА шихты перед СВС приводит к снижению периода индукции и повышается скорость горения, что можно объяснить снижением энергии активации последующего химического превращения [11].

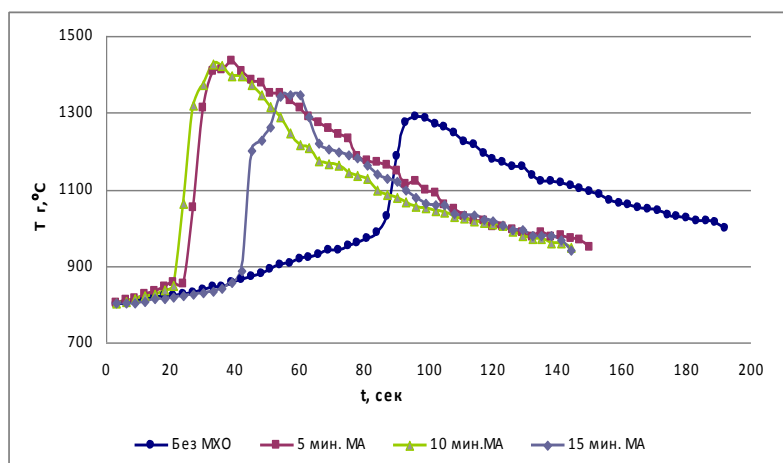


Рисунок 2 - Температурные профили для системы SiO₂-Al-10%КРШ

Кроме того, предварительная механохимическая активация и модифицирование углеродом повышает максимальную температуру горения. Аналогичные результаты дали исследования с использованием графита и шунгита в качестве модифицирующей добавки [16]. Предполагается, что в результате МА происходит образование свежей поверхности, создание новых реакционных центров и накопление различного рода дефектов как на поверхности, так и в объеме, что активизирует твердофазные реакции и создает условия также для газофазных и гетерофазных реакций [16]. Конечным результатом СВС механоактивированных и модифицирующих систем из-за особенностей развития синтеза является различный фазовый состав продуктов горения (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты РФА продуктов СВС модифицированных систем SiO₂ - Al - C

№	Время актив. минут	Содержание, %								
		Al ₂ O ₃ -Corundum	Si	SiO ₂ -Cristobalite	Al	SiO ₂ -Quartz	AlN	SiC	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ Mullite	FeSi ₂
1	-	47,3	15,0	16,8	11,4	8,0				
2	-	39,4	13,8	18,2	10,2	16,2	-	2,2	-	-
3	-	37,1	10,8	17,8	10,8	21,0	-	-	-	2,4
4	-	40,0	12,3	32,2	4,6	4,1	-	6,8	-	-
5	5	66,7	22,0	3,4	0,6	1,0	2,7	3,5	-	-
6	5	56,8	12,6	3,9	2,0	0,8	2,0	7,7	9,9	2,4
7	10	57,9	12,1	3,3	3,2	0,8	1,8	11,9	5,5	3,5
8	15	46,0	8,0	3,2	7,9	4,6	-	15,2	11,2	2,3
9	-	47,4	13,7	13,4	7,9	13,4	4,4	-	-	-

10	10	43,9	10,5	3,9	7,0	10,2	11,3	6,3	5,6	1,3
11	-	49,8	18,4	10,2	6,6	8,5	2,4	2,0	-	-
12	15	52,3	12,0	7,3	6,6	1,1	1,4	17,7	-	1,6

1- $\text{SiO}_2 + \text{Al}$; 2 - $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% некарб.ПШ; 3- $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% карб.ПШ; 4- 5 – $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 20$ масс.% карб.ПШ; ($\text{SiO}_2 + 5$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 6 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 7 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 8- ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% карб.ПШ)_{акт.} + Al; 9 -2- $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% шунгит; 10 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% шунгит)_{акт.} + Al; 11- $\text{SiO}_2 + \text{Al} + 10$ масс.% графит; 12 - ($\text{SiO}_2 + 10$ масс.% графит)_{акт.} + Al

Как видно из таблицы 1, в продуктах СВС наблюдается образование нитрида алюминия, карбида кремния, муллита, при этом содержание их возрастает при использовании предварительной МА шихты, связанное, очевидно, с полнотой реакций при СВС. Образование нитрида алюминия, в большей степени после МА, возможно, связано с тем, что ультрадисперсный порошок алюминия может вступать в реакцию с азотом воздуха при горении[17]. В небольших количествах в продуктах присутствует силицид железа, что можно объяснить «натиром» железа с поверхности стальных сосудов и шаров используемой планетарно-центробежной мельницы[5-6].

Следует отметить, что использование МА и модифицирования углеродсодержащими добавками в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}$ обеспечивает повышение прочности синтезированного материала до 35-45МПа.

Заключение

Таким образом, основные результаты проведенных исследований показали, что:

- получены СВС-композиционные материалы на основе механоактивированного и модифицированного доступными углеродсодержащими добавками диоксида кремния;
- для получения СВС- углеродсодержащих композиционных материалов возможно использование дешевого сырья: карбонизованной рисовой шелухи, шунгита и отходов графитовых электродов;
- установлены закономерности влияния предварительной механохимической активации и модифицирования углеродсодержащими добавками на развитие СВС-процесса и конечные продукты синтеза.

Литература

1. Шкиро В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС// Порошковая металлургия.-1979 -№10. – С.6-9.
2. Mansurov Z.A., Dilmukhambetov E.E., Ismailov M.B, Fomenko S.M and Vongai I.M. New Refractory Materials on the SHS technology. //La Chemicla el' Industria, Italy.- 2001.- V.83.- P. 1-5
- 3.Хина Б.Б., Дятлов Е.М., Саранцев В.В., Подболотов К.Б., Повстяной А.Ю. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных материалов и изделий на основе Si C и Al_2O_3 // Огнеупоры и техническая керамика. - 2006.- №10. – С.2-13.
4. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Прокудина В.К. Роль углерода в процессах СВС// Вестник КазНУ.Серия химическая.-2007.-№3(47).- С.22-31.
5. Mansurov Z.A., Abdulkarimova R.G.,Mofa N.N., Umarova N.K. and Shabanova T.A.SHS of Composite Ceramics from Mechanochemically Treated and thermally Carbonized SiO_2 Powders // International journal of self – Propagating high-Temperatute Synthesis/ - 2007.- Vol.16, №4.- P. 213-217.
- 6 .Mansurov Z.A, Mofa N.N., Shabanova T.A. Synthesis of powderlike materials with particles encapsulated in nanostructured carbon containing films // Proc. Inter. Symp «Carbon 2004».-С.38
7. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов, Мухсимов С, Нодирматов Э. Исследование карбидкремниевых материалов, полученных с использованием рисовой шелухи // Письма в ЖТФ.- 2003.- Т.29. вып. 6. -С. 7- 13.
- 8.Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи //Ж.Рос.хим.об-ва им. Д.И. Менделеева.-2004.-Т.4.-№3.-С.116-124
- 9.Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых тел //Успехи химии.-2006.-Т.75.-№3.-С.203-216.
- 10.Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях // Физика твердого тела.-2005.-Т.47.-№5.-С.830-836
- 11.Смоляков В.К. Горение механоактивированных гетерогенных систем// Физика горения и взрыва.-2005.-Т.41.- №3.-С.90-97.
- 12.Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73.- № 2. – С. 157 – 17

13. Радциг В.А. Образование свободных радикалов при взаимодействии группировок с материалами ($-\text{Si-O-}$) $_2\text{Si-O}_2\text{H}_2$, CH_4 , C_2H_6 // Химическая физика. – 1995. – Т. 14, № 2. – С. 416 – 427.
14. Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. - Алматы, XXI век.- 2001.-180 С.
15. Мансуров З.А., Емуранов М.М., Бийсенбаев М.А., Сабитов А.Н., Басыгараев Ж.М., Ибрагимов С.А., Гильманов М.К. Новый углерод-минеральный сорбент для очистки биологически активных веществ // Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2006. - №1 (45). - С. 296-300.
16. Умарова Н.К., Вонгай И.М., Абдулкаримова Р.Г., Исанбекова А., Дильмухамбетов Е.Е. Макрокинетика СВС в алюмосиликатах в присутствии шунгита. // Материалы II Международного симпозиума «Горение и плазмохимия». - Алматы, сентябрь 2003, С.- 254-258.
17. Богинский Л.С., Дятлова Е.М., Саранцев В.В. Применение СВС для получения огнеупорных материалов на основе SiC и Al_2O_3 // Огнеупоры и техническая керамика. -2006.- № 7. - С.17-23.

ЖАНУ РЕЖИМІНДЕ КӨМІРТЕКҚҰРАМДЫ КОМПОЗИТТІК МАТЕРИАЛДАР СИНТЕЗИ

Р.Г. Абдулкаримова

ӨЖС әдісімен кварц шикізаты негізінде көпқұрамды отқатөзімді композиттік материалдарды алуға болатыны зерттелген. Шихтаны алдын ала кеуенді механикалық өңдеу немесе құрамына көміртеққұрамды қоспаларды қосқанда ӨЖ-синтезі өнімдері, яғни, карбидті нитридті фазалардың түзілуі көрсетілген.

SYNTHESIS CARBON CONTAINING COMPOSITE MATERIALS IN A BURNING MODE

R.G. Abdulkarimova

The possibility of obtaining multicomponent refractory composition materials on the basis of quartz containing raw material by SHS method was studied. It is shown that a complex use of preliminary mechanochemical activation (MA) and modification of the charge mixture with carbon containing additives contributes to formation of carbide and nitride phases in synthesis products.

УДК 541.183: 661.68

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ

Р.Г. Абдулкаримова, А.С. Сулейменова, М.Т. Досжанова, У.С. Капизов

КазНУ им аль-Фараби, Институт проблем горения, г. Алматы, Республика Казахстан
e-mail: Roza.Abdulkarimova@kaznu.kz

Исследованы закономерности алюмотермического горения для кристаллических и аморфных модификаций диоксида кремния. Показано, что структура диоксида кремния влияет на начало и развитие СВ-синтеза системы $\text{SiO}_2\text{-Al}$, а также на фазовый состав и свойства синтезированных материалов.

Необходимость разработки эффективных и доступных методов получения новых огнеупорных материалов с использованием местного сырья остается актуальной, отражая в себе как экономические, так и экологические аспекты. В число таких методов входит самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и механохимический синтез (МХС). В последнее время с помощью процесса СВС разрабатываются новые подходы в создании различных высокотемпературных неорганических материалов [1]. Качество и стабильность свойств синтезированного материала зависит от того, насколько управляем процесс его получения. Для решения задачи управления процессом синтеза привлекаются различные физические методы воздействия на термокинетические характеристики реакций, среди которых методу механической активации уделяется особое внимание вследствие относительной простоты и эффективности воздействия [2]. К механохимической активации относят изменения атомной (молекулярной, надмолекулярной) структуры реагентов, вызванные механическими воздействиями и сохраняющиеся длительное время [3]. Измененное состояние материала может быть реализовано при его последующей термической обработке в системах, предназначенных для синтеза неорганических соединений с заданными свойствами. При получении керамических материалов диоксид кремния является одним из наиболее часто используемых компонентов шихтовых смесей.

Представляет интерес, как в теоретическом, так и в плане практического приложения, изучение закономерностей алюмотермического горения наиболее распространенных модификаций диоксида кремния. Использование металлического порошкового алюминия в качестве активного восстановителя позволяет достигать высоких температур (1500 – 2000 К) в процессах технологического горения.

В настоящей работе исследования проводились на диоксиде кремния с кристаллической структурой: α -кварц (тригональный) и кристобалит (кубический), а также на кварцевом стекле и на аморфным диоксиде кремния. Материалы измельчали в течение 20 минут в мельницах динамического действия. Выбор времени активации обусловлен результатами предыдущих исследований [4]. Из смеси порошков активированного диоксида кремния различных модификаций с алюминием в стехиометрическом соотношении компонентов ($\text{SiO}_2 + 37.5\% \text{ Al}$) формовали цилиндрические образцы (диаметром и высотой 22 мм) и проводили СВС в муфельной печи при температуре 900°C . Изменение температуры в процессе горения образцов измеряли пирометрическим термометром (Ircan Ultrimax Plus UX10P). Температура воспламенения фиксировалась на компьютере Р III посредством усиления сигнала термопары инструментальным усилителем с помощью конвертационной платы сбора информации ЛА-70. Образцы после горения испытывали на прочность сжатием. Фазовый состав синтезированных образцов определяли на дифрактометре «Дрон-4 М» с использованием кобальтового ($\text{Co-K}\alpha$) излучения.

Из литературных данных известно [5], что диоксид кремния имеет множество структурных форм и полиморфных переходов. При обычных условиях α – кварц (тригональный) устойчив, но при нагревании до температуры 573°C он обратимо переходит в β -кварц (гексагональный), который при 867°C переходит в тридимит (ромбический), а при 1470°C в кристобалит (кубический). При температуре 1700°C кристобалит переходит в стеклофазу.

Проведено сравнительное изучение процесса СВС для кристаллических и аморфных модификаций диоксида кремния. Установлены температуры воспламенения ($T_{\text{в}}$) и максимальные температуры горения ($T_{\text{г}}$) различных форм диоксида кремния. На рисунке 1 представлены термограммы алюмотермического горения различных структурных форм диоксида кремния с алюминием. В результате исследования закономерностей горения системы $\text{SiO}_2\text{-Al}$ установлено, что максимальная температура горения для кристаллических модификаций диоксида кремния выше, чем для аморфных.

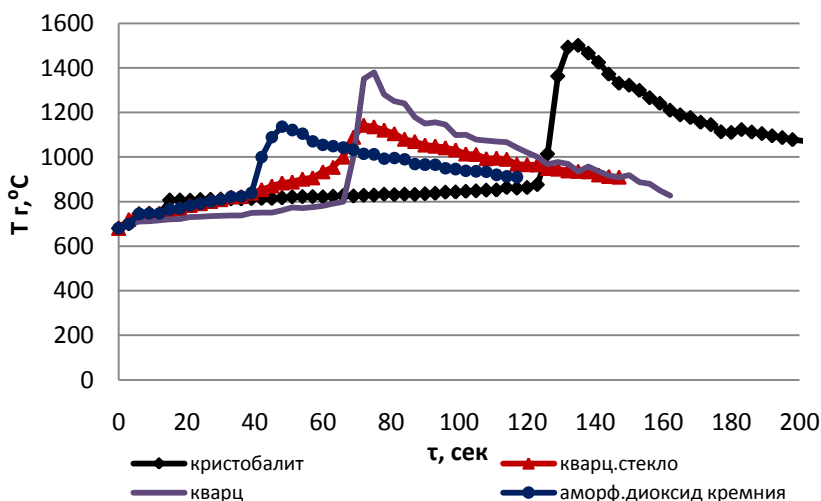


Рисунок 1- Термограммы горения для систем ($\text{SiO}_2\text{-Al}$) с разными модификациями диоксида кремния

Так, для кристобалита – 1493°C , кварца – 1351°C , а для аморфного кварцевого стекла - 1143°C и для аморфного диоксида кремния - 1089°C . Процесс горения для всех систем начинается с плавления алюминия. Установлено, что температура воспламенения также ниже для аморфных модификаций диоксида кремния. Из рисунка 1 видно, что период индукции ($\tau_{\text{инд}}$) для аморфных модификаций меньше, чем для кристаллических.

Проведены также исследования влияния времени механоактивации на процесс СВС в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}$ для кристаллического и аморфного диоксида кремния при стехиометрическом соотношении компонентов по уравнению (1):



Установлено, что предварительная МА влияет на протекание процесса СВС: с увеличением времени механохимической активации кварца увеличивается максимальная температура горения, снижается период индукции и увеличивается скорость горения. Очевидно, при МА происходит накопление неравновесных дефектов, как на поверхности, так и в объеме шихты, что приводит к изменению энергетического состояния и, как следствие, – к изменению макрокинетических характеристик процесса синтеза - температуры и скорости горения [3].

Полученные в результате СВС образцы были испытаны на прочность на сжатие (рисунок 2), результаты показывают, что в случае активированного кварца они имеют более высокую прочность, связанную, возможно, с более полным прохождением твердофазных реакций

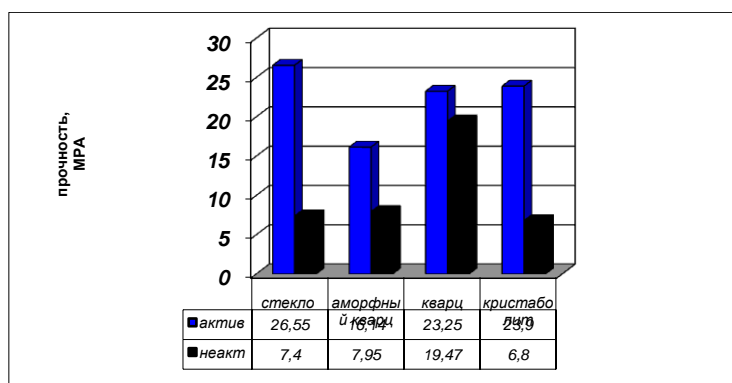


Рисунок 2 - Зависимость прочности на сжатие образцов после синтеза от модификации диоксида кремния для активированных и неактивированных систем.

Эти результаты коррелируют с данными по тепловым характеристикам процесса горения (рисунок 1.) Более высокая прочность всех активированных систем, чем неактивированных обусловлена также их фазовым составом (Таблица 1). Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов горения показал наличие восстановленного кремния, корунда, муллита, нитрида алюминия, присутствие которых придает прочность и огнеупорность синтезированным материалам.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов СВС активированных и неактивированных систем ($\text{SiO}_2 + \text{Al}$) для различных модификаций диоксида кремния.

№	Материалы	Свой-ство	Al_2O_3 , %	Si, %	Al, %	кристобалит, %	FeSi_2 , %	Fe_2O_3 , %	ALN, %	SiO_2 , %	Муллит, %
1	кварц	неактив.	25,3	23	5,2	-	-	-	-	8,2	12,1
2	кварцевое стекло	неактив.	69,4	15	4,9	8,8	-	-	2,2	-	-
3	Кристобалит	неактив.	61,8	15	4,5	10	-	-	3,3	-	-
4	кварц	акт.	58,7	14	7,2	2,5	0,7	0,7	-	8	8,7
5	кварцевое стекло	акт.	70,8	17	3,1	4,6	0,7	-	3,4	-	-
6	кремневая кислота	акт.	80,6	16	4,3	5,6	0,4	-	2,9	-	-
7	кристобалит	акт.	68,1	14	4,1	4,8	4,1	-	-	-	-

Таким образом, показано, что структура диоксида кремния и время механоактивации влияют на начало и развитие СВ - синтеза системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}$, а также на фазовый состав и свойства синтезированных материалов.

Литература

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. // ДАН СССР. Т. 204. № 2. 1973. - С. 366 - 370.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука. 1986. –304 с.
3. Под ред. Аввакумова Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. - Новосибирск: Наука, 2009. – 342 с.
4. Мофа Н.Н. Особенности структуры и стадийность горения систем на основе кварца, модифицированного механохимической обработкой. //Горение и плазмохимия, Том. 1, 2003, С. 89-97.
5. Верма А, Кришна П. Поллиморфизм и политипизм в кристаллах. – М.: Мир, 1969. – 274 с.

ӘР ТҮРЛІ МОДИФИКАЦИЯЛЫ МЕХАНОАКТИВТЕЛГЕН КРЕМНИЙ ДИОКСИДИНІҢ АЛЮМОТЕРМИЯЛЫҚ ЖАНУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

R.G. Abdulkarimova, A.S. Suleimenova, M.T. Doszhanova, U.S. Kapizov.

Кремний диоксидінің кристалдық және аморфтық модификацияларының алюмотермиялық жану заңдылықтары зерттелді. SiO₂-Al жүйесіндегі ОЖ-синтезінің дамуына және фазалық құрамға синтезделген материалдардың қасиетіне кремний диоксидінің құрылымының ықпал ететіні көрсетілген.

BURNING LAWS ALUMINOTHERMIC MECHANICALLY ACTIVATED SILICA VARIOUS MODIFICATIONS

R.G. Abdulkarimova, A.S. Suleimenova, M.T. Doszhanova, U.S. Kapizov

The regularities of aluminothermic combustion for the crystalline and amorphous modifications of silica were investigated. The structure of the silicon dioxide affects the beginning and development of SH - the synthesis system SiO₂-Al, as well as on the phase composition and properties of the synthesized materials.

УДК 66.022:662.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АКТИВАЦИИ УПОРНОГО СЫРЬЯ В РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ И ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

С.Х. Акназаров, О.Ю. Головченко, О.С. Байракова, Б. Рахимова, А.Б. Рысбекова

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, Алматы, ул. Богенбай батыра, 172, sestager@mail.ru

В процессе работы исследовались факторы, влияющие на степень вскрытия упорного минерала. Определены оптимальные режимы активации арсенопирита в растворах щелочи, поваренной соли с добавлением пиролюзита и гипохлорита натрия. Выбраны оптимальные концентрации реагентов в водных растворах, обеспечивающих максимально возможное переведение серы в растворимые соединения и связывание мышьяка в труднорастворимое состояние.

Введение

На эффективность вскрытия упорного сырья методом механохимической активации можно влиять изменяя условия, в которых она проводится. Одним из способов влияния на степень вскрытия арсенопирита является применение активации измельчением для окислительной деструкции сульфидов с применением щелочных растворов и раствора гипохлорита натрия.

Установление технологических параметров активации

Деструкция сульфидов в щелочной среде представляет определенный интерес как перспективное направление совершенствования технологии пиритных, арсенопиритных и других серосодержащих концентратов со значительным содержанием железа, а также мышьяка. Основным достоинством вскрытия такого сырья в щелочной среде является тот факт, что исключается вероятность образования мышьяковистого водорода, а железо выводится в начале процесса переработки в виде магнетита, сера также в виде растворимых сульфатов [1].

Способ механохимической активации арсенопирита предполагает окисление сульфидов и перевод их в растворимое состояние, связывание мышьяка в нерастворимое соединение, разрушение исходного минерала, разделение элементов входящих в состав руды и освобождение ценных компонентов.

Скорость окисления сульфидов при измельчении в планетарных мельница возрастает, если рН среды отличается от нейтральной [2]. Конечными продуктами окисления сульфидов являются сульфат-ион оксиды и гидроксиды металлов. При измельчении в щелочной среде арсенопирит более стоек, чем пирит, но менее стоек при совместном измельчении [3].

Для связывания мышьяка в труднорастворимое соединение и перевода серы в растворимые соединения проведены эксперименты, основанные на активации измельчением в планетарно-центробежной мельнице в щелочном растворе.

С целью определения времени обработки при определенной концентрации и определении оптимальной концентрации щелочи проведена активация арсенопирита при одинаковом нагружении (соотношение Ш:Т) – 2:1; 2:3; 2:4 (таблица 1). Соотношение жидкости и твердого во всех экспериментах одинаково 2:1.

После активации образцы отстаивались для осветления и отфильтровывались. Фильтрат анализировался на содержание мышьяка. Чем интенсивнее воздействие на обрабатываемый минерал, тем ниже концентрация мышьяка в фильтрате.

Для определения соотношения жидкой составляющей и активируемого вещества арсенопирит активировался при различном жидкости с одинаковой навеской минерала при различном времени, таблица 2. Фильтраты после отделения активированных твердых продуктов анализировался на содержание мышьяка.

Из проведенных экспериментов следует вывод: чем интенсивнее воздействие (увеличение концентрации реагента, время обработки, нагружения) на активируемый материал тем меньше концентрация мышьяка в растворе.

С целью определения оптимальных параметров механоактиваций и выбора наиболее эффективного реагента, в качестве среды обработки, проводилась механоактивация арсенопирита в растворе гипохлорита натрия.

Таблица 1 – Активация арсенопирита в раствор щелочи

Конц. щелочь г/л	Время актив. мин	Соотн. Т:Ш	Содерж As в фильтр, г/л	Конц. щелочь г/л	Время актив. мин	Соотн. Т:Ш	Содерж As в фильтр, г/л
100	10	1:2	0,20	150	10	1:2	0,18
100	20	1:2	0,19	150	20	1:2	0,17
100	30	1:2	0,19	150	30	1:2	0,16
100	10	1:3	0,19	150	10	1:3	0,17
100	20	1:3	0,17	150	20	1:3	0,16
100	30	1:3	0,16	150	30	1:3	0,15
100	10	1:4	0,14	150	10	1:4	0,14
100	20	1:4	0,12	150	20	1:4	0,12
100	30	1:4	0,13	150	30	1:4	0,11
200	10	1:2	0,18	200	30	1:3	0,12
200	20	1:2	0,15	200	10	1:4	0,11
200	30	1:2	0,13	200	20	1:4	0,10
200	10	1:3	0,17	200	30	1:4	0,8
200	20	1:3	0,16				

Таблица 2 – Активация арсенопирита при различном соотношении раствора щелочи и арсенопирита

Соотн. Ж:Т	Продолж. актив. мин	Конц. щелочь г/л	Конц. As в фильтр, г/л	Соотн. Ж:Т	Продолж. актив. мин	Конц. щелочь г/л	Конц. As в фильтр, г/л
2:1	10	100	0,19	2:1	10	200	0,14
2:1	20	100	0,19	2:1	20	200	0,12

2:1	30	100	0,17	2:1	30	200	0,9
4:1	10	100	0,12	4:1	10	200	0,9
4:1	20	100	0,12	4:1	20	200	0,8
4:1	30	100	0,10	4:1	30	200	0,9

Являясь сильным окислителем в водных растворах при значениях рН, близких к нейтральной, гипохлорит натрия за счет отделения активного кислорода [4] окисляет при механоактивации сульфиды, приводя к деструкции активируемый минерал. При определении оптимальных параметров процесса механоактивации учитывались, как и в предыдущих экспериментах, все факторы, влияющие на эффективность процесса: соотношение измельчаемого вещества и мелющих тел, объем, занимаемый шарами, время обработки, соотношения жидкости и обрабатываемого сырья и др.

Более объективными данными для выбора оптимальных условий активации является степень извлечения драгоценного металла при цианидном выщелачивании.

Основной и главной подготовкой к выщелачиванию упорного золотоносного сырья является его вскрытие. Вскрытие арсенопирита проводилось методом механохимической активации в водных растворах гипохлорита натрия и щелочи при различных режимах. К операциям подготовки кеков к цианидному выщелачиванию после механоактивации относятся осветление пульпы. Суть осветления заключается в отстаивании пульпы и разделения ее на твердую и жидкую фракцию. Отстоянный раствор отделяется от осадка фильтрацией. Следующей операцией подготовки к цианированию является промывка полученных осадка. Кеки полученные из пульпы, активированные в растворе гипохлорита натрия, промывались трехкратно. Подготовленные таким образом образцы подвергались выщелачиванию.

При активации арсенопирита в растворе щелочи процесс подготовки кеков к выщелачиванию исключает промывку кеков после осветления и фильтрации. Так как процесс цианирования проводится в щелочной среде, то при этом способе вскрытия (в растворе щелочи) отпадает необходимость добавления щелочного агента в процессе цианирования.

Из подготовленных кеков к выщелачиванию отбирались пробы и проводился анализ на содержание золота и серы. Для выщелачивания взяты образцы (таблица 3) кеков обработанные при различных условиях (2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 15, 16) с минимальным содержанием серы, которая при выщелачивания приводит к перерасходу цианида [5].

Время цианирования от двух до восьми часов. Концентрация цианида натрия 0,05 %, щелочность среды ~ 11, соотношение Ж:Т = 5:1.

Растворы декантировались. Первые растворы анализировались на содержание золота атомно-адсорбционным способом. В оставшейся осадок добавлялся раствор цианида концентрацией 0,01% и вновь перемешивался, пульпа осветлялась и сливалась. В таблице 4 приведена кинетика выщелачивания золота для образцов активированных в растворе щелочи и гипохлорита натрия при различных режимах.

С увеличением концентрации реагентов, а также времени активации степень извлечения золота повышается как при активации в растворе щелочи, так и в растворе гипохлорита натрия. При этом наблюдается высокая скорость процесса выщелачивания. Уже после 6 часов цианирования происходит практически максимальное извлечение золота в раствор.

Таблица 3 – Содержание серы и золота в кеках перед цианированием

№	Среда обработки	Концентрация, г/л	Соотношения Ж:Т	Время активации, мин	Содержание S, %	Содержание Au, г/т
1	NaOH	100	2:1	20	3,42	9,81
2	NaOH	100	2:1	30	2,48	10,00
3	NaOH	100	4:1	20	1,07	9,94
4	NaOH	100	4:1	30	0,598	9,78
5	NaOH	200	2:1	20	0,588	10,0
6	NaOH	200	2:1	30	0,405	9,99
7	NaOH	200	4:1	20	0,427	9,29
8	NaOH	200	4:1	30	0,389	10,01
9	NaOCl	150	2:1	10	2,34	9,27

10	NaOCl	150	2:1	20	1,68	10,00
11	NaOCl	150	4:1	10	1,24	9,89
12	NaOCl	150	4:1	20	1,07	9,92
13	NaOCl	300	2:1	10	0,87	9,91
14	NaOCl	300	2:1	20	0,56	10,01
15	NaOCl	300	4:1	10	0,37	10,1
16	NaOCl	300	4:1	20	0,333	10,0

Таблица 4 – Кинетика выщелачивания кеков после активации в растворе щелочи и гипохлорита натрия

№ обр.	Время выщел., час	Извле ч. Au, %	Время выщел., час	Извле ч. Au, %	Время выщел., час	Извлеч. Au, %	Время выщел., час	Извлеч. Au, %
исход	2	30,2	4	38,1	6	45,2	8	52,3
2	2	45,7	4	80,7	6	85,1-85,9	8	85,3-86,0
3	2	49,8	4	79,4	6	86,4-86,7	8	86,4-86,8
4	2	51,2	4	79,8	6	86,7-87,1	8	93,2-93,8
6	2	50,4	4	80,1	6	90,7-91,4	8	92,9-94,0
8	2	51,7	4	81,7	6	92,4-93,1	8	91,7-91,9
10	2	40,1	4	71,3	6	88,9-88,7	8	88,4-88,9
12	2	43,4	4	78,4	6	88,4-89,4	8	89,7-90,1
13	2	52,5	4	82,4	6	93,5-93,8	8	93,9-94,5
15	2	52,7	4	82,5	6	94,1-94,3	8	94,3
16	2	53,2	4	88,7	6	94,1-94,5	8	94,7

На данном этапе работы проводились эксперименты по определению оптимальных параметров вскрытия арсенопирита методом мокрой механоактивации и в растворе поваренной соли, поваренной соли с добавлением пиролюзита, в растворах щелочи и гипохлорита. Для определения оптимальных условий активации изменялись концентрации растворов, время обработки, степень нагружения. Основной задачей этих экспериментов было максимальное разрушение исходного минерала и максимальное удаление из получаемых кеков серы.

При проведении агрегатной механоактивации происходил переход серы из сульфидного нерастворимого соединения в растворимые сульфатные, которые в процессе фильтрации и промывки выводились из составов кеков (исх., 3, 5, 6, 7).

При этом в процессе проводимой обработки происходило связывание мышьяка ионами железа и марганца в труднорастворимые соединения (арсенаты) [2,6-8]. Основываясь на результатах проведенных экспериментов выбраны оптимальные условия режимов активации арсенопирита в растворах соды, щелочи, поваренной соли и с добавлением пиролюзита, а также в растворе гипохлорита натрия (таблица 5).

Таблица 5 – Оптимальные режимы вскрытия арсенопирита методом мокрой механоактивации

Реагент	Концентрация, г/л	Параметры активации		Содержание серы в кеке, %
		Соотношение Ж:Т	Время обработки, мин	
NaCl	180	2:1	20	1,89
	180	2:1	30	1,28
NaCl+MnO ₂	100	3:1	30	0,87
	180	2:1	10	1,78
	180	2:1	20	0,194
	180	2:1	30	0,168
	300	2:1	10	0,187
Na ₂ CO ₃	100	3:1	20	0,51

	250	3:1	20	0,32
	500	3:1	15	0,52
NaOH	100	4:1	30	0,598
	200	2:1	30	0,405
	200	4:1	20	0,427
NaOCl	300	2:1	20	0,56
	300	4:1	10	0,37

Наиболее эффективно процесс вскрытия происходит при проведении активации в растворе поваренной соли с добавлением пиролюзита с концентрацией NaCl 100 г/л и режиме Ш:Т=3:1, Ж:Т = 4:1 и времени активации 30 мин, при увеличении концентрации соли время активации 20 мин дает снижение серы в кеке до 0,194 %; при активации арсенопирита в растворе соды для достижения желаемого результата (содержание серы в кеке 0,32 %) достаточно времени обработки 20 мин и концентрации Na₂CO₃ 250 г/л при соотношении Ш:Т и Ж:Т = 3:1.

Использование раствора гипохлорита натрия в качестве среды активации приводит к самому короткому циклу обработки и получения высоких результатов по содержанию серы в кеке (0,37 %), время обработки 10 минут.

Заклучение

Были проведены исследования по отработке оптимальных технологических параметров механоактивации арсенопирита в растворе поваренной соли и с добавлением в нее пиролюзита, а также в растворах щелочи и гипохлорита натрия.

В результате проведенных работы определены оптимальные параметры обработки арсенопирита в планетарно-центробежной мельнице, приводящие к максимально-возможному удалению серы и связыванию мышьяка в труднорастворимое соединение при использовании применяемых реагентов.

Проведено выщелачивание кеков после агрегатной активации. Извлечение золота для оптимальных режимов активации составляет 93,2 – 94,7 %.

Литература

1. Молчанов В.И. Основные результаты исследования режимов дробового бурения. Изд. Томского политехн.ин-та. -1955.-т81. -С.31-48
2. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра. – 1988. – 208 с.
3. Бочаров В.А., Голиков А.А. Об окислении сульфидных минералов при измельчении. Цветмет. – 1967. - №7. - С. 26-31
4. Некрасов В.М. Основы общей химии. М.:1973. - Т1.- 656 с.
5. Под ред.Чугаева Л.В. Металлургия благородных металлов. М: - 1987 г. 423 с.
6. Рентгольц Б.М., Молчанов В.И., Селезнева О.Г. Гидрометаллургическая переработка упорных золотосодержащих сульфидных концентратов с использованием метода механоактивации. Иркутск: ИРГИРДмет. -1980. –С.28-38
7. Вывод мышьяка из комплексных сульфидных концентратов. Обзорн. информация: ЦНИМЭИ. Цветмет. - 1970. - С.25
8. Смирнов В.И. Абдеев М.А. Худяков И.Ф. Ключев А.В. Температура воспламенения сульфидов. //Цветные металлы.-1953. №6 С 24-29

БЕРІК ШИКІЗАТТЫ НАТРИЙ ГИПОХЛОРИДІ ЖӘНЕ НЕГІЗДІК ЕРІТІНДІДЕН АКТИВТЕНДІРУ ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ ТЕХНОЛОГИЯСЫН АНЫҚТАУ

С.Х. Акназаров, О.Ю. Головченко, О.С. Байракова, Б. Рахимова, А.Б. Рысбекова

Жұмыс үдерісінде қатты минералдарды ашу дәрежесіне әсер ететін факторлар зерттелген. Пиролюзит пен натрий гипохлориді қосылған сілті ерітіндісінде арсенопириттің белсенуінің оптималды режимін анықтау. Күкірттің ерігіштік байланысқа максималды өту мүмкіндігін қамтамасыздандыратын және нашар еритін қалыпта мышьякпен байланысатын сулы ерітіндіде реагенттердің оптималды концентрациясы таңдалды.

DETERMINATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF ACTIVE THRUST RAW IN SOLUTIONS OF ALKALI AND SODIUM HYPOCHLORITE

S.Kh. Aknazarov, O.Yu. Golovchenko, O.S. Bayrakova, B. Rakhimova, A.B. Rysbekova

In the process, studied the factors affecting the degree of opening of hard mineral. The optimal regimes of activation of arsenopyrite in alkaline solutions, salt with the addition of pyrolusite and sodium hypochlorite. The optimum concentration of the reactants in aqueous solution, providing maximum possible transferring the sulfur to soluble compounds and the binding of arsenic in the state of difficulty.

ӘОЖ 541.13

ӨНЕРКӘСІП МЕКЕМЕЛЕРІНІҢ ҚАТТЫ, СҮЙЫҚ ЖӘНЕ ГАЗ КҮЙІНДЕГІ ТАСТАНДЫЛАРЫН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРМЕН ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУ

А. Баяшов, А.К. Баяшова

Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы қаласы, Қазақстан, bayeshov@mail.ru

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы, Қазақстан, azhar_b@bk.ru

Өндірістерден шығатын және қоршаған орта үшін зиянды болып табылатын қатты және газ күйіндегі тастандыларды, сонымен қатар өнеркәсіп мекемелерінің ағызынды сулары мен пайдаланылған ерітінділерін өндеуде электр химиялық әдістерді қолдану мүмкіндігі және тиімділігі көрсетілді.

Қазіргі замандағы антропогендік іс-әрекеттердің биосферадағы химиялық үдерістердің жүруіне әсер ететіні белгілі. Соңғы жылдары бұл әсердің өсу қарқыны биосферадағы тіршілікті қалыптастырушы объекттерде байқалуда: климаттың өзгеруі, атмосфера, гидросфера және литосфераның ластануы. Қоршаған ортада жүретін табиғи химиялық үдерістерге тигізілетін химиялық әсерлерді есепке алып, басқарып отырмаса, олардың әдеттегі жүру тәртібі өзгеріп, биосферадағы тепе-теңдіктердің бұзылуына әкелетіне күмән келтіруге болмайды. Сол себептен биосфералық ресурстың химиялық құраушысына аса ерекше көңіл бөлу қажет. Осындай мәселелер алғаш рет 1972 жылы Стокгольмде БҰҰ-ның ұйымдастыруымен өткізілген Қоршаған орта бойынша Бірінші Дүниежүзілік конференцияда қарастырылды. Осы конференцияда экодому деген түсінік қабылданды, демек, адамдардың әл-ауқатының артуы, өмір сүру деңгейінің жоғарылауы табиғи ортаның күйреуіне және тіршілік ортасының нашарлауына әкелмейтін экологиялық бағытталған әлеуметтік-экологиялық даму орын алуы тиіс. Стокгольм конференциясы адамзат үшін экологиялық бағытталған прогресті іске асырудың бастамасы болды. Ал 1992 жылы Рио-де-Жанейрода өткен Қоршаған орта және даму бойынша БҰҰ Конференциясында «Тұрақты даму» концепциясы қабылданды, бұл концепция бойынша қоғам қазіргі кездегі адамзаттың қажеттіліктерін қанағаттандыра отырып, болашақ ұрпақтың тіршілігіне және өз қажеттіліктерін қанағаттандыру мүмкіндіктеріне қатер төндірмейтін даму жолын таңдауы тиіс. Қазақстан Республикасы әлемдегі оң өзгерістерден тыс қалмады, 2006 жылы Президенттің жарлығымен мақұлданған «Қазақстан республикасының 2007-2024 жылдарға арналған орнықты дамуға көшу тұжырымдамасы қабылданды /1/. Бұл тұжырымдаманың негізгі қағидаттары мен басымдықтарының ішінде келесі мәселелерге назар аударуға болады:

- ел экономикасына жоғары технологияларды белсенді енгізу нәтижесіндегі экономикалық прогресс, ресурстарды пайдалану тиімділігін арттыру;
- жаңа және экологиялық қауіпсіз технологияларды пайдалану;
- эмиссияларды, олардың ішінде қызған газдар мен озон қабатын бұзатын заттарды азайту;
- сапалы ауыз суға қол жеткізу;
- қалдықтарды кәдеге асыру.

Осыған орай біздің жұмысымыздың мақсаты қазіргі замандағы өнеркәсіп мекемелерінің газ күйіндегі, сұйық (қолданылған ерітінділер мен ағызынды сулар) және қатты қалдықтарын өндеудің электр химиялық әдістерін жасау болып табылады.

Химия, металлургия және өнеркәсіптің басқа да салаларында газ күйінде, қатты күйдегі қосылыстар, сонымен қатар пайдаланылған ерітінділер мен ағызынды сулар ретінде көптеген тастандылар түзілуде.

Көптеген жағдайларда өндіріс қалдықтарын залалсыздандыру немесе олардан пайдалы қосылыстар алу – тотықтыру немесе тотықсыздандыру реакциялары арқылы іске асырылады, демек процестер барысында қосымша реагенттер – тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштар қолданылады, демек реакциялық ортаға жаңадан басқа заттар енгізіледі де ластану орын алады. Ал біздің зерттеулерімізде пайдаланылатын электр химиялық әдістерді іске асыру кезінде қосымша реагенттердің қажеті жоқ, себебі, тотығу мен тотықсыздану реакциялары анод және катодта жүреді. Сонымен қатар бұл әдістерді жүргізгенде әртүрлі әдіс-амалдарды (беттік ауданы дамыған түйіршікті электродтарды, токтың дәстүрлі емес түрлерін) пайдалану электр химиялық реакциялардың қарқындылығын арттыра түседі, сол себептен бұл әдістердің болашағы зор деп қарастыруға болады.

Түсті металлургия, мұнай химиясы және мұнай өндіру, жылу энергетикасы, автомобиль көлігін пайдалану салаларында айтарлықтай мөлшерде күкірт диоксиді, күкіртсутек, азот оксидтері сияқты газдардың бөлінуі және осының салдарында қоршаған ортаның ластануы орын алатыны белгілі /2,3/. Аталған газ күйіндегі ластағыштарды залалсыздандырудың жаңа әдістерін жасап, олардан пайдалы қосылыстар алу жолдарын іздестіру қазіргі заманның өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Осыған орай, жүргізу жолдары аса күрделі емес әдістердің бірі – электр химиялық әдістерді қолдану тиімді болып көрінеді. Дегенмен, электр химиялық үдерістер гетерогенді болғандықтан, олардың жүру жылдамдығы аса жоғары емес, сол себептен оларды жүйелі түрде жан-жақты қолдану бағыты дамымаған. Әдетте электролиздің жүру жылдамдығын арттыру үшін ток тығыздығын жоғарылатады, бірақ бұл кезде шектік ток пайда болып, анод және катод электродында қосымша реакциялар жүре бастайды да, негізгі үдерістің ток бойынша шығымы күрт төмендейді. Осы қиындықтарды жеңу мақсатында қазіргі кезде дәстүрлі жалпақ электродтардың орнына үш өлшемді электродтық жүйелер немесе жылжымалы ток өткізгіштен құралған электродтар қолданылып жүр. Бұл электродтарды көлемді электродтар деп те атауға болады, олардың жазық электродтарға қарағанда көп артықшылықтары бар. Көлемді электродтардың бір түрі – түйіршікті электродтар болса, оларды пайдаланудың тиімділігі – электрод қабатындағы барлық түйіршіктердің бетінде электр химиялық реакциялардың жүру мүмкіндігінің пайда болуы және соның нәтижесінде бұл электродтар беттік ауданы дамыған электродтар болып табылуы. Осындай электродтардың бетінде жүретін реакциялардың қарқындылығының артуының нәтижесінде тотығу-тотықсыздану үдерістерінің, сонымен қатар алынатын өнімдердің ток бойынша шығымы айтарлықтай артатынын біздің тәжірибелеріміз көрсетіп отыр.

Сипатталған электродтарды газ күйіндегі заттарды залалсыздандыру үшін пайдалану өте тиімді екені өнеркәсіп мекемелерінің тастандылары болып табылатын күкіртсутек, күкірт диоксиді, фосфин, азот оксидтерін тотықтыру арқылы дәлелденді. Газ күйіндегі заттарды түйіршікті электродтардың қабаттары арқылы өткізу және электрод арқылы ток жіберу айтарлықтай оң нәтиже береді. Бұл кезде электрод қабатындағы әрбір түйіршік немесе әрбір бөлшек жіберілетін ток әсерінен зарядталған бөлшекке айналады, демек, олардың әрқайсысының бетінде тотықтыруға немесе тотықсыздандыруға арналған заттың молекуласы электр химиялық реакцияға ұшырайды. Нақты нәтижелерді атап өтетін болсақ, күкіртсутекті, күкірт диоксидін анодта тотықтыру нәтижесінде сульфит-, сульфат-, тиосульфат иондары түзіледі, демек, сәйкесінше, электролиттің табиғатына байланысты күкірттің әртүрлі қосылыстарын синтездеуге болады. Бұрынғы белгілі ғылыми жұмыстарда кейбір газ күйіндегі заттардың тотығуы жалпақ электродтарда немесе поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелген. Мысалы, күкірт диоксиді газының электр химиялық тотығу реакциясы күрделі болып табылады. Бұл реакция әртүрлі жолмен жүруі мүмкін. SO₂ газының сульфат-ионына дейін тотығуы электр химиялық жолмен іске асады.

Күкірт диоксиді газының тотығу механизмі платина, алтын, графит, электродтарында зерттелген. Платина электродында жүргізілген зерттеу үдерісінде SO₂ газының тотығуы екі түрлі механизммен жүретіні көрсетілген. Бірінші механизм бойынша электронның ауысуы, анион-радикалдың түзілуі стационарлы потенциалға жақын аралықта болады, ал екінші жолы – оксидтердің бетінде оң потенциалға жақын аймақта іске асады.

Платина және алтын электродтарында күкірт диоксидінің тотығуы судың адсорбцияланған, хемосорбцияланған молекулаларымен тура тотығады. Қорыта келе, бұрынғы зерттеулерде күкірт диоксидінің тотығуы электрод бетімен тікелей соқтығысқанда электр химиялық жолмен, ең алдымен суда еріп, күкіртті қышқыл түзілгеннен кейін, осы молекуланың электродта тотығуы арқылы және анодта бөлінетін атом күйіндегі аса белсенді оттегімен әрекеттесу арқылы іске асырылады.

Біздің зерттеулерімізде газ күйіндегі заттардың сулы ерітінділерде түйіршікті электродтарда жоғары ток бойынша шығыммен тотығуы осы көрсетілген механизмдердің әрқайсысы орын алатынын дәлелдей түседі.

Көлемдік электродтарды пайдаланып, біз өнеркәсіп мекемелерінің ағызынды суларын немесе пайдаланылған ерітінділерін әртүрлі ауыр металл иондарынан тазарту әдістерін жасадық. Мысалы, бірқатар зерттеулер қорғасын, хром, мыс, мырыш, никель иондарын пайдаланылған ерітінділерден бөліп алуға арналды. Бұл тәжірибелердің нәтижесінде аталған металл иондарын бөліп алу дәрежесі оптималды жағдайда 98%-дан асатыны көрсетілді.

Қатты заттарды өндеуде және олардың құрамындағы химиялық элементтерді бөліп алуда, ал оның нәтижесінде осы элементтердің пайдалы қосылыстарын алу өзекті проблемалардың бірі. Мысалы, металл қалдықтарын анодта ерітіп, осы металдың тұздарын немесе оксидтерін оңай алуға болар еді, атап айтқанда, мыс, никель, мырыш және т.б. түсті металдардың қалдықтарын (сымдар, сынықтар, пайдаланылған түйіршіктер, электродтар, пластиналар және т.б.) хлоридті, сульфатты қышқыл ерітінділерде ерітіп, сәйкесінше, бұл металдардың хлоридтерін, сульфаттарын оңай алуға болады. Ал титан тәріздес, қиын балқитын металдар анодтық реакция нәтижесінде ерімейді. Анодтық поляризациялау кезінде бұл металдардың бетінде жартылай өткізгіштік қасиетке ие оксидтік пленкалар түзіліп, электрод пассивтеледі де, тізбектен ток өтпей қалады. Сонымен бүгінгі күнге дейін титанды электрохимиялық әдіспен ерітіп, оның тұздарын немесе басқа да қосылыстарын алу мүмкін емес деп есептеліп келді.

Біз жүргізген жан-жақты зерттеулер көрсеткендей, екі титан электродын қышқылды ерітіндіде айнымалы токпен поляризациялаған кезде титан қарқынды түрде үш валентті иондар түзе ериді. Ал қолданылған электролиттің табиғатына байланысты, оның құрамындағы аниондардың ерітіндідегі металл иондарымен әрекеттесуі әртүрлі тұздардың түзілуіне әкеледі. Сонымен, қорыта айтқанда, әдеттегі дәстүрлі әдістерді қолдану нәтижесінде ерімейтін, титан және тағы басқа қиын балқитын қатты металдардың қалдықтарын электрохимиялық әдіспен, өндірістік жиіліктегі айнымалы токты қолдану нәтижесінде ерітуге және олардан пайдалы қосылыстар алуға болады.

Ал ток өткізбейтін ұнтақ заттарды (мысалы, диэлектриктер болып табылатын күкірт, селен, металл минералдары) қалай өндеуге болады? Біздің зерттеулеріміз көрсеткендей, электродқа соғылған кезде ұнтақтық заттар электрохимиялық белсенділікке ие болады. Ерітіндіні араластыра отырып, ұнтақ заттардың электродқа соғылуын қамтамасыз етеміз және олардың анодта тотығуына немесе катодта тотықсыздануына қол жеткіземіз. Ұнтақ заттардың поляризациялық қисықтарын түсіретін арнайы композициялық электрод конструкциясы жасалып, олардың құрамындағы элементтердің (күкірт, селен) электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Бұл кезде жоғарыда аталған, әдетте диэлектрик болып табылатын күкірт және селенді графитпен қосып, «күкірт-графитті», «селен-графитті» тәріздес композициялық электрод дайындалады. Мысалы, композициялы күкірт-графит электродында күкірт біріктіргіш және осы жағдайда электрохимиялық тұрғыдан белсенді заттың рөлін, ал графит – ток өткізгіш рөлін атқарады. Ток өткізгішпен тікелей жанасып тұрған күкірт электрохимиялық белсенділікке ие болады. Аталған электродты натрий гидроксиді ерітіндісінде катодты поляризациялаған кезде – натрий сульфиді, ал анодты поляризациялау кезінде – электролиз жағдайына байланысты – натрий сульфиті, тиосульфаты немесе сульфаты түзіледі. Бұл нәтижелер ток өткізбейтін қатты немесе ұнтақты заттарды арнайы әдіс-тәсілдер қолдану арқылы өндеп, олардың қосылыстарын алу мүмкіндіктерін жасауға болатынын көрсетеді.

Әдебиеттер

1. Қазақстан Республикасының 2007-2024 жылдарға арналған орнықты дамуға көшу тұжырымдамасы (Қазақстан Республикасы Президентінің 2006 жылғы 14 қарашадағы № 216 жарлығымен мақұлданған).
2. Юсфин Ю.С., Леонтов Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. – М.:ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
3. Хван Т.А. Промышленная экология / Серия «Учебники, учебные пособия» – Ростов н/Д: Феникс, 2003 – 320 с.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ ГАЗООБРАЗНЫХ, ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ВЫБРОСОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. Башов, А.К. Башова

Показана возможность переработки твердых, газообразных выбросов, а также отработанных растворов производств электрохимическими методами.

ELABORATION OF GASEOUS, SOLID AND LIQUID EMISSIONS OF INDUSTRIAL ENTERPRISES BY ELECTROCHEMICAL UTILIZATION METHODS

A. Baeshov, A.K. Baeshova

The possibility of solid, gaseous emissions and waste industrial solutions elaboration by electrochemical methods has been shown.

УДК 535.37:535.34:539.19

РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И СТРОЕНИЕ МЕТАФОСФАТА КАЛИЯ

А.С. Балтабеков, Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Проведены исследования рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия. Установлено, что при изменении типа структуры меняется механизм рекомбинации. В кристаллическом метафосфате калия он дырочный, в стеклообразном – электронный. Это подтверждается квантово-химическим моделированием и влиянием примесных ионов марганца.

Метафосфат калия можно получить при термической обработке кристаллов дигидрофосфата калия (KDP). Известно [1], что при нагревании до 250°C кристаллы KDP теряют половину молекул кристаллической воды, а выше 350°C полностью, трансформируясь в соль Куроля. Особенностью данного соединения является существование двух устойчивых структур в одном и том же температурном диапазоне. В зависимости от режимов термической обработки можно получить стеклообразный образец или кристаллический. Мы нагревали исходные кристаллы KDP до 600°C. При медленном охлаждении полученных порошков (вместе с печью) в течение 4-5 часов был получен кристаллический метафосфат калия. При быстром охлаждении порошков (погружение образцов в жидкий азот) - стеклообразный. Тип образца контролировался рентгенофазовыми методами. Полученные образцы облучались рентгеновскими лучами аппаратом УРС-55а (Mo, I=10 мА, U=35 кВ).

На рисунке 1 приведены типичные кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ). На кривой имеется один пик рекомбинационного свечения с максимумом при 100К и слабое свечение в области 220К.

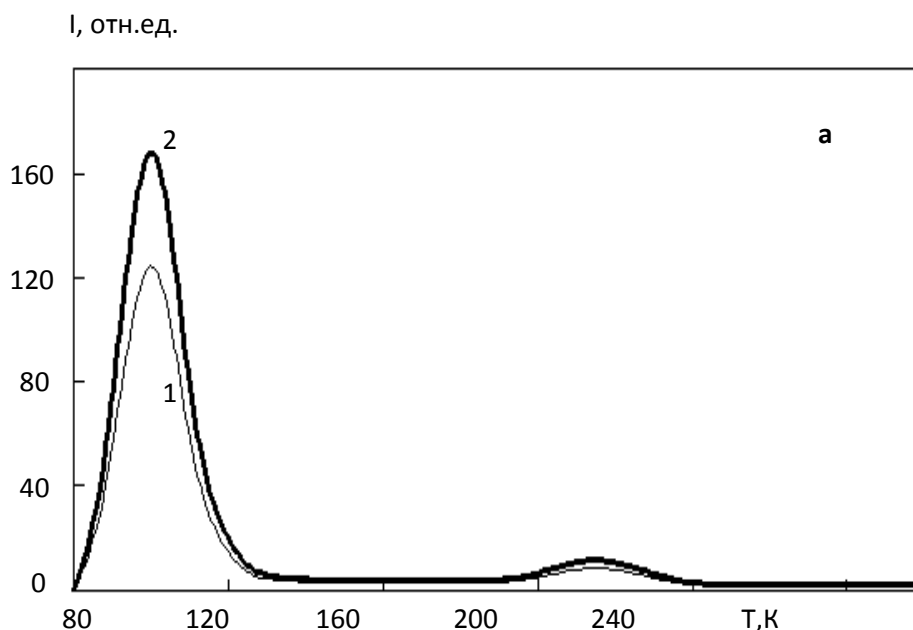


Рисунок 1 - Кривые ТСЛ метафосфата калия в кристаллическом состоянии

1 – доза облучения 100 Гр, 2 – 300 Гр

На рисунке 2 приведена кривая ТСЛ для стеклообразного метафосфата калия. Сравнение кривых на рисунке 1 и 2 показывает, что при изменении типа структуры пик рекомбинационного свечения сместился. В стеклообразном образце он наблюдается при 260К.

Измерения спектрального состава излучений показало, что в обоих типах образцов спектр излучения однокровный и представляет собой одиночную полосу с максимумом при 3.1 эВ.

В стеклообразном метафосфате калия методом ЭПР установлен дырочный центр типа PO_3^0 [2, 3]. При облучении рентгеновскими квантами их возникновение, очевидно, связано с ионизацией анионов. Данный радиационно-наведенный центр представляет собой автолокализованную дырку. Сведений об электронных центрах метафосфате калия в литературе не имеются. Однако, образования

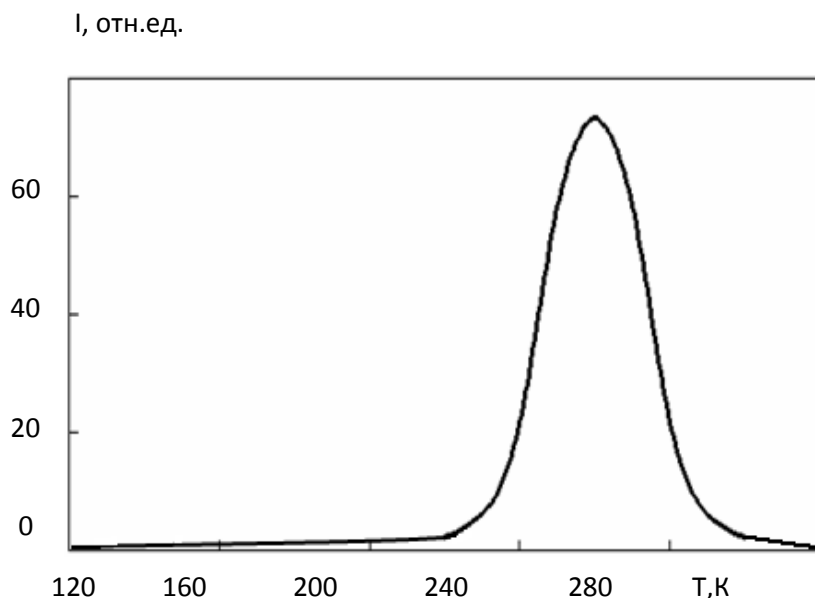


Рисунок 2 - Кривая ТСЛ для стеклообразного KPO_3 .

Доза облучения 500 Гр.

дырочных центров предполагает наличие в данном соединении ловушек для электронов. В кристаллах KDP по литературным данным установлены дефекты PO_3^{2-} [4]. Предполагается, что они возникают в результате захвата в кристалле KDP электронов дорационными ионами PO_3^- . Это позволяет предполагать, что рекомбинационные процессы в метафосфате калия связаны с взаимодействием дырочных центров PO_3^0 с электронными PO_3^{2-} .

В кристаллическом метафосфате калия анионы образуют полимероподобные цепи. При трансформации структуры полимероподобные цепи разрушаются. Таким образом, мы связываем возникновение рекомбинационной люминесценции в метафосфате калия с термической активацией электронов или дырок. Порошкообразные образцы характеризуются высокой степенью дорационной дефектностью. Обрывы полимероподобных цепей, очевидно, препятствуют миграции по ним электронов и дырок. Следовательно, появление слабого свечения в области 260К в кристаллическом образце можно связать с дорационной дефектностью, приводящей к частичной разупорядоченности анионной подрешетки.

При образовании электронных и дырочных центров часть из них, близко расположенные, сразу же рекомбинируют. Поскольку миграция радиационно-наведенных центров в стекле затруднена, следует ожидать, что в стекле скорость накопления светосуммы в пиках ТСЛ должна быть выше, чем в кристалле. Экспериментально нами установлено, что накопление светосуммы в пике ТСЛ при 260К в стеклообразном образце больше, чем в кристаллическом в пике свечения при 100К.

Нами было проведено кванто-химическое моделирование радиационно-наведенных центров в метафосфате калия и определены энергии активации миграции электронов и дырок для кристаллического состояния. Расчеты проводились с помощью полуэмпирического метода MNDO, который хорошо апробирован для определения геометрического строения и энергетики образования и распада молекул [5].

Проведенные расчеты показали возможность миграции по цепочке фосфатных анионов электронов и дырок. Однако, пороговая энергия для этого существенно различна. Для дырок она

равна 0.6 эВ, а для электронов 0.9 эВ. Квантово-химические расчеты, проведенные по методу MNDO, могут давать не точные значения энергии для различных процессов. Однако, их качественные значения обычно дают правильную картину имеющихся тенденций. Поэтому, мы можем утверждать, что термическая активация для миграции носителей такова, что для дырок она более облегченная, чем для электронов. Это обусловлено тем, что для дырочного центра доля ковалентной связи с соседним анионом существенно больше, чем для электронного.

Показательным являются результаты изучения рекомбинационного свечения в образцах с примесью ионов марганца. В кристаллическом метафосфате калия наличие ионов марганца не вызывает качественных изменений вида кривых ТСЛ. Оно проявляется только в изменении скорости накопления светосумм от дозы облучения и в спектральном составе излучения. Кроме полосы рекомбинационного свечения с максимумом при 3.1 эВ в области пика ТСЛ наблюдается излучение с максимумом 3.46 эВ.

В стеклообразном образце, активированном ионами марганца появляется новый пик свечения с максимумом при 225К (см. рисунок 3). Однако его спектральный состав аналогичен спектральному

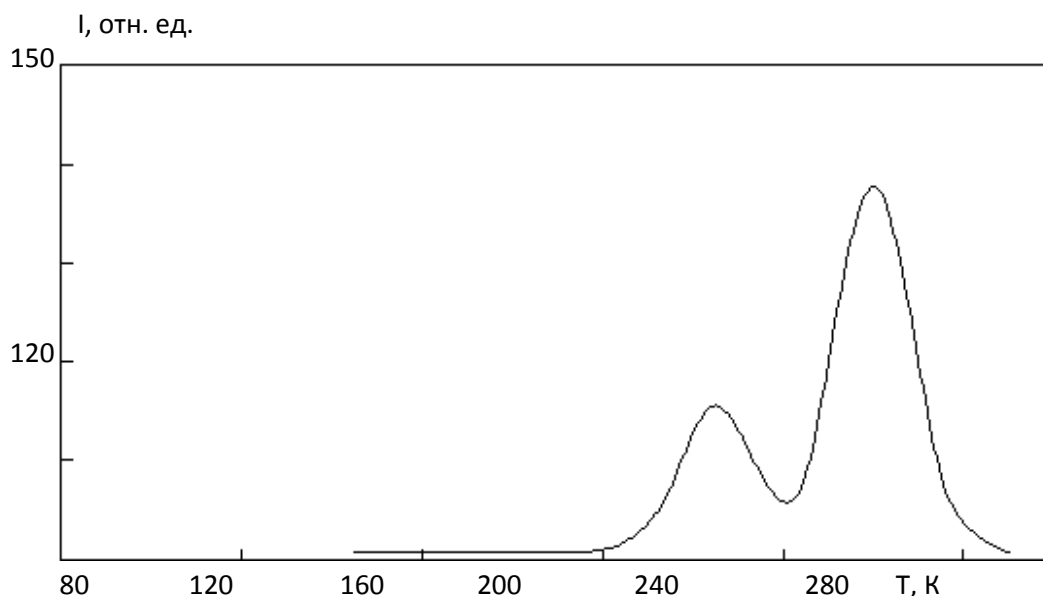


Рисунок 3. - Кривая ТСЛ для стеклообразного KPO_3 -Mn. Доза облучения составляла около 100 Гр.

составу пика свечения с максимумом при 260К, т.е. новых полос излучения нет.

Ионы марганца при облучении являются ловушками для электронов. Установлено, что эти примесные ионы марганца повышают скорость накопления радиационных дефектов в кристаллическом образце.

Наблюдаемые явления и проведенные расчеты можно объяснить, если при изменении типа структуры меняется механизм рекомбинации. В кристаллическом образце механизм рекомбинации дырочный, т.е. происходит термическая активация миграции дырок. В стеклообразном – электронный. Это позволяет объяснить все наблюдаемые явления, в том числе и влияние примесных ионов марганца.

Литература

1. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. – Ленинград: Наука, 1984. – 270 с.
2. Kenzi H., Motohiro N., Naoshi K. ESR studies on gamma-irradiated $(KPO_3)_n$ crystals // Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. - 1970. –Vol.8. - Issue 3. - P. 447 – 453.
3. Yasuo N. Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Phosphate Glasses Irradiated with Gamma-rays // Bulletin of the Chemical Society of Japan.- 1964. - Vol.37, №7. - P.1089-1090.
4. Hughes W.E., Moulton W.G. New paramagnetic centers in irradiated potassium dihydrogen phosphate // Chem. Phys. – 1963. - Vol.35, №5. – P.1358-1361.
5. Кларк Р. Компьютерная химия. – М.: ИЛ, 1989. –210 с.

МЕТАФОСФАТ КАЛИЙДҢ РЕКОМБИНАЦИЯЛЫҚ РАДИАЦИЯЛЫҚ АҚАУЛАРЫ МЕН ҚҰРЫЛЫСЫ

А.С. Балтабеков, Т.А. Кокетайтеги, Л.М. Ким, Б.С. Тагаева

Калий метафосфатындағы рекомбинациялық люминесценцияға зерттеу жүргізілді. Құрылымның өзгерісі кезінде рекомбинацияның механизмі өзгеретіні тағайындалды. Кристалл түріндегі ол кемтіктік, ал шыны түріндегіде электрондық. Бұл жайт квант-химиялық модельдеу мен марганецтің қоспалық иондарының әсерін зерттеу арқылы тағайындалды.

RECOMBINATION OF RADIATION DEFECTS AND STRUCTURE OF POTASSIUM METAPHOSPHATE

A.S. Baltabekov, T.A. Kuketaev, L.M. Kim, B.S. Tagaeva

It is conducted researches recombination luminescence in potassium metaphosphate. It is established that at change of structure type the recombination mechanism changes. In crystal metaphosphate of potassium it hole, in glasslike – electronic. It proves to be true quantum chemical modeling and influence by impurity manganese ions.

УДК 544.46:665.75:662.7

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ УГЛЯ КИЯКТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ВЫХОД ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ

А.Ж. Басарова, Оркен, А.С. Кудабаяева, О.Ч. Абдразаков, М.И. Тулепов, А.А. Жумабаева

КазНУ имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
ИОКЭ им. Д.В. Сокольского

Установлено, что тонкое измельчение бурого угля приводит к изменениям его функционально-группового состава, а именно к уменьшению карбоксильных, карбонильных и алифатических групп. При механических воздействиях на уголь одновременно с изменением общего количества растворимых фракций изменяется их состав и строение по сравнению с фракциями из исходных углей. Данные, полученные при гидрогенизации, показывают, что увеличивается выход жидких продуктов на ~10% и глубина превращения органической массы угля на ~10–20%. Снижение температуры в автоклаве при гидрогенизации приводило к увеличению глубины превращения органической массы угля на 10%.

Целью большинства процессов химической переработки угля (за исключением получения углеродных материалов) является его преобразование в низкомолекулярные органические продукты, по возможности достаточно однородного состава. К разрабатываемым в настоящее время новым каталитическим процессам химической переработки угля относятся процессы пиролиза, газификации и гидрогенизации угля [1].

Сегодня весь отечественный добытый бурый уголь используется как энергоноситель. В то время, как в странах ЕС его долю, которая все увеличивается, перерабатывают с получением синтетического топлива. Проблема получения жидких и газообразных продуктов из угля стала в последнее время особенно актуальной учитывая высокие и возрастающие цены на нефть и газ [2].

В качестве объекта исследования для получения синтетических жидких продуктов был выбран уголь Кияктинского месторождения Центрального Казахстана. Для проведения экспериментов угли усредняли, измельчали до размера частиц > 200 мкм. Пробы углей тщательно хранились с соблюдением мер предосторожности с целью предохранения от окисления, возможных источников загрязнения, которыми могут быть реактивы, атмосфера, пыль.

Метод механохимической активации

Для измельчения и механической активации твердых тел используются аппараты, конструкция которых определяется видом механического воздействия на вещество: удар, раскалывание, истирание и т. д. В данной работе применялась центробежно-планетарная мельница (рисунок 1), работающая по принципу гравитационного измельчения, которое реализуется за счет взаимодействия двух

центробежных полей. Скорость вращения платформы составляет 700 оборотов в минуту, скорость вращения размольных сосудов – 1200 оборотов в минуту.

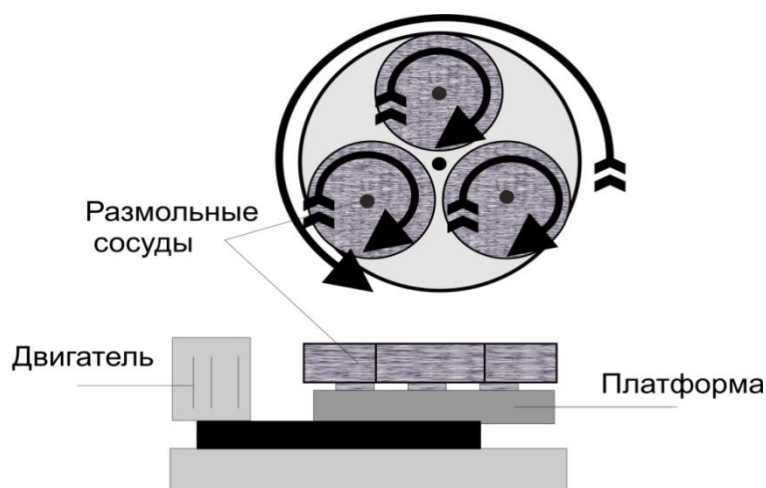


Рисунок 1 – Схема конструкции центробежной планетарной мельницы

В процессе механоактивации угля изменяется концентрация парамагнитных центров (таблица 1). При увеличении времени размола до 5—10 мин наблюдалась тенденция к возрастанию концентрации парамагнитных центров, а при более длительных размолах (от 20 до 60) — к уменьшению. По-видимому, образующиеся долгоживущие радикалы, отражают деструктивные процессы, происходящие в органических веществах угля при их тонком измельчении в мельнице.

Таблица 1 - Характеристика измельченных проб бурого угля Кияктинского месторождения

Время измельчения, мин	Концентрация ПМЦ/г	Средняя влажность, %	Размер частиц, мк
Исходное	9,0*10 ¹⁸	2,0	
5	9,0*10 ¹⁸	1,8	0,169
10	9,0*10 ¹⁸	2,4	0,303
20	9,0*10 ¹⁸	1,9	0,240
30	9,0*10 ¹⁸	2,2	0,337
60	9,0*10 ¹⁸	3,1	0,363

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при тонком измельчении Кияктинского угля изменяются его свойства: влажность концентрация парамагнитных центров, характер термического разложения.

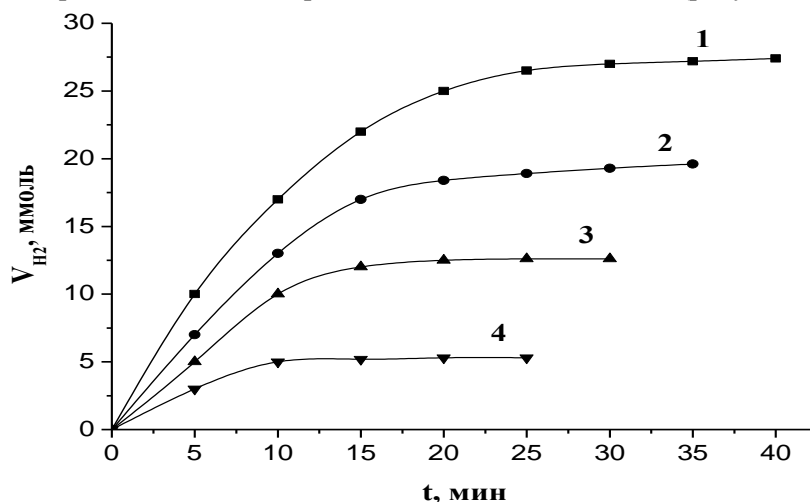
Свойства угля, как указывалось ранее, существенно изменяются при размоле его в присутствии катализатора, причем для размола в течение 5—10 мин на воздухе в мельнице доминирующую роль играет механическая деструкция угольного вещества [3], которая может положительно сказаться на свойствах угольной пасты, приготовленной из измельченных проб, при гидрогенизации.

Гидрогенизация угля Кияктинского месторождения

Для эффективного осуществления процесса гидрогенизации добавляли катализатор 0,2% Mo⁶⁺+1%Fe³⁺ в расчете на органическую массу угля (ОМУ), выбранный на основании ранее проведенных исследований. Гидрогенизацию осуществляли в 0,5-х литровом вращающемся автоклаве. В автоклав помещали навеску пасты 100 г, которая готовилась в соотношении уголь: пастообразователь 50:50. гидрогенизацию пасты проводили под давлением 1-10 МПа, температуре 425⁰, времени опыта 2 часа.

В качестве активной фазы исследовался следующий ряд металлов: Pd, Co, Mo и Fe. Процентное содержание металла во всех катализаторах составляла 0,1-0,5%. Эксперимент проводился при температуре 25°C и давлении 5МПа.

При гидрировании исходного вещества на всех катализаторах наблюдается прямая зависимость поглощения водорода от продолжительности эксперимента. Максимальный результат наблюдался на Pd-содержащем катализаторе и составил $V_{H_2}=27,4$ ммоль (рисунок 2).



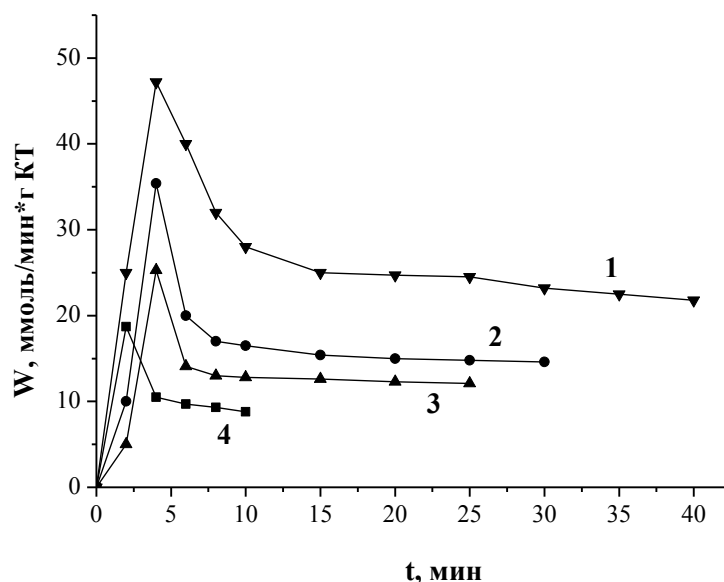
1 – Pd/C; 2 – Co/C; 3 – Mo/C; 4 – Fe/C

Рисунок 2 – Зависимость поглощения водорода от продолжительности эксперимента на разных катализаторах с 0,5% содержанием металла

По объему поглотившего водорода катализаторы располагаются в следующий ряд:

Pd/C(27,4ммоль) > Co/C(19,6ммоль) > Mo/C(12,6ммоль) > Fe/C(5,3ммоль)

В отличие от поглощения водорода максимальная скорость гидрирования наблюдается на Co-содержащем катализаторе и составляет 47,2 ммоль/мин*г катализатора (рисунок 3).



1 - Co/C; 2 - Pd/C; 3 - Mo/C; 4 - Fe/C

Рисунок 3 – Зависимость скорости поглощения водорода от продолжительности эксперимента на разных катализаторах

Из рисунка 3 видно, что максимальные скорости гидрирования первых трех катализаторов наблюдаются на 4 минуте гидрирования, после чего скорости резко падают и в интервале 15-40мин

практически не изменяются. На катализаторе Fe/C гидрирование проходит с наименьшей скоростью, максимум которой наблюдается на 2 минуте гидрирования и составляет 18,7ммоль/мин*г КТ, что ~ в 2,5 раза ниже максимальной скорости, наблюдаемой на самом активном Со-содержащем катализаторе.

Таким образом, исходя из результатов проведенных экспериментов, в дальнейших исследованиях в качестве катализаторов нами были использованы Pd/C, на котором происходило наибольшее поглощение водорода и Со/С, на котором скорость гидрирования была максимальной.

Результаты гидрогенизации Кияктинского угля в смеси с фракцией с т. кип. 260°C приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты гидрогенизации Кияктинского бурого угля в смеси с фракцией с t кип выше 260°C Условия: P_{нач}H₂ — 5 ат; 2 ч; 2% машинного масла (на ОМП), 0,2% Мо+1% Fe3+ (на ОМУ)

Сухое нанесение катализатора	t, °С	Время размола, мин	Выход продуктов, % от ОМП					Глубина превращения, ОМУ, %	Расход H ₂ , % от ОМУ	
			жидкие продукты, в т. ч.	выкипающие, °С		газ	вода			непревращенная ОМУ, %
				до 300	выше 300					
Без помола угля	425	—	60,36	15,32	45,04	19,29	2,29	21,60	62,9	3,69
При механоактивации	410	5	72,13	34,62	37,51	11,16	2,57	10,86	73,5	1,78
При механоактивации	425	10	74,21	33,10	44,11	12,87	3,89	6,01	86,47	3,93

Данные, полученные при гидрогенизации, показывают, что увеличивается выход жидких продуктов на ~10% и глубина превращения ОМУ на ~10—20%. Снижение температуры в автоклаве при гидрогенизации приводило к увеличению глубины превращения ОМУ на 10%.

Выделяющиеся при гидрогенизации газы кроме СО₂, СО содержали также водород, метан и другие углеводороды (С₂Н₆, С₃Н₈, С₄Н₁₀). Состав выделяющихся газов изменяется в зависимости от измельчаемого угля и среды измельчения. Во всех экспериментах независимо от среды измельчения обнаружены водород и углекислый газ.

Таким образом, при тонком измельчении угля изменяется влажность, концентрация парамагнитных центров. При гидрогенизации углемасляной пасты, приготовленной по методу механоактивации, наблюдается увеличение количества жидких продуктов и глубины превращения органической массы угля.

Литература

1. Касаточкин В.И. Строение и свойства природных углей. – М.: Недра, 1975. – 159 с.
2. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р., Леви Р. Каталитические процессы переработки угля. - М.: Химия, 1984.- 180 с.
3. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей. – Киев.: Наукова думка, 1984. – 340 с.

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION COAL MINE OF KIYAKTINSKOYE YIELD OF LIQUID PRODUCTS

A.Zh. Bassarova, Orken, A.S. Kudabayeva, O.Ch. Abdrazzakov, M.I. Tulepov, A.A. Zhumabayeva

Established that the fine grinding of brown coal, lead to changes in its functional group composition, namely the reduction of carboxyl, carbonyl and aliphatic groups. Mechanical influences on coal simultaneously with a change in the total soluble fractions changed their composition and structure compared with the fractions of the original coal. Data obtained by hydrogenation show that the increased yield of liquid products by 10% and the depth of the transformation of the organic mass of coal by about 10-20%. Lowering the temperature of the autoclave hydrogenation led to an increase in the degree of transformation of organic mass of coal at 10%.

КИЯҚТЫ КЕН ОРНЫНЫҢ КӨМІРІНІҢ МЕХАНИКАЛЫҚ АКТИВТЕНУІ СҰЙЫҚ ӨНІМДЕР ШЫҒУЫНА ӘСЕРІ

А.Ж. Басарова, Өркен, А.С. Қудабаева, О.Ч. Абдразақов, М.И. Тулепов, А. А. Жұмабаева

Қоңыр көмірді ұнтақтау оның функционалды-топтық құрамын өзгертетіндігі, әсіресе карбоксил, карбонил және алифатты топтардың азаюын тудыратындығы анықталды. Көмірге механикалық әсер ету кезінде бастапқы көмірден алынған фракциялармен салыстырғанда, ерігіш фракциялардың жалпы санының өзгеруімен қатар, олардың құрамы мен құрылысы да өзгеріп отырады. Механикалық әсер битумдардың шығымын көбейтумен қатар, газтәрізді компоненттер мен төменмолекулалық сұйық қосылыстардың генерациясын тудырады. Гидрогенизация кезінде алынған нәтижелер сұйық өнімдердің шығымы 10% және көмірдің органикалық массасының айналу тереңдігі 10-20% өсетіндігін көрсетеді. Гидрогенизация кезінде автоклавтағы температураны төмендету көмірдің органикалық массасының айналу тереңдігін 10% пайызға арттыруға мүмкіндік береді.

УДК 541.13

ВАЖНЕЙШИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В РК В ПОСТСОВЕТСКИЙ ПЕРИОД

К. Бекишев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

В постсоветский период система образования Республики Казахстан находится в состоянии непрерывной модернизации и реформирования. Поэтапно были разработаны несколько концепций развития образования и приняты государственные программы на их основе [1-5]. Наиболее подробные сведения об их результатах, а также о состоянии системы образования и их анализ представлены в национальных докладах о состоянии и развитии образования, которые стали систематическими начиная с 2006 года, и обзорах [6-10]. Отметим наиболее важнейшие из них, имеющие отношения к химическому образованию.

Среднее образование

1. Единое национальное тестирование (ЕНТ). С 1999 года в Республике Казахстан для итоговой оценки учебных достижений учащихся применяется Единое Национальное Тестирование (ЕНТ), по результатам которого присуждают образовательные гранты для обучения в вузах [11]. ЕНТ проводится по четырем предметам: трем обязательным – казахский или русский язык (язык обучения), математика, история Казахстана и одному из предметов по выбору.

Сторонники ЕНТ считают, что преимуществом его является объективность, быстрота и устранение коррупции в вузах. Противники ЕНТ находят больше недостатков, чем преимуществ, однако замена до сих пор не найдена. Основным недостатком ЕНТ является то, что с его помощью трудно диагностировать глубину усвоения знаний и практически невозможно диагностировать степень освоения практических умений и навыков, не говоря уже об опыте творческой деятельности и эмоционально-ценностных отношений, которые в совокупности обеспечивают ключевые и предметные компетентности. Эксперты считают, что с помощью комплектов вопросов ЕНТ проверяются только в основном свойства памяти учащегося - уровень «узнавания» и «воспроизводства» знаний?

Чаще всего критикуют качество заданий ЕНТ. Типичный комплект ЕНТ включает набор из 100 заданий закрытого типа с четырьмя вариантами ответов, из которых только один правильный. Так как не все ответы правдоподобные, учащиеся часто легко угадывают правильные ответы. К тому же количество вопросов слишком мало (25) для объективной оценки знаний учащихся. В целом, комплекты составлены так, что при желании сообразительные абитуриенты могут поступить на любую специальность, в том числе и на химические, не зная профильный предмет на достаточном уровне.

Конечно, постоянно ведется систематическая работа по улучшению качества комплекта и поиск альтернативных вариантов. Например, в «Программе развития образования до 2020 года» планируется «разработка новых систем оценки результатов общего образования школьников помимо ЕНТ, оценивающие способность учащегося к логическому анализу, культуру письменной речи, творческий потенциал поступающего, кругозор и оригинальность мышления».

На наш взгляд, более перспективным является «задачный подход», так как решение учебных задач моделирует решение личностью бытовых, технических, социальных и других проблем. К тому же расчетные и экспериментальные задачи, доли которых в учебном процессе пока крайне малы, позволили бы более точно диагностировать и оценить учебные достижения обучающихся и реализовать одновременно образовательные, воспитательные и развивающие функции обучения. Доказательством является, например, опыт химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова (Лунин В.В., Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. и др.) [12].

В последнее время обсуждается изменение формата ЕНТ, т.е. увеличение числа предметов до шести и включение больше творческих заданий. В настоящее время к разработке контрольно-измерительных материалов привлечены зарубежные ученые-эксперты с мировыми именами.

Следует отметить, что число учащихся, выбирающих химию в качестве профильного предмета, с каждым годом уменьшается.

2. Профильное обучение.

В рамках осуществления реформы школьного образования Республики Казахстан в 10 -11 классах, начиная с 2006/07 учебного года, было введено профильное обучение [13]. Приняты два профильных направления: естественно-математическое и общественно-гуманитарное. Содержание каждого из них определяется Базисным учебным планом, а на его основе - типовыми учебными планами по направлениям обучения. На основе стандарта разработаны предметные программы по двум направлениям обучения. Для их учебно-методического обеспечения были созданы первые предметные учебно-методические комплексы (УМК), которые включают следующие компоненты: учебник, дидактические материалы, книга для чтения, рабочая тетрадь и методическое руководство для учителей. Основное внимание было уделено учебнику, который логично занимает центральное место в составе УМК.

К настоящему приняты много мер для улучшения качества учебников: созданы республиканский научно-практический центр (РНПЦ) «Учебник», государственная система экспертизы качества школьных учебников и некоторые другие. Система многоступенчатой экспертизы качества учебников включает: Департамент Министерства образования, РНПЦ «Учебник», Национальная академия образования и Республиканский совет по качеству учебников. В состав Совета привлечены известные педагоги, депутаты Парламента, члены Правительства, представители местных исполнительных органов.

Нерешенные проблемы: 1) трудно реализовать идеи профильного обучения в сельской местности; так как большинство школ являются малокомплектными; 2) несмотря на то, что существует общественно-гуманитарные (химия -1 час) и естественно-математические профили (химия -3 часа), выпускники сдают ЕНТ по одним и тем же комплектам вопросов; 3) элективные курсы по многим предметам (в том числе по химии) не обеспечены методически; 4) большинство школ не имеют материально-технической базы, необходимой и достаточной для реализации идей профильного обучения.

3. Система работы с одаренными детьми.

Понимая, что одаренные и талантливые дети являются собой интеллектуальный и творческий потенциал как основной ресурс развития государства в целом в РК осуществляется ряд мероприятий по выявлению, обучению и развитию одаренных детей на разных уровнях и в различных формах. Интенсификации работы с наиболее способными детьми и молодежью в Казахстане способствовало Распоряжение Президента «О государственной поддержке и развитии школ для одаренных детей» (1996 г.). Для его эффективной реализации в 1998 году был создан Республиканский научно-практический центр (РНПЦ) «Дарын» («Одаренность») при Министерстве образования и науки,

Основные цели и задачи РНПЦ «Дарын» были: содействие формированию интеллектуального потенциала Республики Казахстан; создание системы выявления, отбора, поддержки, развития и обучения одаренных детей; организация и проведение различных интеллектуальных соревнований и конкурсов. Структурой и деятельностью РНПЦ «Дарын» можно более подробно познакомиться в сайте www.daryn.kz и по публикациям научно-методического журнала «Дарын».

В республике в течение многих лет проводится многоуровневая республиканская олимпиада по 15 предметам, которая включает школьный, районный, областной и республиканский этапы. Их победители ежегодно участвуют на мировых и международных Менделеевских (бывшая Всесоюзная) олимпиадах по многим предметам, международных олимпиадах среди юниоров по естествознанию, а также на международной многопредметной олимпиаде «Гуймаада» и на многих других. Набирается опыт и растет количество наград, завоеванных нашими учащимися на международных школьных предметных олимпиадах. Однако, к сожалению, основная идея проекта – использования талантливых детей на благо Родины не доводится до логического конца.

Сейчас начали реализовать новый проект - 20 интеллектуальных школ Первого Президента физико-математического и химико-биологического профилей. Миссией новых интеллектуальных школ является воспитание будущей научной элиты, высококвалифицированных менеджеров и управленцев во всех отраслях жизнедеятельности Казахстана.

4. Информатизация обучения.

В 1997 году была принята Госпрограмма информатизации системы среднего образования, в рамках которой к 2001 году все школы республики должны были обеспечены мультимедийными компьютерными классами, компьютерными учебными программами и электронными учебниками. К настоящему времени достигнуты определенные успехи [14], но не все проблемы решены. Так, например, пока не создан ни один электронный учебник по химии, соответствующий современным требованиям.

В рамках стратегических программ была разработана «Концепция создания и развития учебного телевидения в Республике Казахстан», так как эксперты считают, что учебное телевидение в условиях технического прогресса, развития цифровых медиа-технологий является перспективной формой образования, способной решить основную задачу современного образования: подготовку новой модели личности – образованной, креативной, умеющей самостоятельно принимать решение.

Система высшего и послевузовского образования.

Ниже рассмотрены только структуры, претерпевшие значительные изменения в последние годы или созданные впервые.

1. Переход к трехуровневой системе.

Казахстан определил ориентиры по вхождению в образовательное пространство Европы и осуществляет модернизацию образовательной деятельности в контексте европейских требований. Наша республика одним из первых на постсоветском пространстве в 1997 году подписала и ратифицировала Лиссабонскую Конвенцию по признанию квалификации, относящихся к высшему образованию в Европейском регионе.

В 2004 году Указом Президента РК была утверждена Государственная программа развития образования в Республике Казахстан на 2005-2010 годы. Одной из основных задач данной Программы являлось создание целостной трехступенчатой модели подготовки кадров, принятой в большинстве стран мира: «бакалавриат - магистратура - докторантура», где завершающим уровнем подготовки и научно - педагогических кадров высшей квалификации становится докторантура PhD. К сегодняшнему дню практически все вузы Казахстана освоили первые две из этих ступеней. В двух ведущих университетах Казахстана (Казахский национальный университет им. аль-Фараби и Евразийский университет им. Л. Гумилева) уже осваивается и третья ступень - подготовка докторов философии.

Структура высшего и послевузовского профессионального образования включает бакалавриат, магистратуру и докторантуру (PhD) по формуле 4+2+3, образовательные программы которых взаимно согласованы с учетом принципа преемственности. В основе подготовки специалистов высшей квалификации используется кредитная технология обучения.

С 2006-2007 учебного года в РК действует новый классификатор специальностей. Изменилась структура и содержание стандарта подготовки бакалавров. Появился блок предметов по выбору, доля которого в структуре ТУП (РУП) постепенно растет. В рамках Болонского процесса обозначилась тенденция к изменению принципов представления в государственных стандартах содержания

образования. Акцент переносится с процесса образования на измерение его результатов. Требования к результатам обучения формулируются в виде компетенций.

В 2010 году Казахстан официально присоединился к Болонской декларации и стал 47 участником Болонского процесса. Эксперты считают, что в условиях глобализации экономики, расширения международных отношений, возрастающей мобильности населения присоединение Казахстана к Болонскому процессу, считается, несомненно, правильным и своевременным.

Уже 17 лет существует Международная стипендия Президента РК «Болашак», которая присуждается наиболее талантливой молодежи для обучения в лучших зарубежных высших учебных заведениях по приоритетным для республики специальностям. Программа «Болашак» является очень эффективной, т.к. позволяет получить образование высокого качества в лучших университетах мира, полностью погружая в другую языковую среду, культуру народа, перенимая его лучшие традиции и нравственные ценности. Обучение по другим технологиям, методам, широкое участие в исследовательской работе университета в его современных лабораториях, позволяет нашим студентам получить профессиональное образование.

С 2011 года Концепция подготовки специалистов по программе «Болашак» изменилась. Если первые годы Казахстан готовил бакалавров за рубежом, теперь постепенно от подготовки бакалавров отходит. Если раньше они могли поехать за рубеж со школьной скамьи, то теперь они должны отучиться здесь 4 года, получить рекомендации, что имеют склонность к научным исследованиям и т.д.,

За эти годы казахстанские вузы накопили определенный опыт. К тому же теперь появился «Назарбаев Университет» в Астане, где созданы лучшие условия для подготовки специалистов очень высокого уровня.

2. Система подготовки магистров и PhD.

В Советском Союзе было две ученые степени - кандидаты наук и доктора наук. При этом они присуждалась не в результате специального обучения в вузе, как степень доктора философии на Западе, а только за счет подготовки и защиты диссертации, в вузах и в научно-исследовательских институтах, не связанных с системой высшего образования. Эта система продолжала действовать в постсоветский период и в суверенном Казахстане. Но, интегрируясь в мировое образовательное пространство и включаясь в Болонский процесс не логично оставить старую систему подготовки научных кадров.

Теперь в Казахстане создается новая система подготовка кадров высшей квалификации. Так, с этого года прекращена работа диссертационных советов в вузах, которые присваивали звания кандидатов и докторов наук. Теперь вместо кандидатов и докторов наук в Казахстане будет вестись подготовка магистров и докторов PhD или докторов по профилю.

Новая система отличается от старой тем, что она основана на органичном сочетании образовательной подготовки высокого уровня в соответствующем вузе и исследовательской программы. Следует отметить, что первого из этих компонентов при подготовке кандидатов и докторов наук фактически не было, и это главный фактор изменений. Для получения ученой степени доктора философии необходимо поступить в докторантуру вуза, в течение трех лет, как минимум, пройти соответствующее обучение, провести исследования, подготовить и защитить диссертацию. Докторанту дается возможность поработать в зарубежной лаборатории, для этого его работу курирует, помимо отечественного, еще и зарубежный руководитель. Это коренным образом отличает докторантуру от прежней аспирантуры, в которой, и это ни для кого не секрет, обучающийся все три года был предоставлен самому себе.

В соответствии с новым Законом «О науке» в Казахстане сформированы новые стимулы научного роста через ученые звания. Вводятся новые ученые звания ассоциированного профессора и профессора. На эти звания могут претендовать только штатные сотрудники научных организаций и вузов, работающие на полную ставку. Выработаны определенные требования для получения ученых званий. Наиболее важными среди них являются публикации в зарубежных рейтинговых изданиях, а также единолично написанные учебные пособия и монографии, и ряд других требований. Таких результатов невозможно достичь, работая по совместительству.

Теперь кандидаты наук, если они еще не получили звание доцента, могут претендовать на ученое звание ассоциированного профессора, а уже имеющие звание доцента, могут претендовать на ученое звание профессора. Если раньше звание профессора было чуть ли не «автоматическим приложением» к диплому доктора наук, то теперь ученые звания ассоциированного профессора и профессора повышают свой статус и становятся самостоятельными ступенями научной карьеры.

По новым требованиям также надо выступать на международных (зарубежных) конференциях. С целью повышения качества ученых степеней и ученых званий теперь требуется публикации именно в рейтинговых журналах с высоким импакт-фактором.

Конечно, в соответствии с международными соглашениями в Казахстане будут признаны ученые степени, присужденные в других странах. Но процедура признания полностью основывается на сопоставлении государственного стандарта подготовки докторов философии в нашей стране с программой подготовки в той стране, где получена ученая степень. Особое внимание следует обратить на то обстоятельство, что по нашему государственному стандарту подготовка докторов философии проводится только очно, с отрывом от производства. То есть, нет заочной формы подготовки, нет соискательства. Поэтому процедуру признания ученой степени будут проходить только те лица, которые защитили кандидатские диссертации или получили ученую степень в других странах на основе обучения в очной аспирантуре или докторантуре.

Будут расширена подготовка магистров и докторов PhD. Теперь будут готовить докторов PhD «точно» – для тех предприятий, для тех научных направлений, которые для Казахстана являются приоритетными. Будут созданы более льготные условия для прохождения научными работниками государственных научных организаций стажировки в ведущих учебных заведениях, научных центрах и лабораториях.

Разрабатывается отраслевая программа и приглашение зарубежных ученых, выходцев из Казахстана, и «точно» развивать те направления, которые необходимы сегодня в Казахстане, создавать вокруг них пояс молодых казахстанских ученых, которые в перспективе сами смогут это направление продвигать дальше.

Заключение

Таким образом, в постсоветский период система образования РК претерпела целый ряд существенных изменений. Она сейчас находится в транзитном состоянии, в стадии серьезной трансформации, реформирования и модернизации. Давать однозначную оценку уровня образования пока трудно. Требуется некоторый период, чтобы проводимая модернизация сказалась положительно на результатах системы образования. Хочется надеяться, что проводимые в стране реформы и модернизации образования приведут к существенному повышению качества образования в Республике Казахстан.

Литература

1. Государственная программа развития образования в Республике Казахстан на 2005-2010 гг. Утверждена Указом Президента Республики Казахстан от 11 октября 2004 года №1459.
2. Концепция развития образования Республики Казахстан до 2015 года. Одобрено Правительством Республики Казахстан (Протокол №3 от 24 февраля 2004 года).
3. Концепция развития образования Республики Казахстан до 2015 года. Одобрено Правительством Республики Казахстан (Протокол №3 от 24 февраля 2004 года).
4. Концепция государственной программы развития системы технического и профессионального образования в Республике Казахстан на 2008-2012 годы.
5. Государственная программа «Комплексная информатизация системы образования РК на 2007-2010 годы».
6. Дамитов Б.К., Ермаков Н.Т., Бекенова А.Б., Можаяева О.И., Абсаматов А.У. Национальный доклад о состоянии и развития образования. – Астана: НЦОКО, 2006.
7. Дамитов Б.К., Ермаков Н.Т., Бекенова А.Б., Можаяева О.И., Абсаматов А.У., Головатая Г.И., Габдуллина А. Национальный доклад о состоянии и развития образования. – Астана: НЦОКО, 2007.
8. Дамитов Б.К., Ермаков Н.Т., Бекенова А.Б., Бекиш Р.М., Можаяева О.И., Головатая Г.И., Егимбаева Ж.К., Бондарь Л.А. Национальный доклад о состоянии и развития образования. – Астана: НЦОКО, 2008.
9. Дамитов Б.К., Ермаков Н.Т., Можаяева О.И., Головатая Г.И., Егимбаева Ж.К., Ногайбаланова С.Ж., Сулейменова Ш.А., Махметова Г.П., Текешева Т.У. Национальный доклад о состоянии и развития образования. – Астана: НЦОКО, 2009.- 308 с.
10. Каликова С.А., Рахимжанова Ж.Б., Агранович М.Л., Фрумин И.Д. Модернизация системы информационного обеспечения развития образования (включая образовательную статистику) в Республике Казахстан. // Аналитический доклад по заказу Всемирного банка. – Алматы, 2005.
11. <http://www.testcenter.kz>. Сайт Национального Центра Государственных Стандартов Образования и Тестирования.
12. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В., Рьжова О.Н. Школьные химическое образование в России: стандарты, учебники, олимпиады, экзамены. // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – №2. – С. 86-92.

13. Концепция развития профильного обучения в Республике Казахстан.
14. Артыкбаева Е.В. Электронное обучение в общеобразовательной школе.–Алматы, 2010.–212 с.
15. «Создание и развитие учебного телевидения в Республике Казахстан» (Проект).- Астана, 2009.
16. Концепция развития послевузовского образования Республики Казахстан на 2010-2015 годы. Проект. - Астана, 2009.
17. Долгосрочная программа развития образования в РК до 2020 года.

ҚР-ДА ХИМИЯЛЫҚ БІЛІМ БЕРУ ЖҮЙЕСІНДЕГІ КЕҢЕСТІК ДӘУІРДЕН КЕЙІНГІ МАҢЫЗДЫ ӨЗГЕРІСТЕР

К. Бекишев

Мақалада тәуелсіздік жылдарында Қазақстан Республикасының білім саласында орын алған маңызды өзгерістер мен кейбір алда тұрған мәселелер қаралған.

ВАЖНЕЙШИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ В РК В ПОСТСОВЕТСКИЙ ПЕРИОД

К. Бекишев

В статье рассмотрены важнейшие изменения в системе образования Республики Казахстан в постсоветский период и некоторые нерешенные проблемы.

УДК 543.544

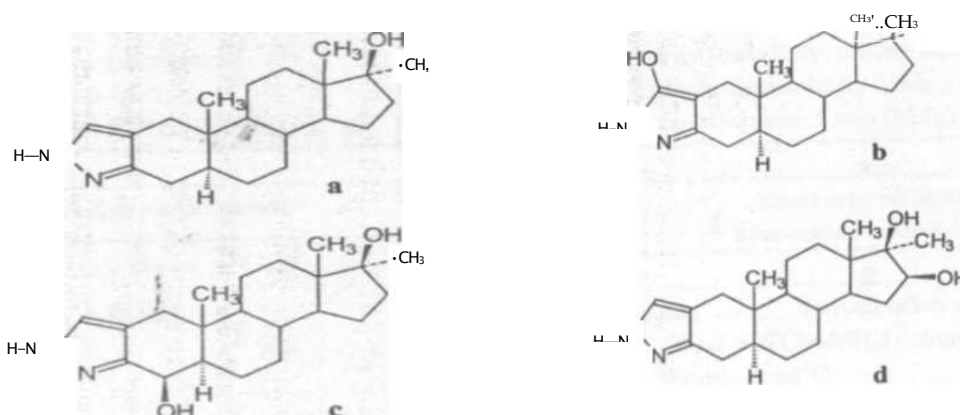
ЗӘРДЕГІ СТАНОЗОЛОЛДЫ СҮЙЫҚТЫҚТЫ ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН АНЫҚТАУ

Г.А. Бексултанова¹, А.К. Шаимова², А.М. Шалдыбаева², Т.Д. Талбаев¹

¹Спортшылардың допингке қарсы зертханасы, Алматы, Қазақстан,
²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,
e-mail: shaldybayeva@mail.ru

Сұйықтықты хроматография масс-спектрометрия әдісімен адам ағзасынан бөлінген зәрдегі метаболиттік өзгерістерге ұшыраған стероидты қосылыстар, соның ішінде станозолол зерттелді. СХ/МС/МС әдісі бойынша спортшылардың зәріндегі станозололдың сандық мөлшерін анықтау мүмкіншілігі көрсетілген.

Қазіргі заманда спортшылар арасында допингтік заттардың (тестостерон, оксандролон, станозолол т.б.) көп қолданылуына байланысты, бұл мақала спортшылар организміндегі станозололды сұйықтықты хроматография тандемдік масс-спектрометрия әдісімен анықтауға негізделген. Анаболикалық стероид станозолол ең алғаш рет 1959 жылы синтезделген. Халықаралық олимпиада комитетінің қолдануға тыйым салуына қарамастан, қазіргі кезде де спортта допинг ретінде пайдаланылады. Көптеген зерттеулер нәтижесінде адам зәрінің құрамынан станозолол мен оның метаболиттері табылған: 3`-гидроксистанозолол, 4β-ОН-станозолол мен 16β-ОН-станозолол /1/.

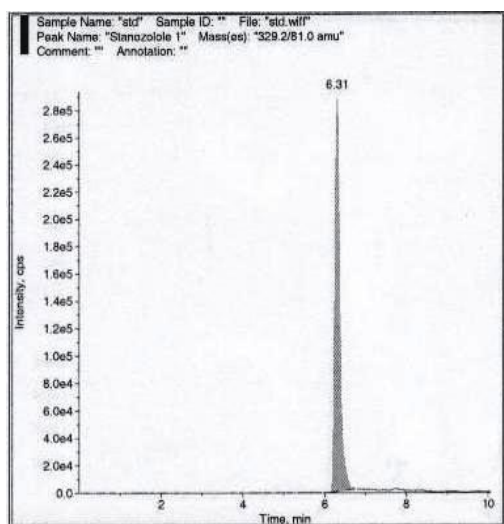


1-сурет. Станозололдың (а), 3'-ОН-станозололдың (б), 4β-ОН-станозололдың (с), 16β-ОН-станозололдың (д) құрылымдық формулалары

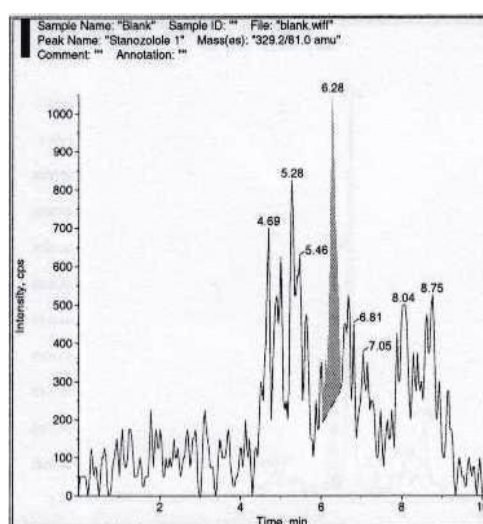
Станозололдың жартылай өмір сүру периодын табу қиынға соқтырады. Препараттың микрокристалдары қанға ақырын сіңіп, еру процесі аяқталғанда қандағы станозолол мөлшері өте тез өсіп, ал содан соң бірден төмендейді де, тіптен жойылып кетеді. Адам денсаулығына өте көп зиян келтіру қасиетіне байланысты станозололды қолдануға тыйым салынған /2/. Метаболизмнің әсерінен өзгеріске ұшырайтын стероидты қосылыстарды анықтау өте маңызды. Хроматографиялық әдістердің зерттелетін заттың өте аз мөлшерін анықтауға мүмкіндік беретін сезімталдығына байланысты, бұл әдіспен ағзадағы стероидты қосылыстарды, соның ішінде станозололды анықтауға мүмкіндік береді. Сұйықтықты хроматография көп компонентті жүйелерді талдайды. Бұл әдіспен молекулалық массасы 1 ден $1 \cdot 10^6$ дәрежесіне дейінгі заттарды анализдеуге болады. Сұйықтықты хроматография химиялық препараттарды тазартуда, жеке заттарды қоспадан бөліп алуда да қолданылады / 3-4/.

СХ/МС/МС әдісімен зәрдегі станозололды сапалық анықтау үшін ішкі стандарт ретінде метилтестостерон қосылысын қолдануға болады. Зерттеу жұмыстары сұйықтықты хроматография тандемдік масс-спектрометрия жүйесінде (Agilent 1100 - Q TRAP LC/MS/MS) жасалды. Хроматографиялық негізгі құраушылары-хроматографиялық колонкалар мен детекторлардан тұрады. Zorbax Rapid Resolution Eclipse Plus C18 хроматографиялық колонкасы қолданылды. Колонка ұзындығы 50мм, ішкі диаметрі 2,1 мм, бөлшектердің розмірі 1,8 мкм. Колонка температурасы 30°C .

Құрамында зерттелетін зат бар зәрден 2 мл алып, оған 10 мкл ішкі стандартты ерітіндіні қосамыз. Оған рН~5 болатын 1М 0,5 мл Na-ацетатты буфер және 50 мкл β -glucuronidase ферментін қосып 2 секунд араластырамыз. 1 сағат 50°C температурада гидролиз процесі жақсы жүруі үшін қыздырамыз. Қыздырып болғаннан кейін оған $\text{NaHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ карбонатты буфер ерітіндісін рН=9,6 дейін қосамыз. Өйткені осы рН аралығында гидролиздің жүруін тоқтатамыз. Содан кейін оған 5 мл трет-бутил-метил-эфирін қосып, 5 минут араластырып, одан кейін 5 минут 2500 жылдамдықпен центрифугаға қоямыз. Екі қабатқа бөлінгеннен кейін органикалық қабатты пипеткамен бөліп алып, оны 50°C температурада буландырғышта пробирканың іші құрғағанша буландырамыз. Буландырып болғаннан кейін 60 мкл 50 mM $\text{NH}_4\text{-Ac}$ рН=4.1 қоспасын қосамыз да, 70°C температурада 30 минут термостатқа қоямыз. Осы операциялардың барлығы орындалып болғаннан кейін 20 мкл үлгіні алып, оны СХ/МС/МС жүйесіне енгіземіз. СХ/МС/МС әдісімен метилтестостеронға зерттеу жүргізіліп, сәйкес хроматограммалар түсірілді (2-3 суреттер).

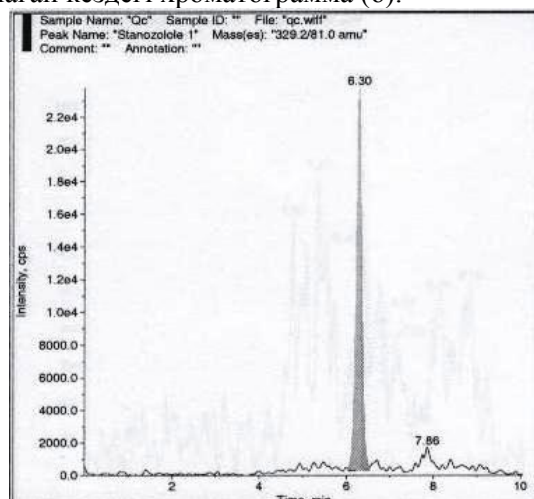


(a)

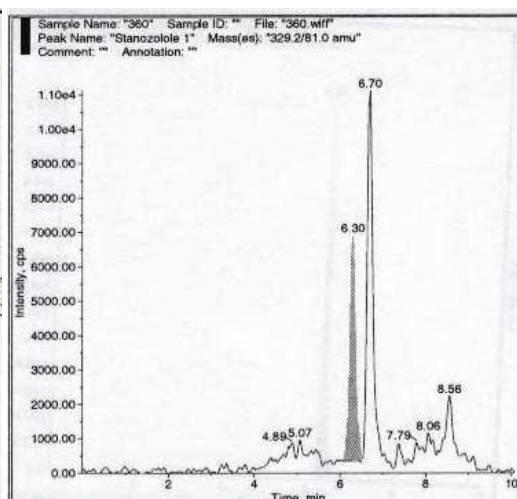


(б)

2-сурет. Салыстырмалы стандартты заттың хромотограммасы (а), құрамында анализденетін зат болмаған кездегі хромотограмма (б).



(a)



(б)

3-сурет. Құрамында анализденетін зат болған кездегі хромотограмма (а), ағзаға енгізілген стероидты қосылыстың хромотограммасы (б).

2а суретте - адам ағзасында болатын гормондар, стероидты қосылыстардың үлгісін анализге дайындау кезінде қосылатын стандартты ерітінділердің хромотограммалары бейнеленген. 2б суретте - адам ағзасында зерттелетін зат болмаған кездегі хромотограммалары көрсетілген. станозололдың бір метаболитінің ұстау уақыты 6,30 мин болатыны дәлелденді. 3а суретте – анализдің сапасын бақылауға арналған сынама, 3б суретте – зерттелген сынама.

Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде біріктірілген сұйықтықты хромотография масс-спектрометрия әдісімен адам ағзасынан бөлінген зәрдегі биотрансформацияға ұшыраған стероидты қосылыстар, соның ішінде станозолол метаболитын табу мүмкіндігі зерттелді. Станозолол қабылдаған спортшы ағзасынан және таза ағзадан бөлінген зәрдің сапалық талдау арқылы олардың құрамы туралы болжам жасалды: станозололдың 3'-ОН-метаболитінің ұсталу уақыты 6,30 мин болып табылды.

Әдебиеттер

1. H.Geyer, W. Schänzer, U. Mareck-Engelke, E. Nolteersting, G. Opferman (1998) Screening procedure for anabolic steroids – the control of the hydrolysis with deuterated androsterone glucuronide and studies with direct hydrolysis. In: W.Shanzer, H. Geyer, H. Gotzmann, U. Mareck-Engelke (eds.) Recent advances in doping analysis (5), Köln, pp 99-101.
2. G. Fußholler, W. Schanzer, D.Krumwiede (2008) Improved screening of anabolic steroids in human urine using a new GC-triple quadrupole mass spectrometer. In: Recent advances in doping analysis (16), Koln, pp 285-288.
3. Identification of anabolic steroid in serum, urine, sweat and hair. Comparison of metabolic patterns : Докл. _[4 International Symposium on Hormone and Veterinary Drug Residue Analysis, Antwerp, 4-7 June, 2002. Pt 2_] /

Thieme D., Anielski P., Grosse J., Sachs H., Mueller R. K. // Anal. chim. acta. - 2003. - 483, № 1-2. - С. 299-306. - Англ.

4. Isolation and quantification by high-performance liquid chromatography-ion-trap mass spectrometry of androgen sulfoconjugates in human urine : Докл. [10 International Symposium on Advances in Extraction Techniques (ExTech 2008), Brugge, 28-30 Jan., 2008_] / Strahm Emmanuel, Kohler Isabelle, Rudaz Serge, Martel Sophie, Carrupt Pierre-Alain, Veuthey Jean-Luc, Saugy Martial, Saudan Christophe // J. Chromatogr. A. - 2008. - 1196-1197. - С. 153-160. - Англ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНОЗОЛОЛА В МОЧЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Г.А. Бексултанова, А.К. Шаимова, А.М. Шалдыбаева, Т.Д. Талбаев

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором изучен метаболит станозолола, выделяющийся из организма человека в результате биотрансформации. Показана возможность количественного определения станозолола методом ВЭЖХ/МС/МС.

DETERMINATION OF STANZOLOL IN URINE BY LIQUID CHROMATOGRAPHY

G.A. Beksultanova, A.K. Shaimova, A.M. Shaldibaeva, T.D. Talbaev

Metabolite of stanozolol excreted from human body as a result of biotransformation is studied by method of a high performance liquid chromatography with the mass spectrometric detector. Possibility of quantitative determination of stanozolol by method HPLC/MS/MS is shown.

УДК 541.147:541.422

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕДНЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМ

Н.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, sestager@mail.ru

Экспериментально изучен процесс формирования эрозионной плазмы при воздействии лазерного излучения наносекундной длительности на поверхность вольфрамсодержащих материалов. Предложены рекомендации по использованию плазмохимического метода для количественного определения вольфрама в бедных рудах, содержащих вольфрам, в интервале $10^{-4} \div 0,1$ %. Точность определения массовых долей вольфрама характеризуется относительным стандартным отклонением 0,04.

Введение

Плазмохимический метод с использованием лазерных импульсов пиковой мощности позволяет: обеспечивать высокое временное разрешение, создавать нестационарные квантовые состояния, образовывать высоковозбужденные молекулы, воздействовать на поверхность потенциальной энергии, генерировать ультракороткие импульсы света, электронов и рентгеновского излучения [1], что, в свою очередь, позволяет исследовать динамику сверхбыстрых процессов при химическом превращении.

Результаты исследования

В плазмохимическом случае аналитический сигнал I_x является функцией двух неизвестных: C - концентрация искомого элемента и M - масса информационной навески вещества.

Эксперименты были проведены на установке с применением импульсного частотно-периодического лазера с модуляцией добротности. Энергия импульса излучения лазера $E = 0,05 \div 2,5$ Дж., длительность $\tau = 30$ нс, частота следования импульсов $f = 2$ Гц.

Регистрацию аналитических сигналов осуществляли из различных аналитических зон свечения плазмы. В качестве измерительной аппаратуры в экспериментах использовали приборы серийного производства.

В качестве объектов исследования использовали вольфрамсодержащие бедные руды. Для контроля использовали прессованные смеси порошковых химических соединений близких по содержанию к вольфрамсодержащей руде (эталон). Представительность и однородность образцов и порошковых смесей были предварительно проверены с помощью микрофокусного рентгеноспектрального метода анализа. Основные характеристики плазмы используемой для изучения состава вольфрам содержащих материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики собственной плазмы вольфрам содержащего материала

Свойства образуемой плазмы	Параметры воздействия плазмы
Плотность излучения, Вт/см ²	10 ⁹
Время воздействия плазмы, с	1,5 · 10 ⁻⁸
Масса продуктов плазмы, г	10 ⁻⁷
Температура испарения, К	4 · 10 ⁴
Спектральное отношение, сигнал/шум	высокое

При воздействии лазерного излучения на поверхности образца происходят разнообразные физико-химические эффекты: нагрев, плавление, термохимические превращения, испарение, возникновение плазмы и многие другие явления [2,3]. Кроме того, отсутствует энтропийная составляющая в плазме. Этот факт позволяет получить более упорядоченное плазмохимическое образование с хорошей воспроизводимостью динамических и спектральных характеристик.

Анализ результатов воздействия наносекундных импульсов лазерного излучения на образец при атмосферном давлении позволил составить газодинамическую картину разлета плазмы.

Качественно в структуре плазмы можно выделить три зоны. Они отличаются плотностью частиц, их температурой, спектральными и газодинамическими характеристиками:

Зона 1 - плотное горячее ядро плазмы;

Зона 2 - зона ускорения плазмы;

Зона 3 – зона торможения плазмы.

Начальные параметры плазмы в момент ее образования во многом определяют характер развития последующих этапов ее разлета в атмосфере воздуха: квазиодномерный для плоского развития режима испарения или осесимметричный - двумерный, который наиболее часто отмечается в реальных условиях облучения проб.

Время жизни плазмы $\cong 10^{-6}$ с. Это время гораздо больше времени действия импульса лазерного излучения для режима модуляции добротности (10^{-8} с).

Максимальный диаметр плазмы 10 мм при плотности потока лазерного излучения $5 \cdot 10^9$ Вт/см². Этот размер гораздо больше не только глубины, но даже - поперечного размера (диаметра) образовавшегося кратера (0,2 мм).

В реальной ситуации количественное описание плазмохимического процесса генерации аналитического сигнала представляет собой очень сложную задачу.

Зона детектирования сигнала отстоит на 2-3 мм от поверхности образца и имеет воспроизводимость результатов $\approx 0,05$.

Была использована связь между величиной регистрируемого аналитического сигнала и значением массовой доли элемента C_x в образце [4,5]:

$$C_x = \frac{I_x}{I_0} \cdot \frac{n_0}{n_x} \cdot C_0,$$

где I_x/I_0 - отношение интегральных интенсивностей аналитической линии элемента в пробе и эталоне,

n_0/n_x - отношение числа импульсов воздействия на образец и эталон,

C_0 - концентрация элемента в эталоне.

Градуирование прибора проводили операцией сравнения аналитических сигналов образца и эталона [5]. Интервал определяемых содержаний элементов составлял: $n \cdot 10^{-4} \div 0,1\%$ (Таблица 2).

Таблица 2 – Определение малых содержаний вольфрама в исследуемом образце плазмохимическим методом

Определяемый элемент	Интервал определяемых массовых долей, %	Длина волны
W	0,0001 - 0,1	267,586

Величина аналитического сигнала и сам плазмохимический процесс подвержены воздействию многих факторов, изменяющих и искажающих регистрируемый выходной сигнал. Условно, факторы можно разделить на внешние X_i , зависящие от условий проведения анализа, и внутренние Y_i , связанные с особенностью плазмохимического процесса и химико-физическими свойствами анализируемого материала. Это позволяет рассматривать величину аналитического сигнала I_x , как зависящую не только от концентрации определяемого элемента C_x , но и от X_i и Y_i факторов:

$$I_x = I(C_x, X_i, Y_i). \quad (4)$$

Результатом является то, что в итоге регистрируется не величина истинной концентрации определяемого компонента, а его оценка C_x , зависящая от разброса значений регистрируемого сигнала, ширина которого оценивается случайными погрешностями, а смещения систематическими погрешностями. Такие воздействия случайного и систематического характера в конечном итоге определяют точность анализа, которая оценивается величиной полной погрешности, включающей ошибки сходимости, воспроизводимости и правильности.

Результаты статистической обработки результатов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Среднеквадратичные отклонения и запас точности данных плазмохимического метода

Элемент	Интервал содержаний, %	Относительное среднеквадратичное отклонение, %		Запас точности	Категория анализа
		допустимое	фактическое		
Вольфрам, W	0,0001 - 0,001	30	17,6	1,7	III
	0,001 - 0,005	9	4,76	1,89	III
	0,005 - 0,01	6,5	4,76	1,36	III
	0,01 - 0,1	6,5	2,82	2,30	II

Методика была опробована на бедных и технологических вольфрам содержащих материалах. Правильность результатов определения вольфрама по спектрам плазмохимического метода контролировалась другими химико-физическими методами (Рисунок 1).

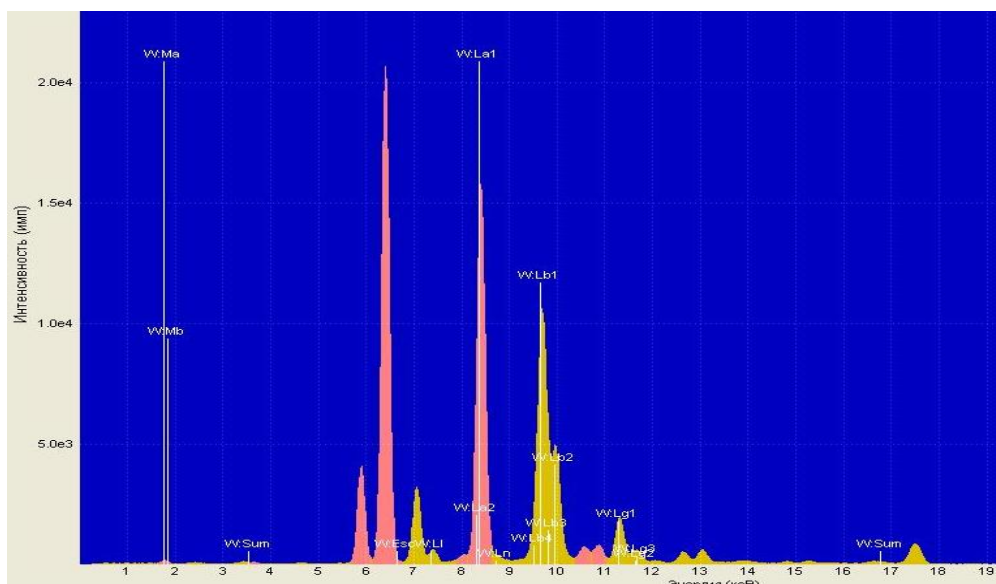


Рис. 1 – Рентгенограмма вольфрам содержащей руды

Заклучение

Определены аналитические возможности, особенности и ограничения плазмохимического метода анализа вольфрамсодержащих проб.

Установлена аналитическая спектральная линия при определении содержания вольфрама, которая свободна от наложения мешающих линий других элементов.

Предложены рекомендации по использованию плазмохимического метода для определения массовых долей вольфрама в минеральном сырье и в продуктах его технологической переработки в интервале 10^{-4} – 0,1 %.

Установлена, что точность определения массовых долей вольфрама в бедных рудах с чувствительностью 10^{-2} ÷ 10^{-4} % характеризуется относительным стандартным отклонением 0,04.

Литература

1. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия. 2000. – С. 565
2. Акназаров С.Х.//Эмиссионный спектральный анализ с применением лазеров. Алма-Ата: КазНИИНТИ. 1988. С.72.
3. Сеницын Ю.В., Пятова В.Н. Аналитические возможности, особенности и проблемы локального лазерного эмиссионно-спектрального анализа. М.: ВИЭМС. 1988. С.63.
4. Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А. Особенности локального эмиссионного спектрального анализа с применением лазеров.//Современные методы анализа минерального сырья. Алма-Ата: КазИМС. 1987. С.47.
5. Акназаров С.Х., Вазилло Е.Н., Голиков В.А. Способ спектрального анализа твердых образцов: А.с. СССР//Б.И. №1283628. 1987. № 2.

ҚҰРАМЫНДА ВОЛЬФРАМ БАР КЕДЕЙ РУДАЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ҮШІН ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТІ ҚОЛДАНУ

Н.Ю. Головченко, С.Х. Акназаров

Вольфрамды материалдың бетіне лазер сәулелерінің наносекундтық әсерінен эрозиялы плазмалардың түзілу процесі эксперимент жүзінде зерттелді. Құрамында 10^{-4} ÷ 0,1% W бар кендерде вольфрам мөлшерді анықтауға плазмохимиялық әдіс қолдану ұсынылады. Вольфрамның массалық үлесін салыстырмалы стандартты дәлдігімен ауытқу 0,04 анықтауға болады.

**APPLICATION OF PLASMA CHEMICAL METHOD FOR STUDY THE POOR RED
WITH TUNGSTEN**

N.Y. Golovchenko, S.Kh. Aknazarov

Experimentally studied the formation of an erosion plasma during laser irradiation of nanosecond duration on the surface of tungsten-containing materials. Recommendations on the use of plasma chemical method to quantify tungsten in poor ores containing tungsten in the range of $10^{-4} \div 0,1$ %. The accuracy of determining concentrations of tungsten is characterized by relative standard deviation of 0.04.

УДК 541.053:669.168

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА
ВЫПЛАВКИ ФЕРРОВОЛЬФРАМА ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров

КазНУ им. аль-Фараби, Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан; sestager@mail.ru

Исходя из особенности горения триоксида вольфрама при алюминиотермическом восстановлении разработана технологическая схема получения ферровольфрама под давлением из различного сырья.

Введение

Предлагаемая технологическая схема процесса выплавки ферровольфрама выглядит следующим образом: анализ сырья → подготовка сырья (сушка, помол) → расчет состава шихты → приготовление шихты (дозирование компонентов) → смешивание шихтовых материалов → подготовка оборудования к процессу (проверка на герметичность) → загрузка шихты → непосредственно плавка → выгрузка → разделение сплава и шлака → анализ полученных продуктов.

Для проведения экспериментов под давлением использовали тигель объемом 2,5 л. Для сохранения избыточного давления между крышкой и тиглем использовали прокладки из асбестового шнура и алюминиевой проволоки.

Расчет состава проводили по общепринятой методике, исходя из состава сырья и необходимого процентного состава получаемого сплава. Алюминий рассчитывали на каждый оксид и подогревающую добавку и суммировали. Флюсующую добавку рассчитывали в количестве 15 % от алюминия.

Удельную теплоту процесса рассчитывали на основании табличных данных теплового эффекта образования каждого оксида, затем эти величины суммировали.

Удельная теплота процесса:

$$\Delta H = \frac{\sum Q}{m},$$

где m – вес шихты.

Температуру процесса для оксидов группы молибдена, хрома, ванадия, вольфрама и др. определяли по следующему уравнению:

$$T_{\text{пр}} = 11,6 \cdot \delta H + 1400$$

Температура процесса должна быть выше температуры плавления оксидов присутствующих в шихте.

Для проведения экспериментов используемое сырье необходимо подготовить: сушка вольфрамового сырья для удаления влаги, т.к. присутствие паров воды понижает температуру пара сублимации оксида вольфрама до 700 °С; сушка триоксида железа, плавикового шпата и селитры; отсеб используемого алюминия до необходимой крупности. Сушку проводили в лабораторном сушильном шкафу. Параметры сушки для каждого компонента шихты индивидуальные.

Подготовленные компоненты шихты согласно расчета состава взвешивали на весах марки CaS кл. II, затем тщательно перемешивали в фарфоровой ступке и засыпали в чугунный тигель, на дно которого подсыпали молотый шлак. Поджиг смеси проводили нихромовой спиралью через лабораторный латр. Остывшие продукты реакции выгружали и разделяли. Полученный сплав анализировали методом РСА.

Была разработана технологическая документация и изготовлены тигли для проведения процесса под давлением. Заводом АЗТМ изготовлены тигли объемом 55 и 120 литров.

Для определения состава проводили рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы, по которым определяли процентное соотношение компонентов и фазовый состав. В образце уверенно определяются две фазы – кристобалит и $\text{Fe}(\text{WO}_4)$, возможно присутствие карбида вольфрама. Часть слабых линий не идентифицирована. Исходя из определенного состава, проведен полуколичественный анализ образца: $\text{Fe}(\text{WO}_4)$ – 47 %; кристобалит – 49 %; WC – 4 %; в малом количестве не идентифицированная фаза.

На основании проводимых работ на предыдущих этапах и анализа возможности получения ферровольфрама из бедного сырья проведен расчет состава шихты, исходя из состава сырья, требований к составу получаемого сплава, расчет алюминия проводили на все присутствующие оксиды в сырье. При этом не учитывается количество кремния, который может восстановится в процессе плавки. В качестве флюса использовали CaF_2 в количестве 15 % от алюминия.

Расчет теплового баланса проводили по всем реакциям восстановления оксидов, присутствующих в сырье, и триоксида железа, исходя из стандартных теплот образования:

$\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}$	$0,5 \cdot 0,256 \cdot 865 \cdot 0,99 = 110$
$\text{Ca}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}$	$0,5 \cdot 0,026 \cdot 1020 \cdot 0,9 = 16,5$
$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	$0,5 \cdot 0,0178 \cdot 596 \cdot 0,9 = 4,5$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$	$0,0235 \cdot 1280 \cdot 0,9 = 27$
$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}$	$0,5 \cdot 0,0167 \cdot 0,77 = 0,0032$
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$	$0,5 \cdot 0,564 \cdot 973 \cdot 0,9 = 246,9$
	Итого 422

Удельная теплота процесса:

$$\delta H = \frac{422}{0,5 + 0,0235 - 0,2085 + 0,031} = \frac{422}{1,732} = 243,6 \text{ ккал/кг}$$

Приняв тепловой коэффициент В.А. Боголюбова, определяли температура:

$$t_{\text{пр}} = 243,6 : 0,32 = 761 \text{ К}$$

Полученная температура значительно ниже, чем температура фактического алюминотермического процесса.

Более реальные результаты дают расчеты температуры процесса на 1 г-атом. Количество грамм-атомов в шихте:

$$\delta' H = 243,6 : 13,026 = 18,7 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$$

Температура алюминотермического процесса для ферровольфрама:

$$T_{\text{пр}} = 11,6 \cdot 18,7 + 1400 = 1617 \text{ К,}$$

что значительно ниже температуры плавления SiO , присутствующего в сырье в форме кристобалита ($T_{\text{пл}} \text{SiO} - 1710 \text{ }^\circ\text{C}$).

Для достижения необходимой температуры процесса при достаточном плавлении, при протекании реакций алюминотермического восстановления оксидов, присутствующих в шихте применяются термитные добавки. В качестве таких добавок, не приводящих в сплав дополнительные элементы, являются KClO_3 и селитра. Нами выбрана калийная селитра, как более дешевый и доступный компонент. Расчетное количество селитры, обеспечивающее достаточную термичность

для используемого количества состава 17,8 %. Это количество обеспечивает достаточную термичность и повышает температуру до 1813 °С, достаточную для протекания реакций до конца. При проведении экспериментов с шихтой этого состава выход сплава составил 70 %. Причина в том, что при расчете термичности шихты не учитывались теплотери на нагрев тигля. Была проведена корректировка состава. С новым составом проводили эксперименты под давлением.

Изучение влияния давления на выход сплава и извлечение основного металла

По степени диссоциации оксидов металлотермические оксидные системы можно подразделить на две большие группы. К первой относятся системы, которые содержат оксиды нелетучих металлов, образующие более стойкие оксиды. Ко второй относятся системы с оксидами летучих металлов, типичными представителями которых являются оксиды бария, марганца, вольфрама, молибдена и др. При получении металлов и их сплавов из этих оксидов важную роль играет давление внешней среды. Влияние давления на скорости горения оксидов отмечалось многими авторами /1-5/.

Зависимость скорости алюминотермической реакции от величины внешнего давления интересна не только с точки зрения практического поведения плавки, но и для выяснения механизма протекания внепечного алюминотермического процесса. В связи с тем, что в стехиометрическое уравнение реакции алюминотермического восстановления не входят газообразные вещества, а также в связи с высокими температурами кипения исходных металлов и продуктов реакции можно предположить, что основные реакции металлотермического процесса происходят между конденсированными фазами. В этом случае внешнее давление существенно не влияет на скорость реакции, наоборот, при участии газовой фазы скорость реакции в значительной степени определяется величиной внешнего давления /6/.

Одним из важных практических и теоретических вопросов является влияние температуры и внешнего давления на извлечение восстанавливаемых элементов в слиток /7/. В связи с особенностями алюминотермического горения оксидов, когда температура горения превышает температуру кипения алюминия, происходит взрывообразный процесс, при этом происходит разброс реагирующей смеси и потери металла за счет испарения оксидов /1/. Повышение давления в системе приводит к увеличению скорости протекания реакции /7/, что важно при получении ферровольфрама из сырья с низким содержанием оксида вольфрама.

К операциям подготовки составляющих шихту материалов относятся: помол, сушка, отсев. Используемое вольфрамсодержащее сырье подвергалось сушке в сушильном шкафу. Эта операция для вольфрамсодержащего сырья необходима по той причине, что присутствие влаги приводит к образованию паров воды в процессе плавки, что значительно снижает температуру испарения триоксида вольфрама и приводит к потерям оксида. Температура сушки окалины 270-350 °С, плавикового шпата 400-420 °С, селитры 100-110 °С, вольфрамсодержащего сырья 250-270 °С. Перед приготовлением шихты окускованная селитра разбивалась и измельчалась.

Для определения оптимальных параметров получения ферровольфрама из сырья с низким содержанием вольфрама проведена серия экспериментов. Из подготовленного сырья готовили шихту согласно проведенным расчетам. Компоненты шихты взвешивали, тщательно перемешивали и засыпали в чугунный тигель, на дно которого подсыпали шихту, шихту уплотняли. Сверху засыпали запал из железного термита. Крышку тигля уплотняли асбестовым шнуром и тщательно затягивали с помощью маховика. Для контроля давления, возникающего в тигле, в крышку вмонтирован манометр. Поджиг проводили нихромовой спиралью, заизолированную алундовой соломкой, посредством электроимпульса через лабораторный латр. Варианты экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментов

№	Состав шихты, г						Расчетный выход, г		Практический выход сплава		Содержание вольфрама в сплаве	Давление, атм
	Сырье	Fe ₂ O ₃	KNO ₃	Al	CaF ₂	CaO	сплава	вольфрама	Вес слитка, г	% от теор.		

1	500	23,5	150	208,5	31,5	-	140,64	71,8	98,4	70	-	-
2	500	23,5	200	230	34,5	-	140,64	71,8	125,3	89	33,3	2
3	750	32,9	300	209	35	-	210	71,8	189	91,2	34,27	3
4	750	32,9	300	250	42	-	210	71,8	205	97,6	48,3	13
5	750	32,9	250	230	37,5	-	210	71,8	198	90,9	38,53	1
6	750	32,9	300	260	-	100	210	71,8	205,1	97,6	49,57	16
7	750	32,9	300	250	37,5	100	210	71,8	204	97,6	49,5	6
8	750	32,9	300	250	42	-	210	71,8	206	98,1	50,37	5
9	750	32,9	300	250	42	-	210	71,8	204	97,1	49	3

Избыточное давление в системе возникает за счет высоких температур, разложения аммиачной селитры и сублимации триоксида вольфрама.

Выводы

На основании результатов проведенных экспериментов, результатов анализа полученных сплавов и шлаков сделано следующее заключение:

Оптимальными условиями проведения процесса являются давление – 5-6 атм, время – 3 мин для данной загрузки.

Увеличение давления выше 6 атм не способствует увеличению извлечения вольфрама (табл. 2).

Добавление извести приводит к связыванию оксида кремния, но увеличение извести более 9 % от общего веса шихты значительно ингибирует процесс горения, что вызывает необходимость введения дополнительного количества селитры и алюминия.

Литература

1. Подергин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992, 189 с.
2. Мурач Н.Н., Верятин У.Д. Внечная металлотермия. М.: Металлургия, 1956, 96 с.
3. Шиндловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1964, 400 с.
4. Беляев А.Ф., Комкова Л.Д. ЖФХ, т.34, вып. 2, 1950, 103 с.
5. Бабук В.А., Белов В.П., Шелухин Г.Г. Особенность горения частиц алюминия в составе смесевых конденсированных систем при низких и высоких давлениях. Физика горения и взрыва, т. 17, №3, 1981, С. 26-31.
6. Плинер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Metallurgizdat, 1963, 176 с.
7. Юхвид В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Влияние давления на закономерности плавящихся гетерогенных систем. //Физика горения и взрыва. т. 19, № 3, 1983, С. 30-32.

БЕЛГІЛІ БІР ҚЫСЫМДА ФЕРРОВОЛЬФРАМНЫҢ ҚАЛҚЫП ШЫҒУ ПРОЦЕСІН ЖҮРГІЗУДІҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ СЫЗБАСЫН ДАЙЫНДАУ

Н.Ю. Головченко, Г.И. Ксандопуло, О.С. Байракова, С.Х. Акназаров

Вольфрамның ұштытығынан алюмотермиялық тотықсыздандару кезіндегі жану өзгеліктерін есептеу арқылы әртүрлі шикізаттардан ферровольфрамды қысым қолдану арқылы алудың технологиялық сызбасы құрастырылды.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL SCHEMES THE PROCESS OF MELTING FERROTUNGSTEN BY PRESSURE

N.Y. Golovchenko, G.I. Ksandopulo, O.S. Bayrakova, S.Kh. Aknazarov

Based on the combustion characteristics of tungsten trioxide in the restoration of the aluminothermic developed technological scheme for ferrotungsten under pressure from various raw materials.

УДК 541.183; 541.128

КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР ҚОСПАЛАРЫНЫҢ ЭПОКСИДТІ КОМПОЗИТТЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Б.Қ. Діністанова, С.Қ. Тәңірбергенова, З.А. Мансұров

**Химия және химиялық технология факультеті, Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ,
РМК «Жану проблемалары институты», Dinistanova@mail.ru**

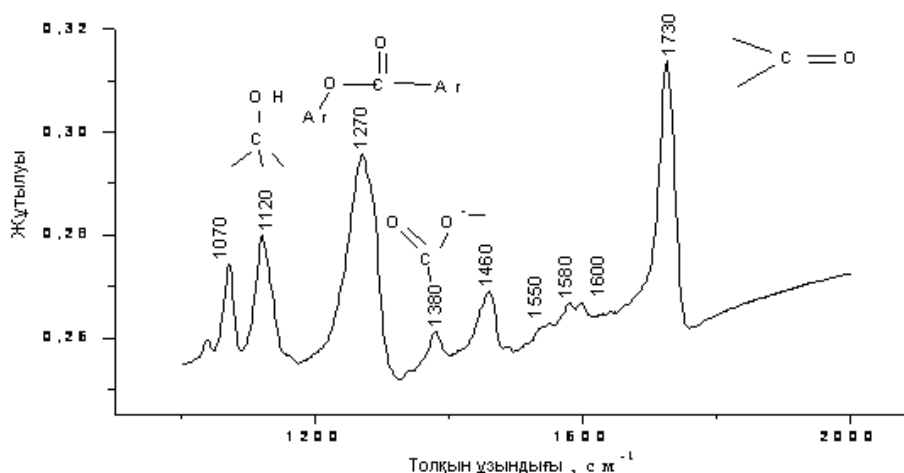
Жұмыста көміртекті наноматериалдардың эпоксидті шайырдың қасиеттеріне әсері зерттелді. Көміртекті наноматериалдар теміркатализаторлары қатысында бензолды пироликалық ыдырату арқылы алынды. Полимер-композициялық материалды көміртекті наноматериалдармен түрлендіргенде олардың иілуге, сығылуға беріктіліктері және өртке төзімділігі артатыны анықталды.

Қазіргі кезде полимерлі матрица мен көміртекті наноматериал (КНМ) негізіндегі жаңа композициялық материалдар жасау мүмкіндіктері кеңінен зерттелуде /1/. Соңғы кезде таза полимерлер орнына нанокөміртекті композиттер кеңінен қолданыс табады. Композиттерге деген қызуғушылықтың артуы оның құрамына енгізілген КНМ жоғары электрөткізгіштігімен, жылуөткізгіштігімен және беріктілігімен байланысты /2/. Беріктілік, жылуөткізгіштік, электрөткізгіштік қасиеттерінің жоғары болуы, болашақта полимер-көміртекті нанокөміртекті конструкциялық материал ретінде қолдануға мүмкіндік туғызады.

Зерттеу барысында 18% эпоксид тобы мен қатырғыштан-полиэтиленаминнен (ПЭПА) тұратын өндірістік эпоксид смоласы ЭД-20 қолданылды. Жұмыс барысында эпоксидтік композициялар ЭД-20 және қатырғыш ПЭПА компоненттердің стехиометриялық қатынасы 9:1 етіп дайындылды. Модификация процесі 50⁰-қа дейін қыздырылған ЭД-20 маркалы шайырға өңделген КНМ енгізу, біртекті қоспа алғанша араластырады. Содан кейін алынған біртекті массаға ПЭПА енгізу арқылы жүргізілді. Толықтырғыш материал шайырға 0,1, 0,25, 0,50, 0,7, 1,0 масс. % көлемінде енгізілді. Алынған композициялар фторпласттан жасалған арнайы формаларға құйылып қатырылды. Қатыру режимі: 60⁰ С температурада 30 мин. құрады.

Полимер композициялық материалдардың (ПКМ) механикалық қасиеттеріне әсер ететін ең басты фактор, ол көміртекті наноматериалдың матрицаға адгезиясы болып табылады. Көміртекті наноматериал мен матрицаның жақсы әрекеттесуін арттыру үшін қолданар алдында көміртекті наноматериалдың сыртқы қабатын функционализациялау жүргізілді, бұл оларды полимермен байланыстыруға және сонымен қатар композиттің электрлік және механикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді /3/.

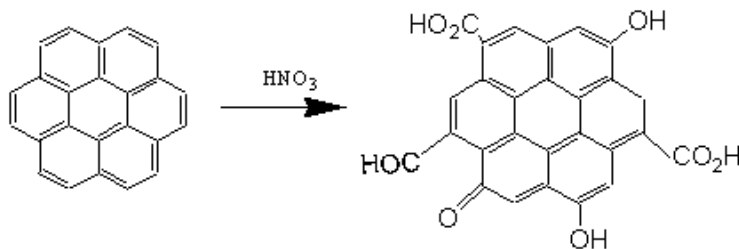
Полимерлерді КНМ модификациялау олардың технологиялық және эксплуатациялық қасиеттерін жақсартудың ең басты жолы болып табылады. Жұмыс барысында бензол пиролизі арқылы алынған көміртекті наноматериалдың бетін өңдеу 17% азот қышқылы ерітіндісімен, 60⁰ температурада, 2 сағат бойы жүргізілді. Активация уақыты аяқталған соң ерітінділер көміртекті наноматериалдардан фильтр қағазы арқылы ажыратылып, дистилденген сумен жуылады. Азот қышқылымен модифицирленген үлгілер ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелініп, олардың беткі қабаттарындағы функционалды топтар анықталды.



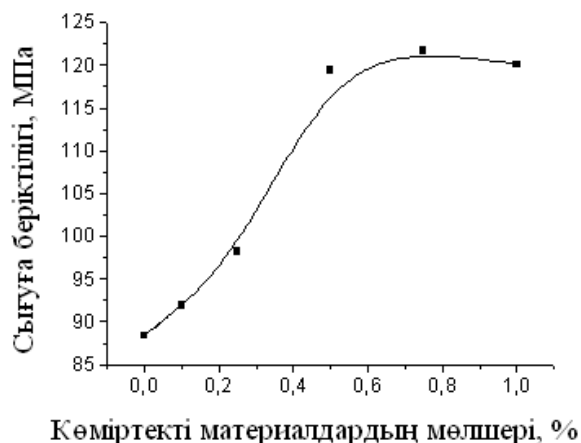
1-сурет. Модифицирленген көміртекті наноматериалдардың ИҚ-спектрі

Үлгілердің ИҚ-спектрлерінде $C=O$ (1730 см^{-1}), $C-O$ (1270 см^{-1}), $C-OH$ ($1120,00\text{ см}^{-1}$), COO^- (1380 см^{-1}), $Ag-COO-Ag$ (1270 см^{-1}) жұту сызықтары байқалады. Сонымен қатар үлгілердің спектрлерінде $1560-1600\text{ см}^{-1}$ сызықтары байқалады, олар ароматы $C=C$ сақиналы толқуға сәйкес келеді (1-сурет). Алынған ИҚ-спектрлік мәліметтер бойынша көміртекті наноматериалдардың модификациясы олардың беттік қабатының химиялық өзгеруіне алып келетінін көруге болады.

Функциональды топтардың түзілу механизмін келесі сызбанұсқа бойынша көрсетуге болады:



Тәжірибе көрсеткіштері бойынша эпоксидті матрицаға көміртекті наноматериалды белгілі бір мөлшерге дейін енгізу арқылы олардың иілу мен сығылуға беріктіліктерін арттыруға болатынын көруге болады. Бұны функционализацияланған КНМ-дың матрицамен біркелкі араласып, тігілуі арқылы түсіндіруге болады. Эпоксидті полимерді қатыру кезінде КНМ-полимер жүйесінің торлы құрылысы түзіліп, композициялық материалдардың физико-механикалық көрсеткіштерін жақсартады. КНМ максималды әсері құрамында 0,50 және 0,75% КНМ енгізілген ПКМ үлгілерінде байқалады. 2-суреттен 0,50 және 0,75% КНМ-ді қосқандағы ПКМ сығуға беріктілігінің бастапқы эпоксидті полимермен салыстырғанда 38%-ға өскенін көруге болады. КНМ одан артық мөлшерін енгізу жүйенің біртектілігін төмендетеді де, соның нәтижесінде ПКМ беріктігін де төмендетеді. Қатты дисперсті бөлшектері бар терморреактивті қою торлы полимерлердің модификация эффективтілігі толықтырғыш бөлшектерінің өлшемі мен пішініне, олардың көлемдік үлесіне, көлем бойынша бөлшектердің біркелкі орналасуына, матрица мен толықтырғыш арасындағы адгезияға байланысты болады. Осы шарттар дұрыс орындалған кезде ғана, полимерлі матрицаның жоғары беріктілігіне қол жеткізуге болады.



2-сурет. ПКМ үлгілерінің сығуға беріктілігінің көміртекті наноматериалдар қоспасына тәуелділігі

Көміртекті ингибиторларды полимерлі материалдарға енгізу, олардың жану процесін тежеудің, жанбайтын полимерлі композициялар алудың басты жолы болып табылады. Ары қарай КНМ полимер құрамына енгізген кездегі оның өртке төзімділігінің өзгеруі зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша КНМ полимерлі матрицаға аз мөлшерде қосқанда олардың өртке төзімділігі 2 есе артатынын көруге болады (1-кесте).

1-кесте. Эпоксидті композициялық материалдардың өртке төзімділік көрсеткіштері.

Материал құрамы	Оттекті индекс ОИ, %
ЭД-20	18,4
ЭД-20 + 0,1 % КНМ	19,6
ЭД-20 + 0,3 % КНМ	21,3
ЭД-20 + 0,5 % КНМ	23,9
ЭД-20 + 0,7 % КНМ	25,6
ЭД-20 + 1,0 % КНМ	27,8
ЭД-20 + 1,5 % КНМ	32,1
ЭД-20 + 2,0 % КНМ	35,3
ЭД-20 + 2,5 % КНМ	38,7
ЭД-20 + 3,0 % КНМ	40,8

КНМ жану кезінде полимерлердің беткі қабатында беріктілігі жоғары және кеуектілігі төмен, тығыз кокс қабатын түзеді. Коксты беттік қабат жылдам түзіліп негізгі массаға адгезияланып өрт көзінің полимерге жанасуына кедергі жасайды. Соның нәтижесінде жылу беткі қабат бойынша өтіп, жану жылдамдығын төмендетеді.

Қорыта келгенде, пироликалық әдіспен синтезделген КНМ эпоксидті шайыр негізіндегі ПКМ қасиеттеріне әсері зерттелді. Полимер-композициялық материалды көміртекті наноматериалдармен түрлендіргенде олардың иілуге, сығылуға беріктіліктері және өртке төзімділігі артатыны анықталды.

Әдебиеттер

1. Мансуров З. А. Образование сажи, полициклических ароматических углеводородов, фуллеренов и углеродных нанотрубок при горении углеводорода // Инженерно-физический журнал, М., 2011. – Т.84, № 1. - С.111-145.
2. Грачев В.П., Акатентов Р.В., Алексашин В.Н., Богатов Б.А., Кондрашов С.В., Раков Э.Г., Аношкин И.В. // Влияние малых добавок функционализированных многослойных углеродных нанотрубок на кинетику отверждения и свойства эпоксидных композитов // Сборник тезисов докладов участников Второго Международного форума по нанотехнологиям, 2009, С. 301-303.
3. Breuer O., Sundararaj U. Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotubes composites // Polym. Compos. - 2004. - Vol. 25, № 6. - P. 630-645.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Б.К. Динистанова, С.К. Танирбергенова, З.А. Мансуров

Исследованы возможности использования УНМ, синтезированных пиролизическим методом, в качестве модификатора при создании новых ПКМ на основе эпоксидной смолы и углеродного армирующего наполнителя. Установлено, что введение в качестве наполнителей УНМ приводит к повышению разрушающего напряжения при изгибе на 28%, при сжатии на 38 % и при разрыве на 14%. Определено, что огнестойкость композиционных материалов возрастает с увеличением количества вводимых УНМ.

THE EFFECT OF ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CARBON NANOMATERIALS EPOXY COMPOSITES

D.K. Dinistanova, S.K. Tanirbergenova, Z.A. Mansurov

The possibility of using CNM synthesized by pyrolysis, as a modifier when creating new PCM-based epoxy resin and carbon reinforcing filler. It is established that the introduction of CNM as fillers leads to an increase in bending fatigue stress at 28% compression at 38% and at break of 14%. Determined that the fire resistance of composites increases with the number of input CNM.

УДК 541.49

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С 2,2-ДИПИРИДИЛОМ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ

М.К. Жаманбаева, М.У. Абилова, А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева

Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Методом ИК-спектроскопии установлено образование связей никеля с атомами азота и кислорода в разнолигандном комплексе никеля с 2,2-дипиридиллом и лимонной кислотой.

По данным рН метрического исследования [1-2], было установлено образование разнолигандного комплекса никель - лимонная кислота - 2,2-дипиридил с очень высокой устойчивостью $\lg = 10,78 \pm 0,08$. Была предложена структура образовавшегося РЛК (рисунок 1). Лимонная кислота содержит три карбоксильные группы, которые участвует в комплексообразовании.

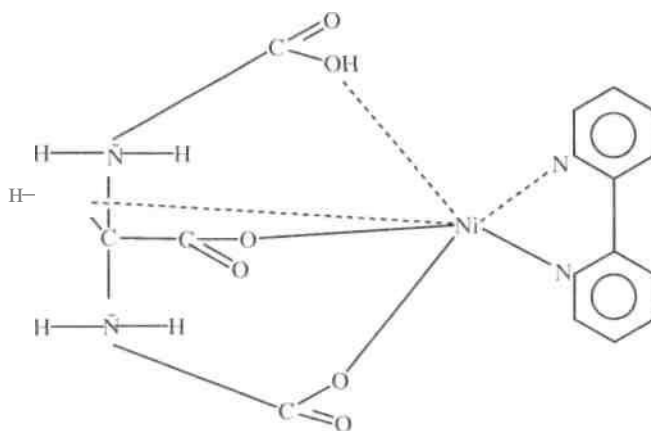


Рисунок 1. Образование связей в РЛК - [NiHCitDipy]"

Было показано, что устойчивость РЛК значительно выше, чем устойчивость однородных соответствующих комплексов, причиной может являться образование пятичленного хелатного цикла

и наличие π -дативной связи с 2,2-дипиридиллом. При этом электронная плотность донорно-акцепторной связи частично смещается к атомам азота дипиридила, что увеличивает положительный эффективный заряд иона никеля. Это в свою очередь облегчает взаимодействие с отрицательно заряженным ионом лимонной кислоты. В результате такого взаимодействия проявляется энергетический выигрыш при образовании РЛК по сравнению с образованием однородных комплексов никеля. Согласно принципу соответствия и комплементарности вклад в энергетический выигрыш при образовании РЛК вносит также хелатный эффект и количество образующихся при координации пяти и шести - членных циклов. Таким образом, 2,2- дипиридил и лимонная кислота проявляют очень хорошую совместимость в координационной сфере иона никеля.

Гибкость цепи лимонной кислоты, ее разветвленность, способствуют образованию энергетически выигрышных хелатных циклов. Таким образом, в РЛК рост числа хелатных циклов в соответствии с принципом комплементарности приводит к упрочнению связи.

Экспериментальная часть

ИК-спектры были получены из предварительно синтезированных и подготовленных комплексов, перетертых в пудру, смешанных с порошком бромида калия и сильно спрессованных в специальные таблетки. Спектры снимались при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием. Получены ИК-спектры хлорида никеля, лимонной кислоты и 2,2-дипиридила. Характерные поглощения хлорида никеля проявляются около 470 см^{-1} в низкочастотном регионе, а также в области 1600-1400 см^{-1} можно наблюдать вибрацию связей хлорид-ионов. Виды колебаний для всех спектров представлены в виде общей таблицы 1.

Таблица 1. Основные виды колебаний различных связей.

Вид колебаний	Значение волнового числа, см^{-1}
$\nu(\text{C-H})$	3054
$\nu(\text{C-H})$	3036
$\nu(\text{C-H})$	3124
кольцо	1620
$\nu(\text{C=N}), \nu(\text{C=O})$	1615
$\nu(\text{C-C})$	1557
$\nu(\text{C-C})$	1474
$\nu(\text{C-C})$	1412
$\nu(\text{C-C})$	1387
$\nu(\text{C-H})$	1216

На ИК-спектрах комплекса в системе хлорид никеля - лимонная кислота (1:1) характерные колебания связи Ni-O видны в низкочастотной области 525 см^{-1} , что говорит о смещении пика в низкочастотную область от 470 см^{-1} к 525 см^{-1} .

На рисунке 2 представлен ИК-спектр комплекса в системе хлорид никеля - 2,2-дипиридил (1:1). Характерный пик связи Ni-N виден в низкочастотной области 458 см^{-1} .

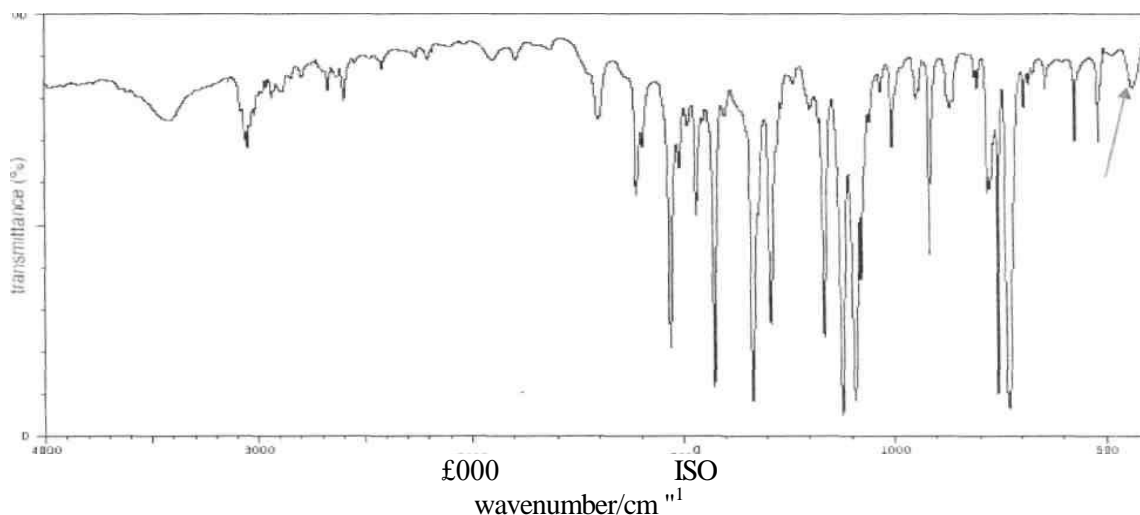


Рисунок 2. ИК-спектр комплекса в системе хлорид никеля - 2,2-дипиридил (1:1)

Затем был получен ИК-спектр разнолигандного комплекса в системе никель - 2,2-дипиридил - лимонная кислота состава 1:1:1 (рисунок 3). Доказательством образования нового разнолигандного комплекса служат два пика в низкочастотной области: 458 см⁻¹ - связь Ni-N и 525 см⁻¹ - связь Ni-O.

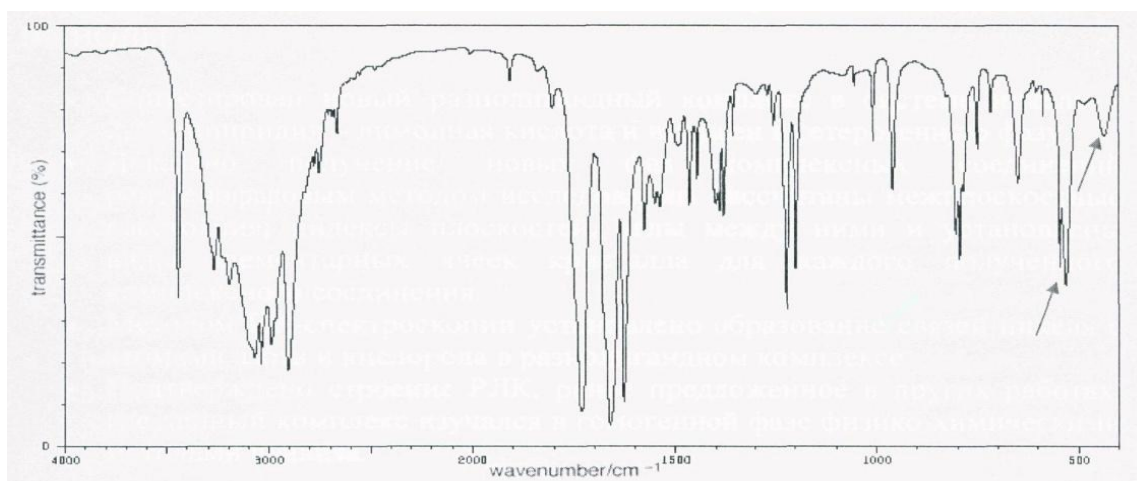


Рисунок 3. ИК-спектр разнолигандного комплекса в системе никель-2,2-дипиридил-лимонная кислота

ИК-спектроскопия дает возможность судить о способе координации обоих лигандов, как 2,2-дипиридила, так и лимонной кислоты. Известно, что при координации через атом азота наблюдается повышение частот скелетных колебаний пиридинового фрагмента [3]. Наличии координационной связи никеля с дипиридилем и лимонной кислоты свидетельствует смещение частот, соответствующих деформационным плоскостным колебаниям гетероциклов (при 458 см⁻¹ для *dipy* и при 525 см⁻¹ для лимонной кислоты) и деформационным колебаниям связей C-N азотсодержащего лиганда (при 1577, 1551, 1538 см⁻¹ для *dipy*), в сторону больших частот по сравнению их с положением в спектрах свободного дипиридила. Из полученных ИК-спектров можно сделать вывод, что никель образует прочные связи с кислородом лимонной кислоты и азотом 2,2-дипиридила в новом разнолигандном комплексе. ИК-спектроскопическим методом подтверждено строение РЛК, ранее предложенное в работах [1-2], где данный комплекс изучался в гомогенной фазе физико-химическими методами анализа.

Литература

1. Жаманбаева М.К., Абилова М.У., Шалдыбаева А.М. Комплексообразование ионов никеля с полифункциональными лигандами и 2,2'-дипиридилем // «Экоаналитика-2006». - Самара. 2006. -С. 144.
2. Жаманбаева М.К., Серая Н.В., Абилова М.У., Шалдыбаева А.М., Мамбетказиев Е.А. Однородные и разнолигандные комплексы никеля и цинка с 2,2'-дипиридилем и комплексонами // Труды VI Беремжановского съезда по химии и химической технологии. Караганда, 2008. -С.343-348.
3. Dana W. Mayo, Foil A. Miller, Robert W. Hannah Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra. Wiley, New York, 2003. 567 pp.

НИКЕЛЬДІҢ 2,2-ДИПИРИДИЛМЕН ЖӘНЕ ЛИМОН ҚЫШҚЫЛЫМЕН КОМПЛЕКСТЕРІН ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ЗЕРТТЕУ

М.К. Жаманбаева, М.У. Абилова, А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева

ИҚ-спектроскопиялық әдістің көмегімен никельдің 2,2-дипиридил және лимон қышқылымен артектілигандты комплексіндегі никель иондарының азот және оттегі атомдарымен байланыс түзетіні анықталған.

IR- SPECTROSCOPIC STUDY COMPLEX NICKEL 2,2-DIPYRIDIL WITH CITRIC ACID

М.К. Zhamanbayeva, М.У. Abilova, А.А. Musabekova, А.М. Shaldybayeva

Methods of IR- spectroscopic is installed forming the relationships of the nickel with atom by hitrogen and oxygen in differend ligans complex nickel with 2,2-dipyridil and citric acid.

УДК 665.591

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Э.Б. Жунусова, Н.Ж. Мухамеджанова, А.Д. Наурызбаева, М.Ж. Дюсенгалиева,
Г.Н. Мухамбетова

Атырауский Институт Нефти и Газы, 060002, г. Атырау, пр. Азаттык, 1, тел: 35-46-54,
e-mail: aing-atr@nursat.kz

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – это углеводородный газ, сопутствующий нефти и выделяющийся при ее добыче. ПНГ – ценнейшее углеводородное сырье наряду с нефтью и природным газом. Попутно добываемого «жирные» нефтяные газы являются основным сырьем нефтехимического производства, и поэтому было бы непозволительно расточительно просто сжигать такое богатство.

Казахстан обладает огромными природными богатствами. На территории республики имеются крупные месторождения многочисленных полезных ископаемых, позапасам и разнообразию которых она является одним из богатейших регионов мира. Поэтому в Казахстане созданы почти все основные отрасли промышленности.

В последние годы все большую долю сырья в нефтехимической промышленности занимают попутные газы нефтяных месторождений. В этом плане наибольший интерес по своему химическому составу и свойствам представляют попутные нефтяные газы (ПНГ).

Нефтяной попутный газ, добываемый с нефтью из нефтяных скважин, является экологически чистым высококалорийным топливом и ценным сырьем для нефтехимического производства. Тем не менее, при эксплуатации многих месторождений часть нефтяного газа, не находя применения, пока сжигается в факелах. Однако, стоит отметить, что сжигание попутного газа оказывает негативное влияние как на состояние окружающей среды, так и на здоровье человека. Сегодня большое внимание уделяется методам полезного использования попутного нефтяного газа /1/.

Важным показателем для каждого нефтяного месторождения является газовый фактор нефти – количество попутного нефтяного газа, приходящегося на одну тонну добываемой нефти. Для каждого месторождения этот показатель индивидуален и зависит от природы месторождения,

характера его эксплуатации и длительности разработки и может составлять от 1-2 м³ до нескольких тысяч м³ на одну тонну.

С точки зрения эффективного использования невозполнимых источников природных ресурсов проблема утилизации ПНГ является одной из самых значимых и актуальных на сегодняшний день. Попутный нефтяной газ выходит из недр нашей земли вместе с нефтью, и всегда рассматривался скорее как побочный продукт. Переработка попутного нефтяного газа и движение в направлении по увеличению переработки, одновременно решает экологические, экономические, социальные задачи.

Основными компонентами ПНГ являются углеводороды – от метана до гексана, включая изомеры С₄С₆. Неуглеводородные составляющие могут быть представлены азотом, углекислым газом, гелием, аргоном, а также сероводородом, количество которого иногда достигает нескольких процентов. Иногда встречается водород /2/.

В настоящее время основным способом прямой конверсии метана является его окисление в синтез-газ. Последний, в свою очередь, является сырьем для химико-каталитических процессов. Синтез-газ получают тремя разными способами /3/:

- а) паровая конверсия: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{CO} + 3\text{H}_2 = 226 \text{ кДж/моль}$;
- б) углекислотная конверсия: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 - 2\text{CO} + 2\text{H}_2 = 264 \text{ кДж/моль}$;
- в) парциальное окисление: $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 - \text{CO} + 2\text{H}_2 = -44 \text{ кДж/моль}$.

Новым направлением в этой области является совмещение экзотермического процесса с эндотермическими процессами. Синтез-газ используется в последующих процессах без дальнейшего разделения.

Паровая и углекислотная конверсия метана являются каталитическими процессами. В качестве катализатора используется, как правило, металлический никель, нанесенный на оксидный носитель. В случае углекислотной конверсии, никелевый катализатор промотируют благородными металлами. Процесс ведут при температуре 750-800 °С, давлении 20-40 атм.

Приведены принципиальные схемы установок переработки газа /4/ (указаны только химические превращения).

Производство на основе синтеза Фишера-Тропша

Схема переработки этой фракции более подробно приведена на рисунке 1. Здесь а – метановая фракция ПНГ, а' – С₂-С₄ фракция ПНГ, б – синтез-газ, в – «искусственная нефть», г – жидкий углеводородный продукт конверсии этан-бутановой фракции ПНГ.

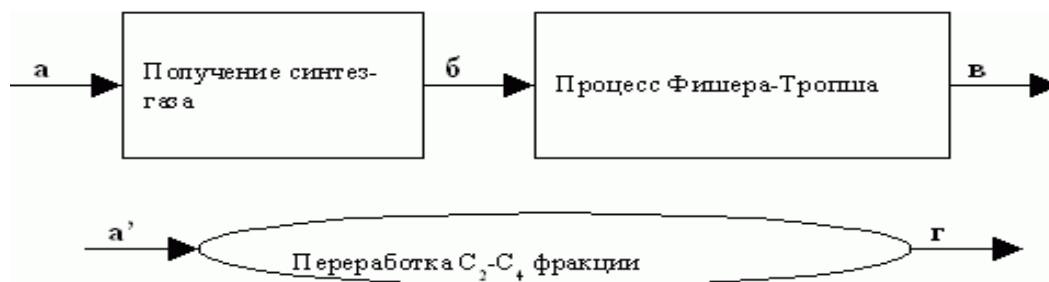


Рисунок 1 Переработка газа на основе синтеза Фишера-Тропша

Производство метанола.

Схема переработки этой фракции более подробно приведена на рисунке 2. Здесь а – метановая фракция ПНГ, а' – С₂-С₄ фракция ПНГ, б – синтез-газ, д – метанол, г – жидкий углеводородный продукт конверсии этан-бутановой фракции ПНГ, г' – жидкий углеводородный продукт конверсии метанола

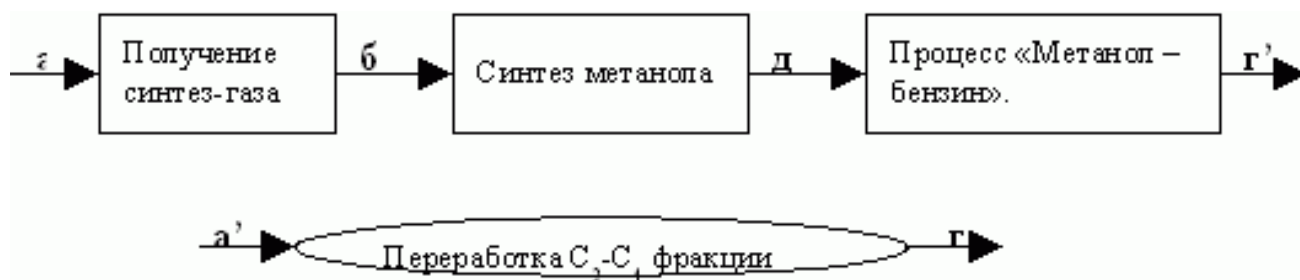


Рисунок 2 Переработка газа для получения метанола

Пиролитическая переработка ПНГ

Схема переработки этой фракции более подробно приведена на рисунке 3. Здесь а – метановая фракция ПНГ, а' – C₂-C₄ фракция ПНГ, е – этилен первичного пиролиза, г – жидкий углеводородный продукт конверсии этилена.

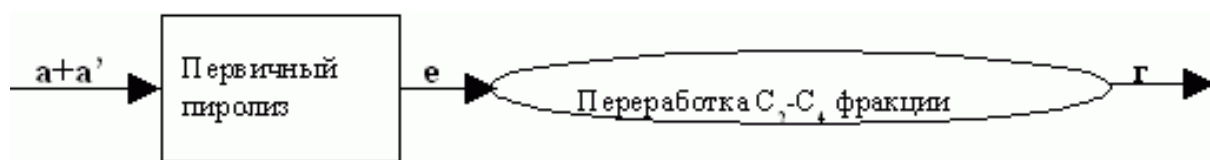


Рисунок 3 Пиролитическая переработка ПНГ

Состав конденсата, получаемого в различных процессах, приведен в таблице 1 /5/.

Таблица 1

Состав жидкой фракции основных каталитических процессов переработки ПНГ

Продукт	Состав
«Искусственная нефть» по Фишеру-Тропшу	C ₅ -C ₇ -фракция – 18-20%, C ₈ -C ₁₀ -фракция – 26-30%, C ₁₁ -C ₁₂ -фракция – 12-15%, C ₁₃ -C ₁₈ -фракция – 18-22%, C ₁₈ ⁺ -фракция – 10-13% (преимущественно линейные алканы).
Олефиновый конденсат процесса «Метанол-бензин».	C ₅ -фракция – 12-16%, C ₆ -фракция – 20-25%, C ₇ -фракция – 18-22%, C ₈ -фракция – 15-20% (преимущественно линейные олефины), Бензол – 10-15%, толуол – 7-12%, ксилол 3-5% , высококипящая ароматика – ~1 %.
Ароматический конденсат процесса «Циклар».	Бензол – 22-26%, толуол – 41-45%, ксилолы – 21-25%, высококипящая ароматика – 8-10%.
Олефиновый конденсат олигомеризации на Ni-HZSM	C ₆ -C ₈ - фракция – 60-80%, C ₉ -C ₁₀ - фракция – 5-20%, C ₁₁ -C ₁₂ - фракция – 5-20%, (преимущественно линейные олефины)

Олефиновый конденсат олигомеризации металлорганических катализаторах	на	C_6-C_8 - фракция – 60-90%, C_9-C_{10} - фракция – 5-35%, $C_{11}-C_{12}$ - фракция – 5-35%, (преимущественно линейные олефины)
--	----	--

Структурная схема промышленной переработки попутного нефтяного газа

На основе проведенных разработок предлагается структурная схема промышленной переработки ПНГ (рисунок 1) /6/. В предлагаемой схеме промышленной переработки попутного нефтяного газа представлен вариант с полным набором технологических процессов, обеспечивающих наиболее глубокую степень переработки газа. Для каждого конкретного месторождения будут разрабатываться индивидуальные технологические схемы, учитывающие особенности состава газов и наличия транспортной инфраструктуры.

Структурная схема промышленной переработки

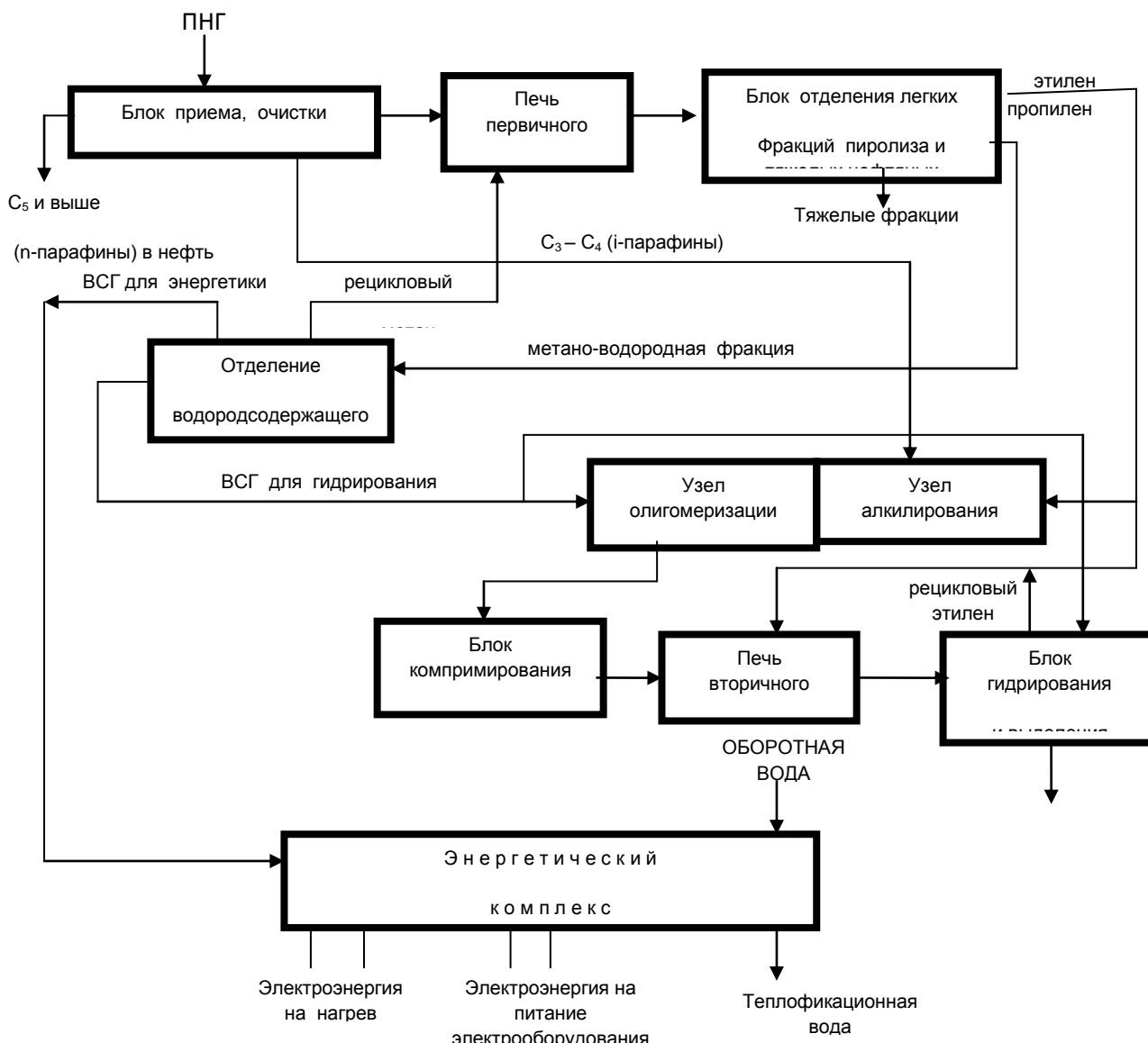


Рисунок 1 Состав комплекса и назначение основных узлов и блоков

1. Блок приёма, очистки и двухфазного сжатия ПНГ.

Назначение блока – первичная подготовка газа, в блоке представлены следующие процессы:

- централизованный сбор ПНГ с 3-х ступеней сепарации нефти,
- очистка газа от сероводорода,

- двухфазное эжекционное сжатие газа совмещённое с абсорбционным выделением углеводородных групп: фракции парафинов нормального строения C₄ и выше (стабильного газового бензина), пропан-изобутановой фракции.

2. Печь высокотемпературного пиролиза метан-содержащего газа.

Назначение блока – разложение метана и синтез высокомолекулярных углеводородных соединений, блок состоит из:

- печи высокотемпературный пиролиз метан-содержащего газа,
- устройства закалки газа пиролиза с производством технологического пара.

3. Блок фракционирования продуктов первичного пиролиза.

Назначение блока – выделение фракций синтезированных углеводородов:

- метано-водородного газа,
- этилен-пропиленовой фракции для последующей переработки на узлах олигомеризации и узле вторичного пиролиза,

- целевого продукта – тяжёлой фракции.

4. Узел фракционирования метано-водородного газа.

Назначение блока – выделение водородсодержащего газа для процессов гидрирования и энергетических нужд и рециклового потока метана.

5. Блок каталитического синтеза углеводородов с повышенным молекулярным весом.

Назначение блока:

- олигомеризация этилен-пропиленовой фракции,
- гидрирование синтезированных олигомеров,
- производство алкилатов из пропан-изобутановой фракции.

6. Блок фракционирования продуктов.

Назначение блока:

- выделение конденсируемой гидрирование синтезированных олигомеров фракции углеводородов из продуктов процессов олигомеризации и алкилирования,
- выделение остаточной этилен-пропиленовой фракции из продуктов олигомеризации,

7. Печь вторичного пиролиза этилен-пропиленовой фракции.

Назначение блока:

- среднетемпературный пиролиз этилен-пропиленовой фракции,
- закалка газа пиролиза с производством технологического пара.

8. Блок фракционирования продуктов вторичного пиролиза.

Назначение блока:

- выделение ароматических и непредельных углеводородов из продуктов вторичного пиролиза,
- гидрирование непредельных углеводородов,
- выделение рециклового потока этилен-пропиленовой фракции.

9. Энергетический комплекс.

Назначение блока:

- производство электроэнергии с требуемыми характеристиками для питания электрооборудования,
- производство электроэнергии с характеристиками, согласованными для питания нагревателей печей пиролиза,
- утилизация тепла для производства теплофикационной воды.

Литература

1. Батманов К.Б. Попутно добываемый нефтяной газ – сырье для нефтехимического производства. Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса; Доклады пятых международных научных Надиловских чтений. Алматы-Актобе, 2007
2. Попутный газ. Нефть и капитал. 2008. №8. – стр. 120.
3. Ануфриев В.П., Ярков С.Н. Использование современных технологий для утилизации нефтяного попутного газа. Нефть, газ и бизнес. 2005. №8. Стр. 67-68.
4. Нереализованный «Клондайк», рациональная переработка нефтяного газа – основа выполнения Киотских соглашений // Мировая энергетика. – 2008. – № 10.
5. ПНГ: законотворческий избыток при методическом дефиците / Аналитическая служба «Нефтегазовой вертикали» (по материалам заседания нефтяной секции ЦКР Роснедра от 8 октября 2009 г.) // Нефтегазовая вертикаль. – 2009. – № 25-26.
6. Нефтяники гасят факела // Нефтяные ведомости. – 2008. – Февраль.

МҰНАЙЛЫ ІЛЕСПЕ ГАЗДЫ МҰНАЙХИМИЯ ӨНДІРІСІ ҮШІН КЕШЕНДІ ҚОЛДАНУ

Э.Б. Жунусова, Н.Ж. Мухамеджанова, А.Д. Наурызбаева, М.Ж. Дюсенгалиева, Г.Н. Мухамбетова

Ілеспе мұнай газы (ІМГ) - бұл мұнаймен ілесіп және өндіру кезінде бөлініп шығатын көмірсутек газы. ІМГ - мұнай және табиғи газбен қатар жүретін бағалы көмірсутек шикізаты.

Ілеспе жолымен өндірілген «майлы» мұнай газдары мұнайхимиясы өндірісінің негізгі шикізаты болып табылады, сондықтан осындай байлықты жай ғана жағып жіберу, жол бермес ысырапсыздық.

COMPLEX USE OF PASSING PETROLEUM GAS FOR A PETROCHEMICAL PRODUCTION

E. Zhunussova, N. Muhamedganova, A. Naurizbaeva, M. Dysengalieva, G. Muhambetova

Passing petroleum gas (PPG) is hydrocarbon gas concomitant to oil and distinguished at her booty. PPG is the most valuable hydrocarbon raw material along with oil and natural gas. In passing obtained "fat" petroleum gases are basic raw material of petrochemical production, and would be impermissible it is prodigally simple to burn such riches.

УДК 662.1

МИКРОСТЕКЛОСФЕРЫ В СОСТАВЕ АММИАЧНО–СЕЛИТРЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю.В. Казаков, Г. О. Турешева, О.Ю. Головченко, Н.С. Бергенева, Р.С. Сейсембаев

Казахский Национальный университет им.аль-Фараби г.Алматы, Республика Казахстан,
kazakov091952@mail.ru

В результате ввода в состав взрывчатых веществ (ВВ) парафина повысилась водоустойчивость ВВ до 60 мин. Вводом в состав ВВ микростеклофер были улучшены показатели по слеживаемости и улучшена их детонационная способность.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные ВВ должны обладать пониженной чувствительностью к внешним воздействиям, быть безопасными в обращении, транспортировании и хранении, иметь относительно невысокую стоимость, не должны оказывать вредного влияния на организм человека. Вместе с тем промышленные ВВ должны обладать достаточной мощностью, безотказно детонировать от современных средств инициирования, обеспечивать устойчивую детонацию по всей массе ВВ, сохранять свои свойства в течение гарантийного срока хранения.

В настоящее время в геологоразведочных и добычных работах наибольшее распространение получили взрывчатые вещества, основной составной частью которых является аммиачная селитра. Процент потребления аммиачно – селитренных ВВ составил: мировое потребление 50- 60%, США 85%/1/.

Это объясняется, прежде всего, доступностью исходного сырья, а также простотой и безопасностью технологии получения и переработки аммиачной селитры.

Следует отметить, что простейшие ВВ обладают низкой детонационной способностью и чувствительностью к начальному импульсу. К отрицательным свойствам относятся гигроскопичность и слеживаемость. У слежавшихся ВВ., изготовленных на основе аммиачной селитры, значительно снижается чувствительность к действию промежуточного детонатора/2/. При подрыве требует мощного промежуточного детонатора.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нами проведены работы по снижению слеживаемости и увеличению чувствительности к действию промежуточного детонатора простейших аммиачно – селитренных ВВ., в состав ВВ. были введены микростеклоферы. Микростеклоферы,

имеют зеркальную поверхность диаметр от 10 до 125 мкм. и толщину стенки 1-2 мкм, а их внутренние полости наполнены воздухом или инертным газом. Рис.1.

Микростеклосферы не токсичны, характеризуются высокой механической прочностью и твердостью, легкостью ($0,15-0,60 \text{ г/см}^3$), низкой теплопроводностью, хорошей текучестью водостойкостью, электроизоляционными свойствами высокой химической стабильностью. Для придания микростеклосферам меньшего трения на поверхность был нанесен слой жидкого парафина. Слой жидкого парафина был нанесен и на гранулы аммиачной селитры. Затем смесь ВВ была перемешана (Рис. 2).

Полученные ВВ были испытаны на водостойчивость. Парафиновый слой на гранулах АС составлял 5%. 10% полученные данные сведены в таблицу 1.

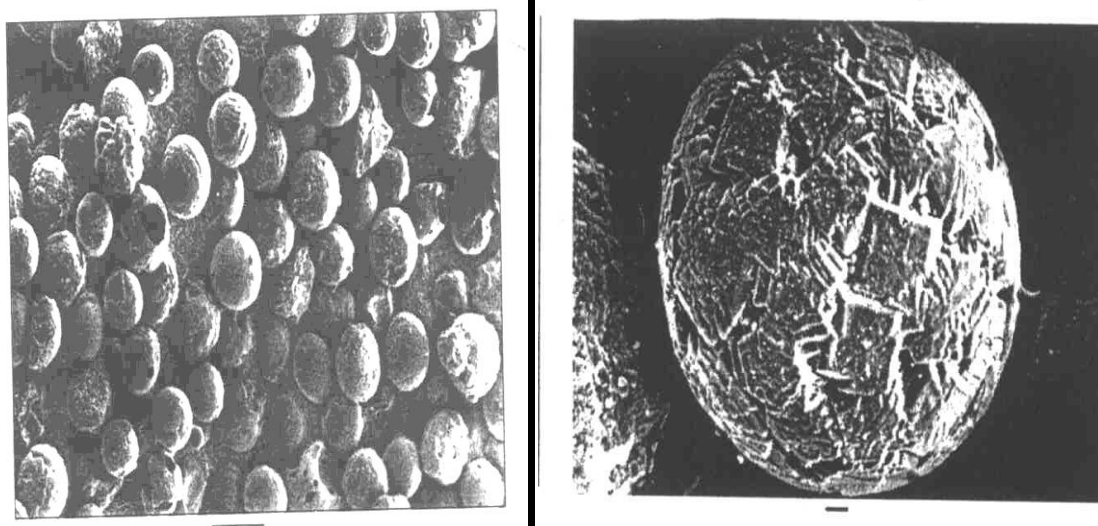


Рисунок 1. Микростеклосферы

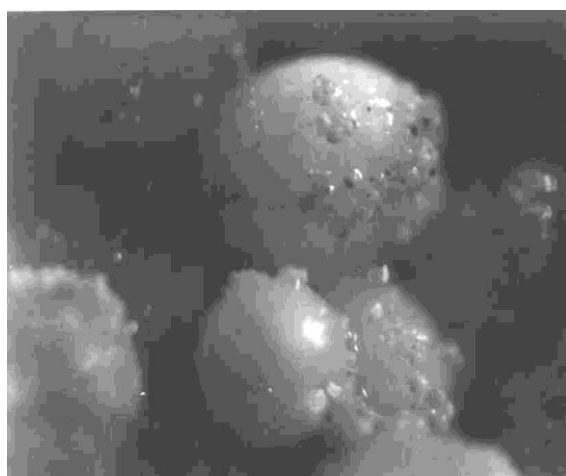


Рисунок 2 . Простейшие аммиачно–селитренные ВВ. В составе: парафинированные АС + парафинированные микростеклосферы

Таблица 1

Аммиачная селитра, гр.	Расплавленный парафин, %	Дизельное топливо %	Время растворения, мин.	Кол. экспериментов
100			5	10
95		5	6	10
95	5		15	10
95	5		25	10
90	10		40	10
90	10		60	10

Время растворения АС с 5 мин. Увеличилось при составе масс. % АС 90. парафин 10% до 60 мин.

ПОЛИГОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На полигоне проводилось исследование модифицированного ВВ на полноту детонации в бумажной оболочке. За эталон было принято простейшее ВВ игданит. Исследуемое ВВ – аммиачная селитра + парафин + микростеклошарики.

Масс

АС - 80.

Парафин - 10.

Стекломикросферы - 10

Проводилось по 10 подрывов каждого ВВ. Полученные данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Средства инициирования Аммонит 6 ЖВ, капсюль детонатор Кд 8А Вес гр.	Эталон ВВ Игданит. 10 образцов	Исследуемое ВВ микростеклосферы
200	Детонация полная	Детонация полная
150	3 отказ 3 детонация полная	Детонация полная
100	5 отказ 5 детонация полная	Детонация полная
50	отказ	отказ

Исследуемое ВВ устойчиво детонировало от промежуточного детонатора - 100 гр. Аммонита 6 ЖВ.

ВЫВОДЫ

За счет ввода в состав ВВ. парафина повысилась водостойчивости ВВ до 60 мин. Вводом в состав ВВ микростеклосфер были улучшены показатели по слеживаемости т. к. из микростеклосфер и парафина была создана прокладка между гранулами АС, что частично уменьшило процесс перикристаллизации АС. Разность плотностей гранулы АС и микростеклосфер по нашему мнению создавало скачкообразное точечное увеличение скорости детонации на грануле АС. В результате улучшились детонационная способность простейшего аммиачно - селитренного ВВ.

Литература

1. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. С. 237. Москва: «Недра», 1988.
2. Друкованный М. Ф., Кукиб Б. Н., Куц В. С. Буровзрывные работы на карьерах М.: « Недра», 1990.

**АММИАКТЫ-СЕЛИТРАЛЫ ЖАРЫЛҒЫШ ЗАТТАРДЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ
МИКРОШЫНЫСФЕРАЛАР**

Ю.В. Казаков, Г.О. Турешева, О. Ю. Головченко, Н.С. Бергенева, Р.С. Сейсембаев.

Жарылғыш заттың құрамына парафин мен микростеклосфера енгізу есебінен оның ылғалға төзімділігі 60 минутқа артып, детонациялану жылдамдығы ұлғайды.

MIKROSTEKLOSFERY AS PART OF AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVES

Y. Kazakov, G. Turesheva, O. Golovchenko, N. Bergeneva, R. Seisembayev.

Developed consisting the explosive ammonium nitrate, paraffin and mikrosteklosfer. Due to the input of the explosive paraffin increased water resistance of explosives to 60 minutes. By entering into the explosive mikrosteklosfers been improved caking indices, since steklomikrosfers and paraffin was formed seal between the granules of ammonium nitrate.

УДК 541.13

**ПЕДАГОГТЫҢ КӘСІБИ ҚҰЗЫРЕТТІЛІГІН ДАМУДА ЖОБАЛАУ
ҚЫЗМЕТІНІҢ ОРНЫ**

А.Н. Каримов

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
e-mail: ankerimov@mail.ru**

Оқытушының кәсіби құзыреттілігінің педагогикалық ғылымдағы қарастырылу механизмі мен әрекеттілік бағыттарының перспективасын дамыту және жетілдірудегі жобалау қызметінің рөлі мен ерекшеліктері қарастырылады.

Сапалы білім берудің негізгі шарттарының бірі педагогтың кәсіби құзыреттілігі болып табылады.

Педагогтың кәсіби қызметі күрделі өнімділік еңбек қызметі болғандықтан ол тек ұзақ уақыт оқытуды ғана талап етіп қоймай, сонымен қатар қажетті білімді, білікті, дағдыны адамның тұлғалық сапаларында үнемі дамытуды қажет етеді.

Мәдениеттің, ғылымның деңгейінің үнемі дамуы, жаңа технологиялардың өндіріске кең түрде енгізілуі білім беру жүйесінен білім беру бағдарламаларының жетілдірілуін ғана емес, сонымен қатар қоршаған ортаны бұзылудан қорғай алатын экологиялық құзыретті, қоршаған ортаның қоғаммен болашақ ұрпаққа пайдалана алатын қатынастар жүйесінің оптималдай алатын мамандар дайындауды талап етуде.

Сантьягода (Чили, 2001 ж.) өткізілген дүние жүзі ассамблеясының халықаралық ұстаздар кеңесі өзінің негізгі мәселесі ретінде оқытушы дайындауды реформалауды заман талабына сай жобалау қызметін алды.

В. Алексеевтің айтуынша, экологиялық құзыреттілік кәсіби деңгейі мен біліктер (гностикалық, ақпараттық, жобалық және т.б.) бірлігінде байқалады.

Экологиялық-жобалық білім беру қызметі проблемалық-бағытталған оқытуды ұйымдастыру нақты кәсіби-педагогикалық мәселелерді шешуде де қолданылуы мүмкін. Мәселенің мазмұнын анықтап ашу оқытушының жобалау қызметіндегі негізгі қиындықтар болып саналады. Оларды шешудің жолдарының бірі педагогтармен интерактивті режимде экологиялық білім беру проблемаларын анықтау. Бұл мәселе барлық оқытушының тәжірибесі үшін өзекті және тұлғалық бағытталған, адаптивті білім берудің құрам бөлігі.

Ал құзыреттілік кәсіби қызметке қабілеттердің интегралды сапалар жиынтығымен қаруланған, дайындалған, тұлға деген анықтама әдебиетте жиі берілуде және төмендегілерді қамтиды: тапсырманы орындауға қажетті дағдылар көлемінің болуы, тұлғалық сапалармен қасиеттер бірлестігін кезектестіре білу, еңбегінің нәтижесін анықтаушы білім және біліктер қорының болуы, кәсіби маңызды тұлғалық сапалар мен білім кешенінің болуы, қызмет етуге теориялық және практикалық дайындығының бірлігі, кәсібилену бағыттылығының қажеттілігіне шын көңілімен сенуі, кәсібилік «кәсіби құзыреттілік» ұғымынан әлдеқайда кең мағынада қабылдануды. Кәсіпкер қызметін

қалай орындау керектігін ғана біліп қоймай алынатын қажетті нәтижеге қарай білім беруді, үйретуді де жақсы біледі. Кәсіби құзыреттілікті дамыту және тереңдету үрдісінде білім беру жүйесіндегі бүгінгі даму талапқа сай өзектілігінің құндылығы да өзінің әлеуметтік-мәдени ортадағы өзектілігі сияқты маңыздылығы барлық кезеңдерде сақтала бермек.

Педагогтың кәсіби құзыреттілігінің ажырамас құрам бөлігі оның әрекеттік құрам бөлігі болып табылады. Ол, әрекеттік ойлау мен әрекет ету арқылы анықталады, яғни суырып-салмалыққа бейімділік, теориялық материалды қолданудың кілтін таба білу.

Әрекеттілік педагогикалық ойлаудың бағытын әлеуметтік ортаны ұйымдастыруға, яғни тәрбиелеуші факторға айналуында, оқушылар алдында танымдық мәселелерді қойуы арқылы өнімді қызмет ұйымдастыру және оларды шешу үшін ақпаратты өз беттерінше іздеуді үйренуге түрткі болады.

Жобалау қызметі бүгінгі таңда педагогтардың арсеналындағы инновациялық әдіс-тәсілдердің ішіндегі ерекше құндылығы бар амал. Жобалау әдісі білім беру жүйесінің мектепке дейінгі, мектептердегі және қосымша білім беру ісінде кең түрде қолданыла бастауда. Кәсіби білім беруде және кәсібилікті жетілдіруші мекемелерде де жобалау әдісі танымдық қызметтің негізгі түрлерінің бірі деп қарастырылуда.

Кәсіпкер оқытушы оқушылар қызметін ұйымдастыруды тікілей әсер ретінде құрмай, оқушыға тек өзі шешімдерді қорытып шығара алатын «негіздерді» беру арқылы жүргізеді, ал ол оқytудың әсерін жоғарлату, арттыру арқылы алған білімді іс жүзінде қолдануға дайындық жасайды.

Жобалау әдісі оқу, тәрбие, ізденіс, зерттеу істерін пәнаралық, пәнішілік және интегративті формада белгілі бір мақсатқа жету үшін, мақсатты бағытталған полифункционалы белгілі бір бағдар бойынша білім беру қызметі болып табылады.

Жобалау қызметінің негізгі функцияларын зерттеушілік, аналитикалық, прогностикалық, өзгертуші, нормалаушы және конструктивтік деп қарастырады, яғни прогностикалық білім негізінде іс жүзінде мәні бар нәтижеге мақсатты түрде бағыттау. Бұл жобалау қызметін ғылыми-педагогикалық қызметіне тән жалпы педагогикалық заңдылықтарды қарапайым түрде ажыратып баяндаудан ерекшелендіреді.

Білім беру жобаларының ішінде ерекше маңыздыларынан экологиялық бағытталғандарды қарастыруды орынды деп ұйғардық, өйткені біріншіден олар адам үшін мағыналы проблемаларды, яғни оның тіршілігін, денсаулығын, қоршаған ортаның түрлі компоненттерінің өзгерістерін, соның ішінде білім беру ортасындағы адамның қауіпсіздігімен экологиялық, әлеуметтік және әлеуметтік-мәдени ортадағы байланыстар мен әсерлесуді қамтиды.

Екіншіден, экологиялық-жобалық білім беру қызмет тәжірибесі, оның білім берудің барлық сатыларында, әр түрлі пәндер саласында, әр түрлі ұйымдастыру формаларында қолданыла алатындығын көрсетеді.

Үшіншіден, ғылым және білім беру саласы ретінде қазіргі замандағы экологияның интегративті сипатын жобалау қызметіндегі перспективалы зерттеушілік, шығармашылық, ақпараттық, ойындық және т.б. жобалар түрін кең түрде пайдалануға мүмкіндік беру арқылы білім берудің мазмұнын кеңейтуге мүмкіндік береді.

Әрине, қазіргі білім беру жүйесіне кең түрде жобалау әдістерін енгізуде оқытушылар көптеген қиыншылықтармен кездеседі, ол орынды да, өйткені көптеген педагогтардың өздері де жобалау әдісі бойынша білім беру идеясын бірден толық түсіне қоймайды.

Оқытушылардың жобалық экологиялық білім беру қызметін жақсарту жүйесінде проблемалық-бағытталған оқытуды ұйымдастыру, кәсіби-педагогикалық мәселелерді шешуде мәселені анықтап оны ашып, айқындау жобалық қызметті іске асыру қиындығын педагогтарға тұлғалық бағытталған және адаптивті интерактивті білім беру арқылы жүргізілуі шешу жолдарынан бірі деп қарастырылуы мүмкін.

Сондықтан, оқытушыларға бұл қиындықты жеңу мақсатында қосымша курстар, семинарлар, тренингтер жүйесін ұйымдастыру мәселені шешудің бір жолы шығар. Сонымен қатар бұл жұмыс оқытушының кәсіби құзыреттілігін жоғарылатудың да бір жолы бола алатыны күмәнсіз.

Жобалар әдісі бойынша жұмыс істейтін оқытушы оны өзінің педагогикалық ісінде қолдана білуі керек, яғни: білім беру ортасын құру, мотивациялай білу, жұмыс барысында оқушының нені білу керектігін анықтау, күрделі құбылыстармен мәселелерді түсіндіру үшін қарапайым мысалдар келтіре білу, зерттеу мәселелерін толық ойлап анализ жасай білу үшін түрлі презентациялық тәсілдерді көрсету, кіші топтар жұмысын, жекелей жұмыстарды ұйымдастыру, зерттеу тәсілдерін топтарда талдауды ұйымдастыру әдіс-тәсілдерін меңгеруі, гипотезаларды ұсыну, қорытындысын аргументтеу, объективті бағалау критерийлерін пайдалану және т.б.

Оқытушының экологиялық-жобалық білім беру қызметінің тақырыбы білім беру сатысына, білім беру мекемесінің түріне, оқытушының тәжірибесіне, оқушылардың білім деңгейіне қарай анықталады. Олардың ішінде негізгі жобалау объектілері ретінде білім беру мекемесіндегі оқу-тәрбие үрдісі, білім білу үрдісінің бағдарламалық-әдістемелік қамтамасыз етілуі, білім беру ортасын дамыту, білім беру субъектілерінің бір-бірімен әрекеттесуі, байланысы сияқтылар жиі қолданылуда.

Оқытушының жобалық экологиялық білім беру қызметі күрделі және полифункционалды болғандықтан педагогтың құзыреттілігімен тікелей байланысты болады.

Жалпы білім беру мазмұнын модернизациялау стратегиясының көптеген авторлардың пікірінше құзыреттілікті көп функциялық, пәнаралық, пәнүстілік және көп өлшемділік белгілері бойынша сипаттауды ұсынады. Әрі олар түбегейлі интеллектуалды дамытуды талап ететінін айтады. Әрине, жобалау қызметі оқытушының әлеуметтік-тұлғалық сапалары болып саналатын коммуникативтік, әлеуметтік, ақпараттық, жалпы мәдениеттілік және т.б. құзыреттілігін дамытады.

Оқытушының негізгі құзыреттерінің дамытылуының маңыздылығының басты себептері біріншіден, оқушылар сияқты оқытушылардың нарықтық экономиканың қалыптастырып отырған жаңа әлеуметтік ортаға адаптациялануы, екіншіден, негативті әлеуметтік үрдістерге қарсы әрекет ете білу қажеттілігі және қоғамда әлеуметтік мобильділікті қамтамасыз ету. Тұлғада бұл сапаларды дамыту оның қоғамдағы және кәсіби бірлестікте әлеуметтік ролін нәтижелі атқаруына мүмкіндіктер тудырады.

В. Веденскийдің концептуалды идеялары контекстіне сүйенетін болсақ, педагогтың кәсіби құзыреттілігінің дамытылуында жобалау қызметі педагогқа қажетті құзыреттілікті дамытудың факторы екені анықталып отыр.

Педагогтың жобалық қызметінің жоғары деңгейде іске асырылуы үшін бірқатар құзыреттіліктердің дамытылуы қажеттілігін тудыратыны анық. Олардың ішінде педагогтың интеллектуалды құзыреттілігі, яғни оның мәселені кешенді талдау біліктілігі, абстрактілеуі, салыстыруы, синтездеуі, қорытуы, нақтылауы, бағалауы және т.б.

Ол, бұл сапалар оқытушының кәсіби өзін дамытумен танымдық қабілетін арттырады. Жобалармен жұмыс жасау оқытушыдан үлкен педагогикалық шеберлік пен мол эрудицияны талап етеді.

Оқытушының құзыреттілігінің өз қызметін басқара білуі, реттей білуі, одан басқа бір құндылықтарды жоспарлай білуін мақсатқа жетуде қиындықтардан қорықпау, тұрақты белсенділік көрсету, қызметін бағалау және рефлексияның болуын міндеттейді.

Педагогтың кәсіби қызметін атқаруы үшін қажетті дағдылар жиынтығымен анықталатын операциялық құзыреттілік жобалау әдісін нәтижелі қолданудың кілті деуге болады. Ол педагогикалық жобалауды, ұйымдастырушылықты, сарапшылықты, суырып-салмалықты және болжампаздық сияқты біліктер мен дағдыларды меңгеріп дамытуда маңызы зор.

Қазіргі заманғы әлеуметтік-мәдени жағдай өзінің күрделілігімен, динамикалығымен ерекшеленетіндіктен, тұлғаның шығармашылық әлеуетіне сүйену, оны негізге ала отырып жобалау әдісімен білім берудің өзекті мәселелерінің бірі болып табылады, өйткені шығармашылық жаңа өнім жасауға алып келетін үрдіс, тұлғаның белсенділігін дамытуда ерекше рольге ие.

Адам әрекет ететін орта неғұрлым күрделі болса, одан солғұрлым шығармашылық қабілеттер жиі талап етіледі.

Сонымен, экологиялық-жобалық білім беру қызметі болашақ оқытушы мамандарға оқытушының жалпы мәдениетінің экологиялық құрам бөлігін дамытуға, жалпы мәдениеті мен технологиялық құзыреттілігінің өзекті қалыптасуына, яғни білім берудің түрлі сатысында жобалаушы құзыреттілігінің өсуіне үлес қосары анық.

Әдебиет

1. Алексеев С.В. Теория и методика эколого-педагогической подготовки учителя в системе постдипломного образования. Профильная школа. Вопросы теории. – СПб.: Спец. Лит., 2001. – С. 8, 15.
2. Колесникова И.А., Горчилова М.П. Педагогическое проектирование. – М., 2008. – 285 с.
3. Веденский В.Н. Моделирование профессиональной компетентности педагога // Педагогика. – 2003. – № 10. – С. 51-55.
4. Селевко Г.К. Компетентности и их классификация // Народное образование. – 2004.- № 4. – С. 138-143.
5. Каликинский Ю.А., Кива А.А. Компетентностный подход – основа разработки образовательных стандартов второго поколения // Профессиональное образование. – 2004. - № 7. – С. 12-137.

**РОЛЬ ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В РАЗВИТИИ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ
КОМПЕТЕНТНОСТИ ПЕДАГОГА**

А.Н. Каримов

Рассматриваются особенности и роль механизма образовательной проектной деятельности педагогической науки как средство развития и углубления действенной составляющей профессиональной компетентности педагога

**SIGNIFICANCE OF A PROJECT WORK IN DEVELOPING PROFESSIONAL
EXPERTISE OF A TEACHER**

A.N. Karimov

Consideration of peculiarities and role of project work as a means of developing professional expertise of a teacher.

УДК 539.26+549.76

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ХРОМИТОВ $YbM^{II}Cr_2O_{5,5}$
(M-Mg, Ca, Sr, Ba)**

**Б.К. Касенов, Е.С. Мустафин, А.Ж. Бектурганова, Ш.Б. Касенова, Ж.И. Сагинтаева,
С.Ж. Давренбеков, А.Ж. Абильдаева**

**Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева Национального центра по
комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, г.Караганда, Казахстан,
hmi_science@mail.ru**

Твердофазным методом в интервале 800-1200⁰С из оксидов Yb(III), Cr(III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы двойные хромиты состава $YbM^{II}Cr_2O_{5,5}$ (M^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba). Установлено, что все синтезированные хромиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии.

Открытие эффекта гигантского магнетосопротивления (ГМС) (1993-1999г.г.) в оксидных соединениях переходных (3d-, 4f-) элементов повлекло за собой стремительный поиск и изучение обладающих им материалов в связи с возможностью их применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, а также сенсорах магнитного поля. В технологии производства современных головок для считывания магнитной записи в жестких дисках компьютеров уже сейчас активно используют магниторезистивные материалы на основе многослойных металлических сплавов. Существуют также другие перспективы их применения в различных областях: от создания магнитной оперативной памяти (IBM, Motorola) и производства устройств, снижающих шум в коммуникационных сетях, до измерения линейных углов между предметами по средствам магнитного поля и специальных сенсоров (Philips).

В связи с вышеизложенными с целью получения аналогичных перспективных соединений нами впервые синтезированы методом керамической технологии двойные хромиты состава $YbM^{II}Cr_2O_{5,5}$, где M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba.

Кроме того, хромиты РЗЭ обладают хорошей проводимостью электронного типа, а незначительные добавки катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} к ним приводит к значительному увеличению электропроводности вещества, особенно в области умеренных температур /1, 2/.

Исходными реагентами для синтеза хромитов служили Yb_2O_3 (марки «ос.ч.»), Cr_2O_3 и карбонаты щелочноземельных металлов квалификации «ч.д.а.». Стехиометрические соотношения исходных веществ в пересчете на вышеуказанный состав хромита тщательно смешивались и перетирались в агатовой ступке и отжигались в печи «SNOL» при температурном интервале 800-1200⁰С в течение 20 часов с периодическими перемешиваниями при охлажденных состояниях.

Низкотемпературный отжиг проведен при 400⁰С в течение 10 часов. Рентгенофазовый анализ хромитов проведен на установке ДРОН – 2,0, при следующих условиях съемки: CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, U=30 кВ, I=10мА, скорость вращения счетчика – 2 оборота у минуту, диапазон шкалы 100 имп/с, постоянная времени $\tau=5$ с, интервал углов 2θ от 10 до 90⁰, интенсивность дифракционных

максимумов 100 баллов. На рентгенограммах новых хромитов отсутствовали линии дифракционных максимумов исходных фаз.

Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили методом гомологии /3/. Гомологом служил структурный тип перовскита /4/. Пикнометрическую плотность хромитов определяли по методике /5/.

Ниже в таблице приведены результаты индексирования рентгенограмм хромитов.

Таблица – Индексирование рентгенограмм порошка хромитов $\text{YbM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)

I/Γ^0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{расч.}}$
1	2	3	4	5
$\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$				
14	4,7566	441,9	210	443,2
37	3,7401	714,9	220	709,1
28	3,3514	890,3	310	886,4
95	2,9904	1118	223	1130
1	2	3	4	5
6	2,9307	1164	230	1154
21	2,7404	1332	322	1339
100	2,6488	1425	400	1418
40	2,5858	1496	410	1506
27	2,4996	1600	402	1605
7	2,4469	1690	412	1693
10	2,2337	2004	333	2016
12	2,2097	2048	206; 315	2038; 2055
16	2,1264	2212	500; 430	2216
27	2,0769	2318	325	2321
7	2,0366	2411	502	2403
29	1,8372	2963	504	2964
20	1,8279	2993	008	2993
25	1,6804	3541	620	3545
22	1,5698	4058	427	4064
15	1,5152	4356	605	4361
24	1,5070	4403	408	4411
16	1,4706	4624	712	4619
13	1,4190	4966	616	4966
5	1,3800	5487	607	5483
10	1,3277	5673	800	5673
6	1,2447	6455	3.0.11; 823	6456; 6448
8	1,2394	6510	814	6510
10	1,1973	6976	609	6979
$\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$				
19	4,2356	557,4	004	549,3
26	3,7548	709,3	220	709,1
29	3,6133	765,9	300	779,8
24	3,3611	885,2	204; 310	895,8; 886,4
62	3,0088	1105	303	1089
17	2,7378	1334	106; 304	1323; 1329
100	2,6571	1416	400	1418
47	2,6015	1478	401	1507
16	2,5747	1509	411	1507
5	2,4589	1654	412	1644
14	2,1336	2197	008	2197
4	2,0268	2434	512	2442
4	1,9855	2537	208	2544
20	1,8862	2811	440	2836

17	1,8699	2860	109	2867
21	1,6783	3550	309	3560
4	1,6480	3682	622	3683
7	1,6114	3851	623	3855
22	1,5698	4058	605	4049
9	1,5409	4212	3.0.10	4213
24	1,5139	4367	701	4378
7	1,4976	4459	711	4466
9	1,4177	4975	714	4981
8	1,3277	5673	800	5673
5	1,3014	5904	812	5899
7	1,2394	6510	2.2.10	6511
10	1,1973	6976	6.2.10	6979
8	1,1958	6993	816	6998
1	2	3	4	5
YbSrCr ₂ O _{5,5}				
42	3,7671	704,7	220	707,2
12	3,4512	839,6	301; 222	830,7
34	3,3801	875,3	310	884,8
11	3,2665	937,2	105	947,4
30	3,0057	1107	303	1106
5	2,8254	1253	224	1257
25	2,7531	1320	106	1325
100	2,6571	1416	400	1416
7	2,5473	1541	402; 411	1553; 1539
15	2,2176	2044	207	2038
22	2,1396	2197	008	2199
16	2,0838	2303	510	2300
7	2,0633	2349	502	2349
8	1,9917	2521	503	1521
26	1,8890	2832	440	2831
22	1,8710	2857	514	2850
33	1,6838	3527	1.0.10	3525
6	1,6519	3665	319	3668
6	1,6133	3842	623	3848
11	1,5698	4058	446	4068
10	1,5476	4175	544	4177
28	1,5117	4376	701	4370
16	1,4216	4948	0.0.12; 3.0.11	4948
6	1,3919	5162	731	5166
8	1,3534	5459	645	5460
11	1,3208	5663	800	5664
6	1,2994	5923	2.4.11	5927
5	1,2482	6419	549	6411
10	1,2412	6491	831	6493
5	1,2050	6887	806	6899
8	1,1981	6966	3.2.13	6957
YbBaCr ₂ O _{5,5}				
61	3,7426	713,9	220	713,3
32	3,3514	890,3	310	891,6
6	3,0688	1062	115	1042
3	2,9162	1176	320	1159
3	2,8335	1246	006	1244
20	2,7404	1332	106	1333
100	2,6488	1425	400	1427

4	2,4609	1661	305; 412	1666; 1653
3	2,3433	1821	413; 421	1827; 1818
8	2,2097	2048	207; 306	2050; 2047
15	2,1264	2212	008	2212
12	2,0769	2318	510	2318
3	2,0339	2417	227	2407
26	1,8807	2827	440	2853
16	1,8672	2868	514	2871
19	1,8279	2993	442	2991
26	1,6804	3541	1.0.10	3545
4	1,6480	3682	541	3690
4	1,6095	3860	614	3852
8	1,5691	4062	605	4074
1	2	3	4	5
7	1,5435	4197	544	4200
9	1,5212	4321	419; 633	4315; 4323
23	1,5070	4403	701; 339	4403; 4404
11	1,4203	4957	0.0.12; 642	4977; 4947
4	1,3511	5478	733; 651	5482; 5473
6	1,2412	6491	4.1.12; 5.1.11	6492; 6499
5	1,2035	6904	753	6908
5	1,2001	6943	806	6950
6	1,1840	7133	800	7133

На основании индицирования установлено, что в синтезированные хромиты кристаллизуются в тетрагональной сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$ – $a=10,62$; $c=14,625\text{Å}$; $V^\circ=1649,47\text{Å}^3$; $Z=16$; $V^\circ_{\text{эл.яч.}}=1649,47\text{Å}^3$; $\rho_{\text{рент.}}=6,27$; $\rho_{\text{пикн.}}=6,21\pm 0,09$ г/см³; $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$ – $a=10,62$; $c=17,07\text{Å}$; $V^\circ=1925,23\text{Å}^3$; $Z=16$; $V^\circ_{\text{эл.яч.}}=120,33\text{Å}^3$; $\rho_{\text{рент.}}=5,59$; $\rho_{\text{пикн.}}=5,54\pm 0,05$ г/см³; $\text{YbSrCr}_2\text{O}_{5,5}$ – $a=10,63$; $c=17,06\text{Å}$; $V^\circ=1927,73\text{Å}^3$; $Z=16$; $V^\circ_{\text{эл.яч.}}=120,48\text{Å}^3$; $\rho_{\text{рент.}}=6,24$; $\rho_{\text{пикн.}}=6,19\pm 0,05$ г/см³; $\text{YbBaCr}_2\text{O}_{5,5}$ – $a=10,59$; $c=17,01\text{Å}$; $V^\circ=1907,64\text{Å}^3$; $Z=16$; $V^\circ_{\text{эл.яч.}}=119,23\text{Å}^3$; $\rho_{\text{рент.}}=6,99$; $\rho_{\text{пикн.}}=6,94\pm 0,04$ г/см³.

Корректность результатов индицирования подтверждается хорошим согласием опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновских и пикнометрических плотностей, а также опытных и расчетных значений $V^\circ_{\text{эл.яч.}}$ хромитов.

Полученные результаты работы будут использованы в дальнейшем для изучения термодинамических и электрофизических свойств указанных хромитов.

Литература

1. Набока М.Н., Палатник Л.С., Шевченко В.Я. Структура и свойства тонких пленок на основе соединений редкоземельных металлов// Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1981.-Вып. 36, №6. – С.31-39.
2. Григорьева Н.В., Резникова С.Д., Спиридонов Э.Г. Электропроводность чистых и легированных хромитов р.з.э. при высоких температурах// Изв.АН СССР. Неорган. материалы. – 1980. – Т.16, №11 – С.2020-2024.
3. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. -М.: Изд-во МГУ, 1976.-256с.
4. Вест А. Химия твердого тела. Ч.1.-М.: Мир, 1988.-588с.
5. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959.-191с.

$\text{YbM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) ХРОМИТТЕРІН РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

**Б.К. Қасенов, Е.С. Мұстафин, А.Ж. Бектурганова, Ш.Б. Қасенова, Ж.И. Сағынтаева,
С.Ж. Дәуренбеков, А.Ж. Әбілдаева**

Қатты фазада Yb_2O_3 , Cr_2O_3 және MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 әрекеттестіру арқылы $\text{YbM}^{\text{II}}\text{MnFeO}_5$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) хромиттері синтезделді. Рентгенографиялық әдіс нәтижесі бойынша $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbSrCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbBaCr}_2\text{O}_{5,5}$ қосылыстары тетрагональды сингонияда кристалданады.

X-RAY DIFFRACTION OF CROMITE $\text{YbM}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_{5,5}$ (M^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)

B.K. Kasenoy, E.S. Mustafin, A.Zh. Becturganova, Sh.B. Kasenova, J.I. Sagintaeva, S.J. Davrenbekov, A. Zh. Abildaeva

Compounds of composition $\text{YbMeMnFeO}_{5,5}$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) are synthesized from Yb_2O_3 , Cr_2O_3 and MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 by solid phase method. X-ray powder diffraction showed that the compound $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbSrCr}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{YbBaCr}_2\text{O}_{5,5}$ crystallizes in the tetragonal crystal system.

УДК 541.16, 546.344, 541.183

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО
УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ БИОМОЛЕКУЛ**

**А.Р. Керимкулова¹, М.М. Колдасбекова¹, Амир Кенжехан¹, М.Р. Керимкулова²,
З.А. Мансуров¹, М.К. Гильманов²**

¹КазНУ им. аль-Фараби, факультет химии и химической технологии,

²Институт молекулярной биологии и биохимии им. М.А. Айтхожина,
Алматы, Казахстан

Разработана технология получения наноструктурированного углеродного сорбента. Оптимизированы условия карбонизации растительного материала и изучены основные структурные и физико-химические свойства сорбента. Изучены молекулярно-ситовые и адсорбционные характеристики сорбента.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основные направления использования углеродных сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки и разделения. Углеродные сорбенты, полученные из древесного угля широко применяются в пищевой промышленности и в качестве наполнителя противозага. Кроме древесного угля также применяются хотя и в не таких больших масштабах, костный уголь изготавливаемый при сжигании костей крупного рогатого скота, а также угольный и нефтяной кокс. В Европе и в странах Азии углеродные сорбенты получают из скорлупы плодов кокосовых пальм или из плодов лесного орешника [1]. Для Казахстана наиболее перспективным сырьем являются сельскохозяйственные отходы, скорлупа абрикосовых косточек, рисовая шелуха, пшеничные отруби и т.д. [2, 3].

Постоянно возрастает роль углеродных сорбентов в решении таких экологических проблем как очистка питьевой и сточной воды, отходящих газов предприятий, промышленности и энергетики.[4] Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Так, например, углеродные гемосорбенты применяются для очистки крови у больных, а энтеросорбенты принимают внутрь в целях очистки организма от токсинов и микробов [5].

Новые перспективные активированные угли на основе сельскохозяйственных отходов характеризуются значительным объемом адсорбционного пространства и высокими кинетическими характеристиками. До настоящего времени являются дискуссионными как вопросы целенаправленного синтеза карбонизованных сорбентов, так и их разработка для биотехнологических целей. По этому основной целью настоящей работы явилась оптимизация условий карбонизации растительного материала для получения сорбентов с хорошими сорбционными характеристиками [6,7]. А также разработка оптимальных методов применения полученного сорбента для очистки высокоактивных биостимуляторов для агропромышленного комплекса.

Так же мы впервые поставили цель изучить применимость созданного нами углеродного сорбента для использования в молекулярно ситовой хроматографии [8]. В 1956 году Поратом и Флодиным впервые были разработаны сорбенты для молекулярно-ситовой хроматографии и разработана теория и практика метода. Молекулярно-ситовыми свойствами обладают сорбенты имеющие пористые и ячеистые строения в крупницах сорбента. Поратом и Флодиным впервые для молекулярно-ситовой хроматографии были использованы крахмальные гели. Так как крахмал очень плохо стандартизируется и мало пригоден для работы. Поэтому Порат и Флодин предложили использовать их гидролизаты – крупные густые глюкополимеры называемые декстранами. Эти декстраны сшивали в ячеистую структуру с помощью эпихлоргидрина – поперечно сшивающего агента. Конечный продукт называется сэфодексом, которая выпускается фирмой «Фармация» в

Швеции. Они получили свое название от начальных слогов английских слов – Separation Pharmacia dextran, что означает «разделяющий декстран Фармации». Однако сэфодексы легко атакуются грибами и микроорганизмами. Кроме того, такие сорбенты слабо выдерживают гидростатическое давление [9].

До нашего исследования никто не пытался изучить применимость углеродных сорбентов в молекулярно-ситовой хроматографии. В основном почти все исследователи изучали адсорбционные характеристики. Поэтому мы впервые поставили цель изучить применимость созданного нами углеродного сорбента для использования в МСХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате большой разноплановой работы нами был оптимизирован метод получения наноструктурированного углеродного сорбента. Так были подобраны оптимальные условия: время и температура карбонизации.

В результате проведенных исследований показано влияние температуры на потерю массы АК при карбонизации (рисунке 1.), из которого видно, что при карбонизации образцов основная потеря массы происходит в интервале температур 200 - 500°C. При нагреве от 100 до 250°C выделяется наибольшее количество летучих продуктов.

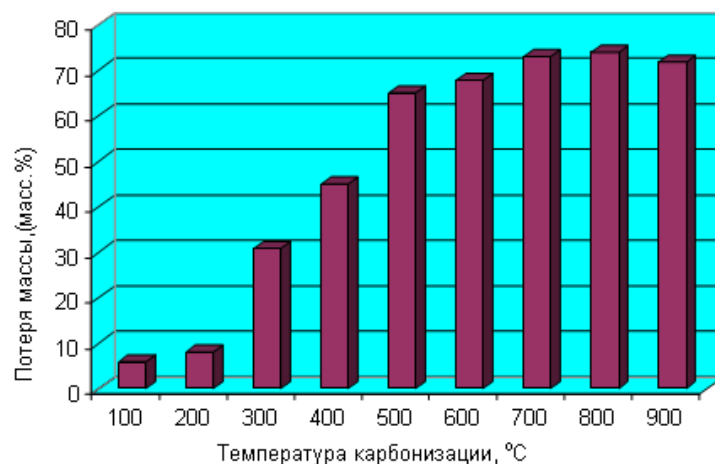


Рисунок 1. Диаграмма потери массы образцов от температуры

Методом тепловой десорбции была найдена удельная поверхность образцов, результаты исследования приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, удельная поверхность карбонизованных сорбентов увеличивается от 350 до 830 м²/г.

Таблица 1. Удельная поверхность, пористость и плотность карбонизованных образцов углеродного сорбента «Нанокарбосорб».

Температура карбонизации, °C	Плотность, г/см ³	Пористость, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
Исходные АК	1,74	0,21	240
500	1,43	0,95	350
550	0,92	0,98	560
600	0,86	1,28	770
650	0,61	1,39	780
700	0,58	1,85	810
800	0,50	2,10	830
850	0,55	1,90	800

Наибольшую удельную поверхность сорбента наблюдали при 800°C, однако выход продукта при этой температуре снижался почти в два раза по сравнению с 700°C. Выше 850°C происходит уменьшение величины удельной поверхности.

Таким образом, оптимальной температурой карбонизации является температура 800°C.

Проведенные нами исследования показали, что нами разработаны оптимальные условия получения карбонизованного углеродного сорбента. Далее нам предстояло изучить тонкую структуру полученного сорбента. С этой целью мы провели серию электронно-микроскопических исследований полученного сорбента. Выполненная серия исследований показала, что в сорбенте имеются такие наноструктурные элементы как углеродные микротрубочки. Это позволяет нам говорить, что нами создан углеродный сорбент, имеющий наноструктурные элементы.

В результате электронно-микроскопических исследований были получены следующие результаты. На рисунке 2а представлен снимок поверхности целой частицы абрикосовых косточек карбонизованных при температуре 800⁰С. Для анализа были взяты образцы, диспергированные до 1мм. Общий вид частицы представлен на рисунке 2б. Как видно из этого рисунка, частицы имеют пористую структуру. Затем было проведено углубленное электронно-микроскопическое исследование структуры материала, карбонизованного при температуре 800⁰ С, при больших увеличениях. При увеличении до 1100 раз можно увидеть, что на поверхности образца присутствуют крупные поры до 1500 нм и на границах крупных пор видны двойные пористые оболочки 2в. Интересно было изучить внутреннюю поверхность крупной поры 2г. Как видно на микроснимке, при более сильном увеличении на внутренней поверхности крупных пор присутствуют поры размером от 200 нм и менее.

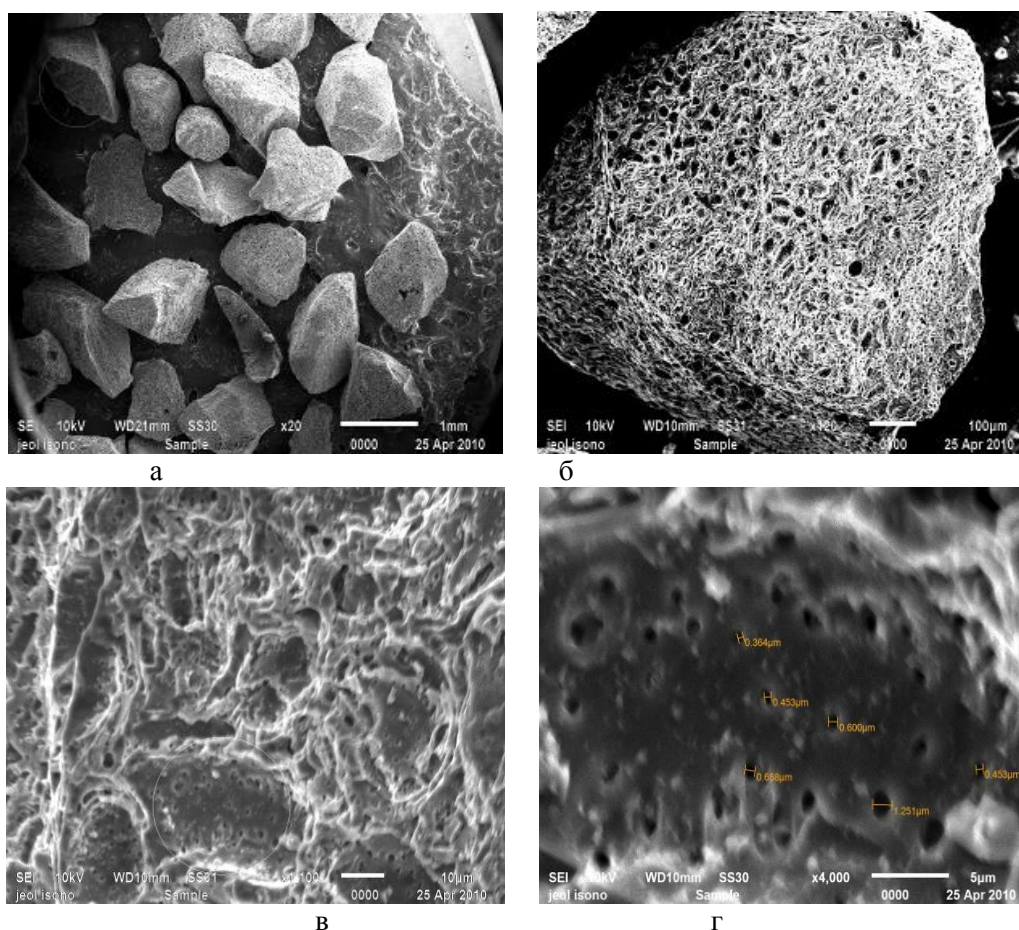


Рисунок 2 – Электронный микроснимок карбонизованного образца при температуре 800⁰С (масштаб а)1:20, б) 1:120, в) 1:1100 г) 1:4000)

Примененный в данном исследовании прибор позволил провести интересную работу по изучению элементного состава абрикосовых косточек до и после карбонизации. Исследования проводилось на современном энерго -дисперсионном спектрометре типа JED-2300 EDS фирмы «JEOL», Япония, который является дополнительным устройством к сканирующему электронному микроскопу типа JSM-6510 LA, этой же фирмы. Данные исследования представлены на рисунке 3.

Как видно из рисунков в результате карбонизации происходит существенное уменьшения количества кислорода и серы, которые улетучиваются в процессе карбонизации, что благотворно влияет на качество карбонизованного материала. При этом одновременно идет увеличение

процентного содержания металлов. Анализ позволил показать, что происходит увеличение содержания углерода в карбонизованных образцах по сравнению с исходными абрикосовыми косточками.

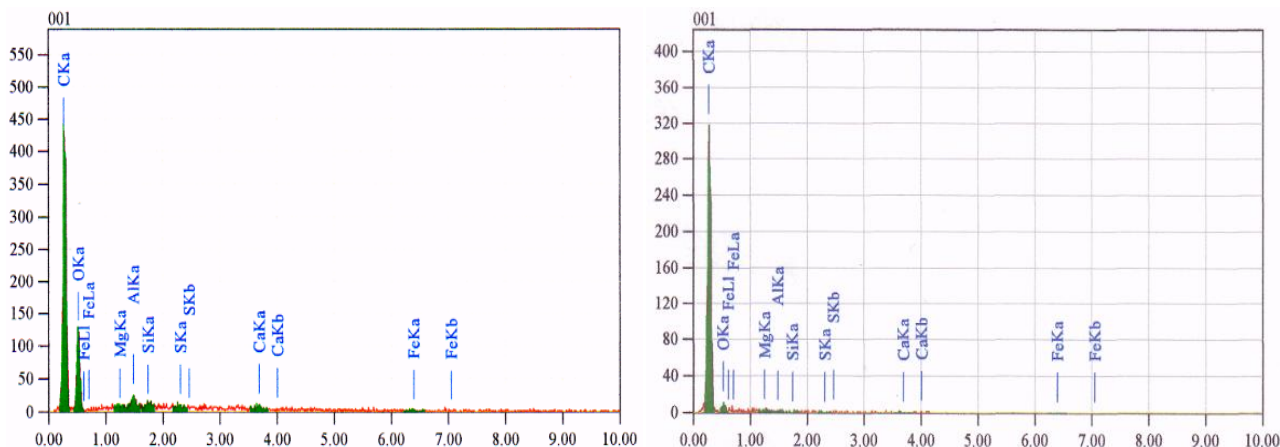


Рисунок 3 – Энерго-дисперсионные спектры абрикосовых косточек до и после карбонизации

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Молекулярно-ситовыми свойствами обладают сорбенты имеющие пористые и ячеистые строения в крупницах сорбента. Такими свойствами обладают декстранные и агарозные гели. Проведенные нами физико-химические исследования разработанного сорбента показало, что он имеет высокопористую структуру и множество ячеек и пустот, т.е. наш сорбент по этим характеристикам соответствует сорбенту используемому в МСХ. До нашего исследования никто не пытался изучить применимость углеродных сорбентов в молекулярно-ситовой хроматографии. В основном почти все исследователи изучали адсорбционные характеристики. Поэтому мы впервые поставили цель изучить применимость созданного нами углеродного сорбента для использования в МСХ. В качестве цветного метчика для контроля для МСХ мы взяли общепризнанные стандартные метчики:

- 1- голубой декстран фирмы «Фармация» с молекулярной массой 2млн. Да ;
- 2- Sunsetyellow (закатно желтый) с молекулярной массой 300 Да.

На рисунке 4 приведен график разделения этих двух молекулярно-ситовых метчиков. Как видно из графика применение нашего сорбента показывает высокое качество разделения метчиков.

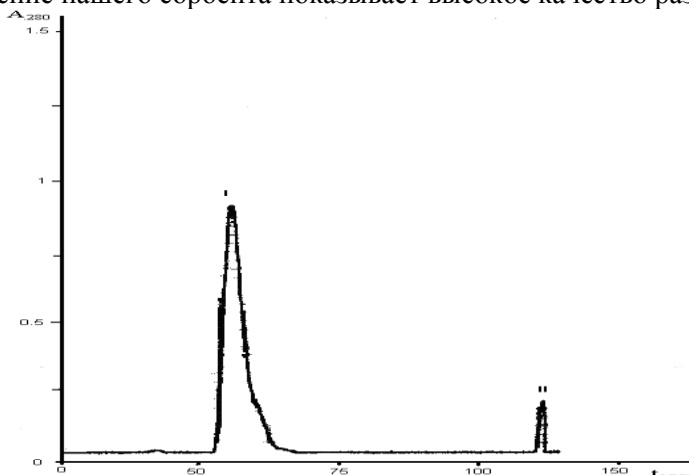


Рисунок 4. График разделения молекулярно-ситовых метчиков (1-голубой декстран, 2-пищевой краситель «Sunsetyellow»).

Как видно из этого рисунка, два цветных молекулярно-ситовых метчика хорошо разошлись на хроматограмме. Голубой декстран вышел с $V_0=100$ мл, а Sunsetyellow вышел с $V_i=350$ мл. Соотношение $V_0 / V_i = 3,5$. Тогда как для декстрановых гелей это цифра не превышает двух единиц. Все это говорит о превосходных молекулярно-ситовых характеристиках нашего сорбента.

Также к очевидным преимуществам нашего сорбента можно отнести следующее:

- «Нанокарбосорб» не атакуется никакими микроорганизмами и его можно использовать годами.

- В виду наличия в сорбенте прочных наноуглеродных структур сорбент прекрасно выдерживает гидростатическое давление. Поэтому он пригоден для препаративных, крупномасштабных разделений, что открывает перспективы применения в промышленной биотехнологии.

Литература

1. Mikhlovsky S.V. Emerging technologies in extracorporeal treatment: Focus on adsorption. *Perfusion-UK* 2003;16(2):47-54.
2. З.А. Мансуров, Наноуглеродные материалы, Вестник КазНУ, серия химическая, 2003; 2 (30): С29-31.
3. З.А. Мансуров. Синтез углеродных наноматериалов и их прикладные аспекты // Вестник КазНУ, серия химическая, 2008; 2 (50): С16-31.
4. Gleb Yashin, Yury Gogotsi, S.V. Mikhlovsky / Mesoporous carbide-derived carbon with porosity tuned for efficient adsorption of cytokines/ *Biomaterials* 27 (2006) 5755-5762.
5. К.Е. Макхорин, И.Я. Пышчай, *Chemistry and technology of water*, 18, 1 (1996) 74.
6. Р.М. Мансурова. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиции // Монография. Алматы, XXI век, 2001. 180 с.
7. Z.A. Mansurov, N.K. Zhylybaeva, P.S. Ualieva, R.M. Mansurova. Obtaining Procedure and Properties of the sorbents from Plant Raw Material // *Chemistry for Sustainable Development*, 10 (2002) 321-328 с.
8. Z.A. Mansurov, A.R. Kerimkylova, M.A. Biisenbaev, S.A. Ibragimova, Zh.M. Basygaraev, M.K. Gilmanov New Nanostructural Carbon-silica Sorbent for Bioregulators Purification // *International Conference on Carbon*, Nagano, Japan 13th – 18th July 2008, p 195
9. Gilmanov M.K., Kerimkylova A.R., Sabitov A.N., Ibragimova S.A. The phosphatidylinositol-protein nanocomplex as a new biosensor for ecological monitoring and clinical diagnostic // *Journal Biosensor and Bioelectronics*, 24(2009) 1490-1492.

БИОМОЛЕКУЛАЛАР ТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КӨМІРТЕКТИ СОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ.

**А.Р. Керимкулова¹, М.М. Колдасбекова¹, Әмір Кенжехан¹, М.Р. Керимкулова²,
З.А. Мансуров¹, М.К. Гильманов².**

Жаңа көміртектелген сорбент алудың технологиясы жасалынды. Табиғи материалды карбонизациялау жағдайлары оптимизацияланып, сорбенттің негізгі құрылымы және физико-химиялық қасиеттері зерттелінді. Нанокарбосорбтың молекулалық-торлық және адсорбциялық сипаттамалары анықталды.

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CARBON SORBENT CLEANING BIOMOLECULES

**A.R. Kerimkulova¹, M.M. Koldasbekova¹, Amir Kenzhehan¹, M.R. Kerimkulova²,
Z.A. Mansurov¹, M.K. Gilmanov².**

The technology of nanostructured carbon sorbent. Optimized the conditions of carbonization of plant material and studied the basic structural and physicochemical properties of the sorbent. Studied the molecular-sieve and adsorption characteristics of the sorbent.

УДК: 577.175.14

НАНОКӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТ КӨМЕГІМЕН АЛЫНҒАН БИОРЕТТЕГІШТІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН АНЫҚТАУ

А.Р. Керімқұлова, Ж.М. Басығараев, Е.Т. Абылайханов,
М.К. Гильманов, З.А. Мансуров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
М.А. Айтхожин атындағы молекулалық биология және биохимия институты
Алматы, Қазақстан, almusha_84@mail.ru

Адамзаттың табиғатқа зияндылығы көбейгені бәрімізге мәлім. Қазақстандағы ерекше айтып кететін жай - табиғаты өте көркем, әсем өңірлердің экологиясын сақтаудың маңызы зор. Осыған орай сирек кездесетін және жойылуда жақын өсімдіктерді сақтау және көбейту әдістерін меңгеру, әрі осы медиатордың өсімдік морфогенезіне әсерін қарастыру үшін жаңа инновациялық биотехнологияларды дамытудамыз.

Осы уақытқа дейін өсімдіктерді сақтау мен көбейту үшін биореттегіштер әсіресе ауксин және олардың туындылары кең қолданған. Бірақ ауксиннің көптеген кемшіліктері бар. Мысалы, күре бас тамыры бар өсімдіктерді көбейту үшін ауксин және оның жақын туындылары тіпті де жарамайды. Сонымен қатар ауксин өсімдіктердің жапырақтарының және сабақтарының өсуін тежейді. Сондықтан жаңа биореттегіштерді сыннан өткізу керек. Осы себептен ауксиннің орнына өте күшті биореттегішті іздеу жұмысын атқардық.

Алынған нәтижелерді талдау

Өсімдіктердің дамуына апаратын фитогормондардың ішіндегі ең күштісі және ең маңыздысы – цитокинин. Себебі ол өсімдіктердің өмір торшаларының бөлінуіне апаратын жалғыз ғана гормон. Осы қасиетін цитокининнің аты айтып тұр, цитос – өмір торшасы, ал кинин – бөлу деген сөз [1-4]. Біз цитокинин жұмысын атқаратын цитокининнің орнын басатын жаңа гормон – цитокинин медиаторын алғашқы рет таптық. Цитокининмен салыстырғанда цитокинин медиаторы цитокинин жұмысын 100 есе аз мөлшерде әлдеқайда жылдам атқара алады. Цитокинин әсерінің ерекшелігі апикальды доминантты тежейтін қасиеті бар екені белгілі. Егер біз өсімдік сабақтарының ең жоғары бүршігін алып тастасақ, тек қана цитокинин әсерінен жаңа сабақтар мен жапырақтардың өсетінін байқаймыз. Басқаша айтқанда осы жағдайда цитокининнің морфогенезге әсері анық байқалады. Осыған орай біздің медиатордың осындай әсері бар ма екендігін анықтау керектігі сөзсіз. Зерттеу үшін әр үйде өсетін әбден дамыған «*Impatiens balsamina*» өсімдігін алдық. Жақсы дамыған сабақтарының ұшындағы бүршігін кесіп тастадық және 0.1 мкг медиаторы бар ерітіндіден сабақтарды ылғалдандырылған паралонмен сүрттік. Осы әсерден жарты ай ішінде жақсы дамыған сабақтар мен жапырақтардың пайда болғанын көреміз. Ал цитокинин бензиламинопурин (6-БАП) әсерімен 23 мкг/мл бар ерітіндімен сол операцияны жасағанымызда жарты ай ішінде әрең дамыған бүршіктерді көреміз. Нәтижесін 1-суреттен көруге болады.



1-сурет. «*Impatiens balsamina*» өсімдігі сабағының апикальды доминантылығына 6 - БАП пен цитокинин медиаторының әсері.

(1 - бақылау, сабақтың жоғарғы бүршігі кесілген. 2 - тәжірибе, жоғары бүршігі кесілген сабақты күнделікті 6 - БАП (23 мкг/мл) өңделген. 3 - жоғарғы бүршігі кесілген сабақты 0.1 мкг медиатормен өңделген)

Осы жүргізілген тәжірибеден келесі қорытындыға келуге болады. Медиатор цитокининге карағанда 100 есе мөлшерде 2-3 есе морфогенезге әкелетіндігі анық. Сол себептен цитокинин медиаторы ең алдымен медиатордың пайда болуына әкеледі, одан ары қарай медиатор өз әсерін жасайды.

Қорыта айтқанда өсімдіктердегі морфогенез әсерін цитокинин емес медиатор атқара алады. Цитокинин медиаторы өте активті болғандықтан экологияда қолдану жолдарын іздестірдік.

Ең алдымен, біздің жұмысымыз сирек кездесетін және жойылуға жақын өсімдіктерді вегетативті жолмен көбейтуге цитокинин медиаторы арқылы жаңа технологияны табуға арналған. Цитокинин медиаторының ерекше қасиеті қандай да бір кесілген қалемшелерді тамырландыра алады. Біздің жұмыстың нәтижесі бойынша цитокинин медиаторы кесілген қалемшелердің күре, бас және қосымша тамырларды өсіруге апарды. Ал осы уақытқа дейін кең қолданылатын ауксин тек қана қосымша тамырларды өсіре алады. Егер еске алсақ тұзды, шөл далада өсетін көп жылдық өсімдіктердің көбісі күре, бас тамыры бар өсімдіктер. Сол себептен осы өсімдіктерді вегетативті түрде көбейтуге тек қана цитокинин медиаторын қолдану керек.

Цитокинин медиаторының ерекше қасиеті қандай да бір кесілген қалемшелерді тамырландыра алады. Біздің жұмыстың нәтижесі бойынша цитокинин медиаторы кесілген қалемшелердің күре, бас және қосымша тамырларды өсіруге апарды. Ал осы уақытқа дейін кең қолданылатын ауксин тек қана қосымша тамырларды өсіре алады. Егер еске алсақ тұзды, шөл далада өсетін көп жылдық өсімдіктердің көбісі күре, бас тамыры бар өсімдіктер. Сол себептен осы өсімдіктерді вегетативті түрде көбейтуге тек қана цитокинин медиаторын қолдану керек.

Біздің тәжірибеміздің бойынша цитокинин медиаторының вегетативті көбейтуге пайдасы дәлелденді. Мысалы, шөл және тұзды жерлерде өсетін жиде, жыңғыл, шеңгел, сары акация өсімдіктерден біз кесілген қалемшелерін алып, соларды цитокинин медиаторы арқылы тамырландырдық және олардың өскіндерінен жақсы дамыған көшеттерді алдық. Оның нәтижесі 2-суретте көрсетілген.

Вегетативті жолмен көбейту дәнді жолмен көбейтуге қарағанда оның әлдеқайда көп тиімділігі бар екендігі сөзсіз. Мысалы: тұқыммен көбейетін жолмен салыстырғанда жаңа биореттегішті қолдану арқылы көп жылдық өсімдіктер интродукциясын және олардың ұрықты беруін екі-үш жылға қысқартуға болады және керекті экологиялық жағдайға әбден бейімделген көпжылдық өсімдіктерден осы табиғатқа лайықты өсімдіктерден көп-көп көшеттерді алуға болады. Цитокиин медиаторының ерекше өте пайдалы қасиеті - ол дәнді дақылдардың ұрықтардың дамуын жеделдетеді және олардың тұзға, ыстыққа және суыққа төзімділігін арттырады. Цитокинин медиаторының тағы бір ерекше қасиеті ол әлсіз және шамалы өсетін ұрықтарды шығынын күрт азайтады. Осы себептен Жетісу өңірінде өсетін, сирек кездесетін және жойылуға жақын өсімдіктерді сақтау және көбейту үшін цитокинин медиаторының болашағы өте зор [4, 5].



I вар. II вар. III вар.

2-сурет. Жиде қалемшесіне цитокинин медиаторының әсері (I бақылау, II цитокинин медиаторы қосылған, III цитокинин)

Біздің жұмыстың нәтижесі бойынша ауылшаруашылыққа цитокинин медиаторын қолдануға пайдалану керектігі дәлелденді. Біздің тәжірибе арқылы бидай, арпа дәндерін 2% NaCl өсіргенімізде олар өнбейді. Егер біз осы құрғақ дәнді дақылдарды 4-5 сағатқа цитокинин медиаторы ерітіндісіне малсақ сонда сол дәнді дақылдар сол тұзда жап-жақсы өсе береді. Цитокинин медиаторының әсерін 3,4-суреттерден көруге болады.



3-сурет. 2% NaCl ерітіндісінде



4-сурет. 2% NaCl және цитокинин медиаторы ерітіндісінде

Осы нәтиже бойынша цитокинин медиаторын қолдану арқылы дәнді дақылдарды тұзды жерлерге өсіруге болады. Біз күздік бидайдың қыстық суықтыққа төзімділігін арттыру үшін цитокинин медиаторын қолдандық. Тәжірибе нәтижесі бойынша цитокинин медиаторының әсері арқылы күзде жақсы тамырланды және сабақтары жақсы өскен және осы өсімдіктер қыстан жақсы өтіп, көктемде жылдам өсуін бастады. Жалпы айтқанда цитокинин медиаторы әсерінен күздік бидай цитокинин медиаторы әсер етпеген күздік бидаймен салыстырғанда жарты ай бұрын пісіп және оның өнімділігі бірінші жылы 15%-ке екінші жылы 33%-ке өсті. Осы нәтижелер бойынша Қазақстанның өте сұрапты ауа райын еске алсақ цитокинин медиаторын ауылдарда дәнді дақылдарды өсіруге цитокинин медиаторын қолданудың болашағы өте зор.

Әдебиеттер

1. Кулаева О.Н. Цитокинины, их структура и функции. М: Наука, 1973, с. 10-11
2. Гильманов М.К., Ибрагимова С.А., Николенко Н.Г. Методы изучения сигнальной трансдукции в прорастающем пшеницы. В сборнике ИМББ «методы молекулярной биологии, биохимии, иммунохимии и биотехнологии» 1999 Алматы, стр 107-112
3. Gilmanov M.K., Dilbarkanova R., Darkanbaev T.B. The latent form of glutamatedehydrogenase located in spherosomatic structures of a wheat seeds. // Reports of SA -1982. - Ed 3, V264. - P.737-739.
4. Z.A. Mansurov, M.K. Gilmanov // Nanostructural Carbon Sorbents for Different Functional Application/ in the book Sorbents: Properties, Materials and Applications, 2009 “Nova Science Publishers, Inc (New York). Editor: Thomas P. Willis. Chapter 7. pp 217-284.
5. Haberer G., Kieber J.J. Update on Cytokinins. // Cytokinins. New Insights into a Classic Phytohormone - 2002. - 56 – P.1-10.
6. Gilmanov M.K., Sultanbaev B.E. Induction of NADP specific glutamatedehydrogenase from wheat seeds by phytohormones. // RSA USSR -1989. - 305 – P.1000-1003.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИОРЕГУЛЯТОРА ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ НАНОУГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

**А.Р. Керимкулова, Ж.М. Басыгараев, Е.Т. Абылайханов,
М.К. Гильманов, З.А. Мансуров**

Было обнаружено, что под действием цитокинина образуется новый биорегулятор. Данный биорегулятор оказывал свое действие при 100 раз меньших концентрациях, чем другие биорегуляторы. На основе биорегулятора можно предложить новый вегетативный метод размножения для экологических целей.

DETERMINATION OF BIOLOGICALLY ACTIVE BIOREGULATOR OBTAINED THROUGH NANOCARBON SORBENTS

A.R. Kerimkulova, J.M. Basygaraev, E.T. Abylayhanov, M.K. Gilmanov, Z.A. Mansurov

It was obtained that treating by cytokinine produces the bioregulator. Purified bioregulator has ability to act at the concentrations 100 times less than other phytohormones. The new vegetative method on basis of new bioregulator was suggested for ecological aims.

УДК 616.31

ФИТОПЛЕНКА НА ОСНОВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТЕНИЙ И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Е.Г. Ким, Ж.К. Ескельдинова, С.Б. Рахмадиева

**Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Республика Казахстан
E-mail: kim_zhenya_89@mail.ru**

В настоящее время все большее внимание фармацевтической науки, в том числе и фармацевтической технологии, уделяется созданию новых лекарственных форм (ЛФ) с улучшенными биофармацевтическими характеристиками. В этой связи большой интерес представляют ЛФ с пролонгированным и замедленным высвобождением, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными ЛФ. Для изготовления ЛФ с контролируемым высвобождением часто используются

вспомогательные вещества полимерной природы. При использовании природных полимеров, благодаря их собственной физиологической активности, может быть реализован синергический эффект – усиление активности лекарственной основы. Развитие химии полимеров за последние десятилетия привело к тому, что высокомолекулярные соединения с успехом используются в медицине как конструкционные материалы: искусственные органы и ткани, покрытия [1].

В настоящее время отечественная фармацевтическая промышленность выпускает в ограниченном ассортименте препараты пролонгированного и направленного действия.

Реализация этих требований достигается использованием перспективных, принципиально новых лекарственных форм – лекарственных фитопленок. Лекарственные плёнки – особая лекарственная форма, которые представляют собой тонкие пластинки овальной формы длиной до 9 мм, изготавливаемые из растворимого полимера, содержащего дозированное количество лекарственного средства. В отличие от других лекарственных форм лекарственные плёнки позволяют пролонгировать (продлить) действие лекарственных средств, более точно дозировать их количество, уменьшать расход и токсическое действие лекарственного препарата [2].

В данной работе приводятся сведения о получении фитопленки на основе биологически активных веществ молочая джунгарского (*Euphorbia soongarica*) и пленкообразующих полимеров: желатина, поливинилового спирта (ПВС).

Экспериментальная часть

Для приготовления пленки на основе желатина и ПВС пленкообразователи желатин и ПВС взвешивали на аналитических весах в количестве 3 г и заливали холодной дистиллированной водой, в количестве 0,5 частей от требуемого, оставляли для набухания на 40 минут. С истечением времени раствор подогревали на водяной бане и добавляли остальную воду, смесь тщательно перемешивали до получения однородного раствора. Далее смесь фильтровали через стеклянный фильтр и в полученный раствор вводили пластификатор – глицерин и лекарственное вещество. Полученный раствор размешивали до гомогенного состояния и разливали на стеклянные подложки, предварительно обезжиренные этиловым спиртом [3].

Исследование кинетики высвобождения лекарственного вещества из фитопленок проводили методом УФ-спектроскопии. Для этого точную навеску 1 г. опускали в физиологическую жидкость и определяли оптическую плотность пробы. Определяли оптическую плотность лекарственного вещества при определенной для лекарственного вещества длине волны. По оптической плотности из калибровочного графика определяли концентрацию лекарственного вещества. Опыты проведены при температуре 37⁰ С

Влагопоглощение фитопленки изучали по скорости их набухания и растворения. Для этого использовали видоизмененную методику ГОСТ 20869-75 [4], сущность которой заключается в определении количества воды, поглощенной испытуемым образцом, путем взвешивания на аналитических весах после его пребывания на поверхности воды в течение заданного промежутка времени при комнатной температуре и нормальном давлении.

Для определения влагопоглощения каждый диск фитопленки помещали на гидрофобную капроновую сетку и определяли исходную массу на аналитических весах, затем сетку с фитопленкой опускали в химический стакан вместимостью 50 мл на поверхность воды очищенной. Через 10, 20, 30, 40, 60 минут после начала опыта сетку с фитопленкой взвешивали. Массу воды поглощенной и удержанной фитопленкой определяли по разности масс сетки с пленкой до начала опыта, и после экспозиции. При этом вычитали среднее значение из нескольких определений массы воды, удержанной сеткой без фитопленки за тот же промежуток времени, что и в эксперименте с пленкой.

Результаты и их обсуждения

В настоящей работе получены пленки БАВ *Euphorbia soongarica* на основе желатина и ПВС.

Самым оптимальным является метод, при котором состав компонентов варьируется в пределах:

Таблица 2 - Состав компонентов для получения фитопленки

Компонент	Состав %
Биологически активное вещество	3

Пластификатор	16
Пленкообразователь	16
Вода	65

При соблюдении этих соотношений фитопленки на основе желатина получились однородными, эластичными, без разрывов, слегка влажные на ощупь, светло коричневого цвета, фитопленки на основе поливинилового спирта получились также однородными, без разрывов, но немного тоньше, чем на основе желатина.

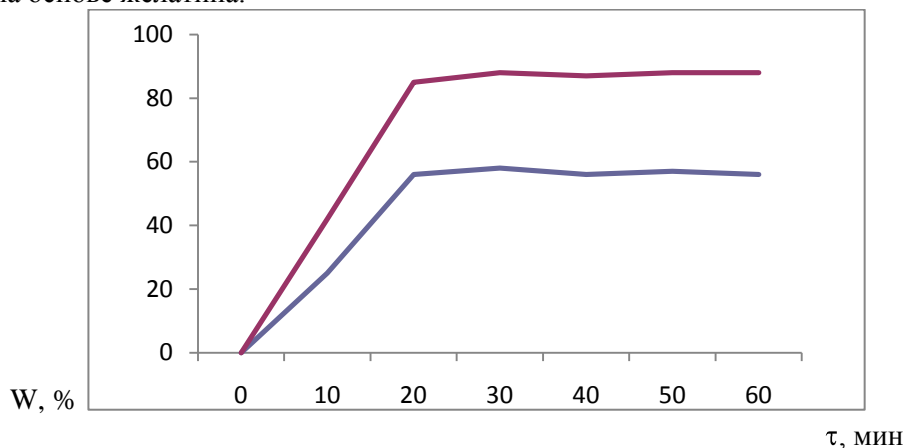


Рисунок 1 - Кинетика высвобождения лекарственного вещества из пленок на основе: 1 желатина - 2 –ПВС.

Полученные фитопленки были исследованы на высвобождение лекарственного вещества. На рисунке 1 приведена кинетика высвобождения лекарственного вещества из пленок на основе желатина и поливинилового спирта. Как видно из рисунка, для поливинилового спирта высвобождение лекарственного вещества резко возрастает в течение 20 минут и составляет 88 %, а затем повышается незначительно. После одного часа остается неизменной, вероятно вследствие того, что основная часть лекарственного вещества высвобождается сразу же после введения пленки в раствор. Высвобождение происходит за счет набухания полимера, в процессе которого увеличивается объем, повышается диффузия молекул лекарственного вещества, что облегчает их высвобождение из фазы полимера

Высвобождения лекарственного вещества из пленок на основе желатина происходит менее выражено, чем из пленок на основе ПВС и составляет 60 %. Это происходит вследствие того, что ПВС имеет в своей структуре гидрофильные группы, имеющие большое сродство к воде.

Фитопленки представляют собой гидрофильные системы, которые при контакте с жидкостью поглощают ее в определенном количестве. Вследствие этого происходит растворение лекарственного вещества, от которого зависит диффузионный перенос [4].

Результаты исследования степени влагопоглощения пленок на основе желатина приведены на рисунке 2. Как видно из рисунка, влагопоглощение пленок на основе желатина без БАВ:

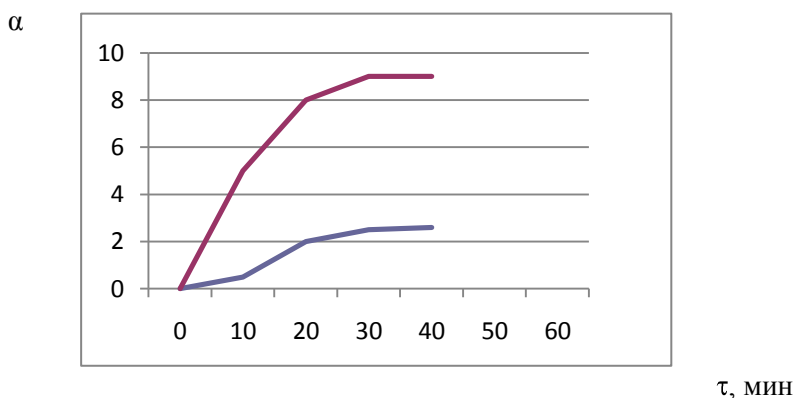


Рисунок 2 - Степень влагопоглощения полученных пленок на основе желатина 1- без БАВ, 2 – с БАВ.

увеличивается в течение 40 минут, после чего пленка разлагается. Влагопоглощение пленки на основе желатина с БАВ увеличивается еще в большей степени (в два раза больше чем без БАВ).

Влагопоглощение пленок на основе поливинилового спирта в присутствии и в отсутствие молочной не наблюдалось, поскольку пленки после контакта с водой растворялись в течение трех минут.

Выводы

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Отработаны методики получения фитопленок на основе пленкообразователей – желатина, поливинилового спирта с использованием биологически активных веществ *Euphorbia soongaric*;
2. Определено высвобождение лекарственного вещества из нанопленок. Наилучшей высвобождающей способностью обладают фитопленки на основе поливинилового спирта.
3. Определено влагопоглощение полученной фитопленки.

Литература

1. Хаппе В. Офтальмология. Справочник практикующего врача. – М.: МедПресс, 2005. – 352 с.
2. Григорьева О.Н. Практикум по технологии лекарственных форм. – М.: Академия, 2007. – 432 с.
3. Мизина П.Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование создания аппликационных лекарственных форм на основе растительных фенилпропаноидов. //Фармация, 2003. - № 3. – С.36-37.
4. Быков В.А., Куркин В.А., Авдеева О.И., Мизина П.Г. вспомогательных веществ на влагопоглощение и адгезию фитопленок.// Фармация, 2000. - № 2. – С.12-14.

PHITOFILM BASED ON BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES OF PLANTS AND FILM-FORMING POLYMER

Ye. Kim, Zh.K. Yeskeldinova, S.B.Rakhmadieva

Article is devoted to getting phitofilm based on biologically active substances with the polymers.

БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАР МЕН ҮЛДІРТҮЗЕТІН ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ФИТОҮЛДІР

Е.Г. Ким, Ж.К. Ескелдінова, С.Б. Рахмадиева

Мақала биологиялық белсенді заттар мен полимерлер негізінде фитоүлдірлер алуға арналған.

ӘӨЖ 541.13

ХИМИЯНЫҢ ӘР САЛАСЫНАН ТЕРМИНОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ТҮСІНДІРМЕ СӨЗДІКТЕРДІҢ ҚАЖЕТТІЛІГІ

Ә. Қоқанбаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Мақалада ҚР ЖОО-ның қазақ бөлімдеріндегі студенттерді оқулықтар және оқу құралдарымен қамтамасыз етудегі терминологиялық және түсіндерме сөздіктердің ролі қарастырылған.

Қазіргі кезде еліміздегі ЖОО даярланатын мамандардың басым көпшілігі (75-80%) қазақ бөлімінде оқиды. Бұл көрсеткішке еліміз егемендігін алғаннан кейін 15-20 шақты жылдар өтті. Алғашқы он жылда қазақ және орыс бөліміндерінде оқитын студенттер саны шамамен бірдей болды. Ал Кеңес Одағы кезінде қазақ бөліміндегі студенттер 25-30%-дан аспайтын еді. Төменгі кестеде химия факультеті бакалавриатының студенттер саны, мамандықтары және оқитын бөлімдері (орысша және қазақша) бойынша көрсетілген.

1-кесте Химия факультетінің бакалавриатындағы студенттердің мамандықтар және тілдер (бөлім) бойынша бөлінуі (2008-2009 оқу жылы)

Мамандығы	Курс	к/б	о/б	Барлығы
1	2	3	4	5
Химия	1	22	8	30
	2	22	4	26
	3	24	6	30
	4	23	9	32
Барлығы		92 (77.3%)	27 (22.7%)	119 (100%)
Химия ББ	1	22	8	30
	2	31	7	38
	3	42	9	51
	4	27	5	32
Барлығы		122 (80.8%)	29 (19.2%)	151 (100%)
ОЗХТ	1	86	30	116
	2	73	35	108
	3	52	28	60
	4	39	18	57
Барлығы		250 (69.3%)	112 (30.7%)	361 (100%)
БЗХТ	1	41	11	52
	2	43	7	50
	3	31	16	47
	4	29	12	41
Барлығы		144 (75.8%)	46 (24.2%)	190 (100%)
ӨТҚ	1	17	3	20
	2	9	2	11
	3	9	-	9
	4	4	2	6
Барлығы		39 (84.8%)	7 (15.2%)	46 (100%)
Факультет бойынша барлық жиынтығы		647 (74.6%)	220 (25.4%)	867 (100%)

Кестеден қазақ бөлімінде мамандықтарға байланысты оның студенттер саны 70%-дан (ОЗХТ) 85%-ға (ӨТҚ) дейін құрайтынын (орташа 75%) байқауға болады. Осындай үрдістер университет, тіпті республикадағы ЖОО бойынша да байқалатыны даусыз.

Еліміздің соңғы (2009 жылғы) санағының мәліметтері бойынша республика тұрғындарының 67%-ы қазақтар. Оның үстіне шет елдердегі қазақ диаспораларының негізгі отаны Қазақстан Республикасы болғандықтан жылдан-жылға оралмандардың саны өсіп, шет елдердегі қазақтардың еліміздегі ЖОО-ға түсуі де артып келеді. Ендеше жоғары мектеп үдерістерін жетілдіруде ЖОО алдындағы басты мақсат - осы қазақ бөлімінде оқитын студенттерді ана тіліміздегі оқулықтармен, оқу құралдармен қамтамасыз ету. Бұл проблема бірнеше мәселелердің басын қамтиды. Соның ішінде жеке пәндер бойынша сөздіктердің атқаратын рөліне тоқталмақшымыз. Мысалы, химияның көптеген арнайы курстарын қарастырмағанның өзінде жалпы, бейорганикалық, органикалық, аналитикалық, физикалық, коллоидтық, химиялық технология, жоғарғы молекулалық қосылыстар, химиялық физика сияқты бірнеше жалпы курстары бар. Осылардың бәрі бүгінгі таңда ана тілімізде жазылған оқулықтармен толық қамтамасыз етілді деп айта алмаймыз. Алайда, орыс тілінде бұрын шыққан, қазіргі кезде шығып жатқан көптеген оқулықтарды қазақ топтарындағы студенттер пайдалану үшін орысша-қазақша терминологиялық және түсіндірме сөздіктер қажет-ақ. Осыны ескеріп біз кафедрада жалпы пәндер бойынша «Коллоидтық химия терминдерінің орысша-қазақша және қазақша-орысша сөздіктері» (1992 ж.), «Коллоидтық химия терминдерінің орысша-қазақша түсіндірме сөздігі» (2001ж.), «Мұнай химиясы терминдері мен сөз тіркестерінің орысша-қазақша және қазақша-орысша сөздіктері» (2007 ж.), «Катализ, химиялық технология терминдері мен сөз тіркестерінің орысша-қазақша және қазақша-орысша сөздіктерін» (2011 ж.) баспадан шығардық. Әрине бұл сөздіктерді орыс тілін білетін студенттер ғана пайдалана алады. Алайда, соңғы кездерде еліміздің ЖОО-ға түсетін оралман қандастарымыздың орыс тілін нашар білетінін ескерсек, сөздіктердің тек орысша-

қазақша болып қалмай, басқа тілдерде де болуының қажеттілігі туады. Осындай сөздіктер жасауда сол шет елдерден (Қытай, Моңғолия және т.б.) келетін оралман студенттеріміздің үздік оқитындарын пайдаланғанымыз жөн.

Жоғарыда жазылған сөздіктерді тек студенттер ғана пайдаланып қоймайды, оларды оқытушылар да оқу құралдар мен оқулықтар жазу үшін пайдалатыны белгілі. Оған дәлел осы пәндерден соңғы кездерде шыққан «Сорбциялық құбылыстар» (2001 ж.), «Коллоидтық жүйелердің жалпы қасиеттері» (2002 ж.), «Коллоидтық жүйенің тұрақтылығы мен құрылым түзуі» (2007 ж.), «Косметикалық және жуғыш заттардың алынуы мен сарапталуы» (2005 ж.), «Беттік активтік заттар және табиғи дифильді құрылымдары» (2007 ж.), «Биополимерлік жүйелердің құрылымдануы» (2007 ж.), «Коллоидтық химия негіздері» (2008 ж.) сияқты оқу құралдары мен ҚР Білім және ғылым министрлігі бекітіп, баспадан 2011 жылы шыққан «Физикалық және коллоидтық химия» және «Химиялық технология негіздері» атты оқулықтар, олардың қатарында СӨЖ-де пайдаланылатын «Коллоидтық химияның демонстрациялық тәжірибелері» (2002 ж.), «Коллоидтық химияның есептері мен жаттығулары» (2006 ж.) және т.б. бар. Ана тілімізде коллоидтық химиядан оқулықтар шыққанша көрсетілген оқу құралдары әзірше студенттердің кәдесіне жарап жатыр.

Бакалавриаттың жоғары курстары мен магистратурада оқылатын арнайы курстар бойынша әзірге оқулықтар жоқ. Ендеше арнайы курстардан оқулықтар жазбас бұрын ол пәндердің қазақша терминдерін қалыптастырумыз керек. Ол үшін алдымен сол пәндер бойынша терминологиялық және түсіндірме сөздіктердің жасалғаны абзал. Олардың да келешекте жоғарыда көрсетілгендей жеміс беретіні даусыз.

Химияның қай саласынан болсын сөздіктер жазғанда олардың негізіне 2000 ж. ҚР Президенті Н.Ә. Назарбаевтің Жарлығымен бекітілген «Тілдерді қолдану және дамытудың мемлекеттің бағдарламасына» сәйкес шығарылған терминологиялық сөздіктер сериясының (барлығы 31 том) химия бойынша жазылған орысша–қазақша, қазақша–орысша терминологиялық сөздік (13-том) жататыны даусыз [1].

Бұл сөздіктің ерекшелігінің бірі – орыс тілінен еніп, тіпті қалыптасып кеткен көптеген терминдердің қазақшалануы. Мысалы: ескі сөздіктерде активность–активтілік, пассивность–пассивтілік, система–система, анализ–анализ, комплекс–комплекс және т.б. енгізілсе, олар жаңа сөздікте белсенділік, енжарлық, жүйе, талдау, кешен және т.б. болып қазақша баламаларын тапты. Екінші ерекшелігі – көптеген орысша аталып келген химиялық аспаптар, құрал–жабдықтар, ыдыстардың қазақша аталынуы. Мысалы: бюретка–өлшеуір, пипетка–тамшуыр, штатив–тұрғы, колба–құты, пробирка–сынауық, воронка–құйғы, фильтр–сүзгі, горелка–жандырғы сияқты т.б. көптеген атаулар.

Коллоидтық химия терминдерінің ішінде де біраздарының қазақша баламалары қалыптасты. Мысалы: мембрана - жарғақ, гель - сірне, золь - кірне, коагуляция - ұю, всаливание - ерімталдану, высаливание - ерімталданбау және т.б.

Жаңа сөздіктің өзі 1969 жылы Б.А. Бірімжанов, С.Т. Омаровтың жазған «Химия терминдерінің орысша–қазақша сөздігі» [2] негізге алынып, кеңейтіліп, толықтырылып, өмірдің жаңа талаптарына сай етіп жасалған болатын. Бұл жерде біз «сегіз қырлы бір сырлы» ұстазымыз – Б. А. Бірімжановтың көрегендігін және терминалогиялық сөздік жасаудағы тағы бір «қырын» байқаймыз, өйткені осыншама көп жылдар өтсе де аталмыш сөздік өзінің құндылығын жоғалтқан жоқ.

Қазақ тілінде ЖОО–ға арналған оқулықтар шығаруда 2011 жылдан бастап ҚР Білім және ғылым министрлігі мен ҚР жоғары оқу орындарының қауымдастығын бірлесе отырып, үлкен бастамалық іс–шаралар жүргізіп жатқаны белгілі. Ол – 2011 жылғы арналған Темплан бойынша 130 іргелі оқулықтар шырғарлып, ЖОО–ға таратылады. Ал алдыңғы 3 жылға (2012-2014 жж.) республикалық бюджеттен ЖОО–ларға жана буын оқулықтарды дайындауға және шет тілдерінен қажетті оқулықтар мен оқу құралдарын қазақ тіліне аударылып, баспадан шығуына қаржы бөлінеді.

Бұл орайда да көтерілген мәселеленің, яғни аталмыш сөздіктердің үлкен роль атқаратыны даусыз, тіпті жасалынатын әртүрлі сөздіктердің өздерін де Темпланға енгізгеніміз жөн болар еді.

Бұл айтылғандардан түйіндейтініміз, пән бойынша терминологиялық және түсіндірме сөздіктер, біріншіден, орыс тілінде жазылған оқу құралдарын зерделеуге қажет болса, екіншіден, сол пәндер бойынша қазақ тілінде оқулықтар мен оқу құралдарын жазу және басқа тілдерден қажетті оқулықтар мен оқу құралдарын қазақшаға аудару үшін пайдасын тигізеді екен. Ендеше оқулықтары жоқ арнайы пәндерден де осындай сөздіктердің жазылуы абзал болар еді.

Міне жоғарыда айтылған нәрселер арқылы көтерілген мәселелені шешудегі өз тәжірибелерімізді ортаға салып, талқылап, басқаларға үлгі ретінде ұсынып отырмыз. Көтерілген

мәселе қажетті мәселелердің болғандықтан оны жүзеге асыру үшін төменгі ұсыныстардың орындалғанын жөн санаймыз:

1. Терминдерді қалыптастыру, бекіту мақсатында орыс тілінен және басқа тілдерден оқулықтар, әртүрлі оқу құралдарын (зертханалық жұмыстар, демонстрациялық тәжірибелер, есептер мен жаттығулар және т.б.) қазақшаға тездетіп аударып, терминологиялық және түсіндірме сөздіктерді арнайы пәндер бойынша шығару.

2. Терминдерді кафедра, кафедралар аралық және факультеттік жиналыстарда талқылап бекіту.

3. ҚР Білім және ғылым министрлігі ҚР ЖОО қауымдастығымен бірлесе отырып 2012-2014 жылдарға арналып жасалатын Темпланға жаңа буын оқулықтар және шет тілдерінен аударылатын қажетті оқулықтар мен оқу құралдарымен қатар, терминологиялық және түсіндірме сөздіктерді де енгізіп, оларды жүзеге асыру.

Әдебиеттер

1. Қазақша-орысша, орысша-қазақша терминологиялық сөздік. Химия 13 том., - Алматы: «Рауан», 2000. 324 б.// (авторлар ұжымы)
2. Бірімжанов Б.А., Омаров С.Т. Химия терминдерінің орысша-қазақша сөздігі//Алматы, 1969.

НЕОБХОДИМОСТЬ ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИХ И ТОЛКОВЫХ СЛОВАРЕЙ ДЛЯ РАЗНЫХ ОТРАСЛЕЙ ХИМИИ

А. Коканбаев

В статье рассмотрена роль терминологических и толковых словарей для обеспечения учебниками, учебными пособиями студентов казахского отделения вузов РК.

NECESSITY TERMINOLOGICAL AND EXPLANATORY DICTIONARIES FROM DIFFERENT BRANCHES OF CHEMISTRY

A. Kokanbaev

In the article the value of terminological and explanatory dictionaries for providing students of Kazakh departments by books and handbooks was considered.

УДК 535.37:535.34:539.19

РАДИОЛИЗ И ФОТОЛИЗ ДЕСЯТИВОДНОГО СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Т.А.¹Кокетайтеги, Л.М.¹Ким, А.К.²Салькеева, Р.¹Каренов

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан,

²Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан

klmkargu@mail.ru

Проведено исследование рекомбинационных процессов в кристаллигидрате $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при рентгеновском и УФ-облучении. Установлено, что продукты распада молекул воды приводят к распаду сульфатных анионов и подавляют рекомбинационное свечение. Обнаружено явление потери массы образцов при облучении. Данное явление связано с локальным нагревом.

Молекулы структурной воды оказывают существенное влияние на протекание радиационно-стимулированных процессов. Среди сульфатов щелочных металлов имеются кристаллогидраты. При нагревании практически у всех происходит дегидратация. Поэтому подобные соединения являются удобными для установления роли и влияния молекул воды на протекание различных физических процессов. В глауберовой соли обнаружено явление потери массы при рентгеновском облучении. Это открывает возможность разработки простого метода дозиметрии, не требующего сложного электронного оборудования.

Цель данной работы – установить роль и влияние молекул кристаллической воды на процессы радиолиза или фотолиза $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Исследования проведены методами оптической и термоактивационной спектроскопии. Облучение образцов проводилось рентгеновскими лучами аппаратом УРС-55а (Мо, U=35 kV, I=10 mA). Дозы облучения контролировались ферросульфатным химическим дозиметром Фрике [1].

необратимый характер. На рисунке 1 (б) приведена кривая ТСЛ для безводного сульфата натрия. Пик свечения при 100К исчез. Основным становится пик рекомбинационной люминесценции при 130К. Следовательно, низкотемпературный пик на кривой ТСЛ при 100К связан с рекомбинацией при участии продуктов радиолитической молекул кристаллической воды, а второй – с дефектами сульфатной подсистемы. Необратимые изменения вида кривой ТСЛ при последующих облучениях связано с потерей массы десятиводным сульфатом натрия [2]. Перераспределение светосумм по пикам свечения, подобное приведенному на рисунке 1(а), наблюдается при частичной дегидратации глауберовой соли. Кроме того, оно напрямую фиксируется взвешиванием образцов до и после облучения.

На рисунке 2 представлена кривая ТСЛ для кристаллогидрата после УФ облучения, которое проводилось лампой ЛД(D)-400. При этом наблюдаются два пика свечения при 100К и 130К с близкими по величине светосуммами. Необходимо отметить, что в безводном образце накопление светосумм рекомбинационного свечения нет. Данный результат показывает, что при УФ-облучении имеет место фотолиз молекул кристаллической воды. Продукты фотолиза молекул воды приводят к распаду сульфатных анионов. Кроме того выход рекомбинационной люминесценции порядка меньше, чем в безводном образце.

Известно, что глауберова соль ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) полностью обезвоживается при 27°C. На рис. 1 приведены типичные кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) для кристаллогидрата и безводного образца.

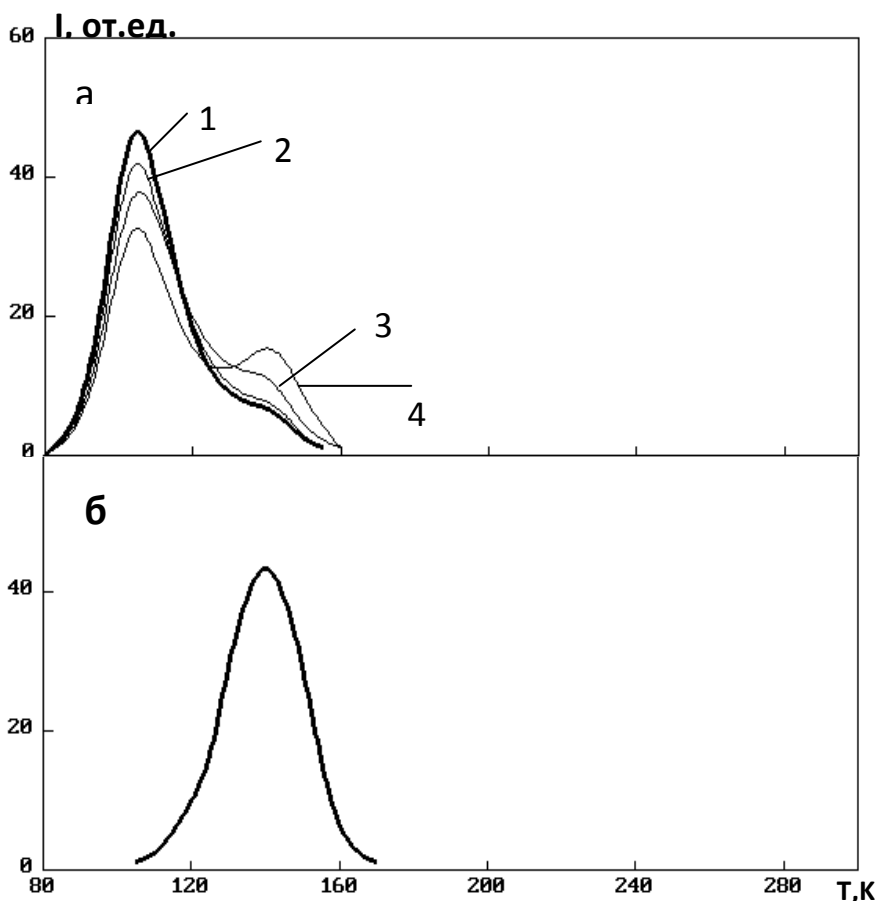


Рисунок 1 а - Кривые ТСЛ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ после облучения рентгеновскими квантами дозами 100 кГр (1), 150 кГр (2), 200 кГр (3), 300 кГр (4); б - Кривая ТСЛ безводного сульфата натрия. Доза

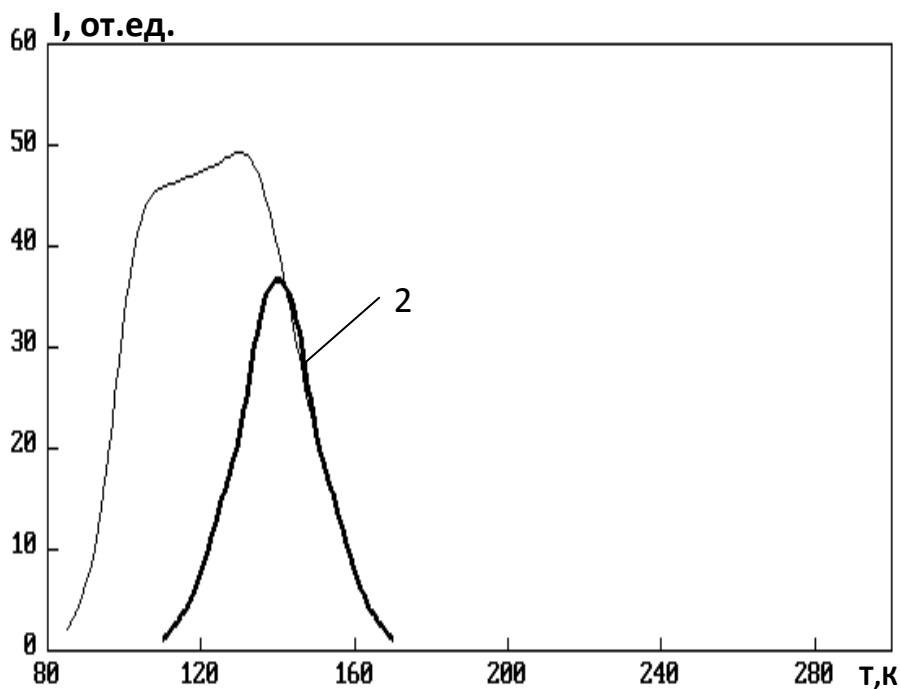


Рисунок 2 - Кривая ТСЛ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ после 2-х часов УФ-облучения (1); (2) – Кривая ТСЛ после УФ-облучения и изотермического отжига при 100К

Из рисунка 1(а) видно, что при увеличении дозы облучения светосумма в пике ТСЛ с максимумом при 100К уменьшается, а вклад второго пика свечения при 130К возрастает. Причем подобное явление наблюдается на одном и том же образце, после повторных облучений. Оно носит

Таким образом, приведенные результаты ставят следующие вопросы: как продукты фотолиза или радиолиза молекул воды приводят к распаду сульфатных анионов и необходимо объяснить механизм потери массы образца при облучении и низкий выход рекомбинационной люминесценции у глауберовой соли.

В сульфатах щелочных металлов известны следующие радиационные дефекты: SO_4^- , SO_3^- , SO_3^{2-} и O^- [3-4]. Первые два являются дырочными центрами. Ионы SO_3^{2-} и O^- образуются в результате диссоциативного захвата сульфатными анионами свободных электронов [3]. Из всех установленных дефектов только ион O^- является электронно-избыточным центром. При фотолизе или радиолизе молекул воды одним из продуктов является атомарный водород [4]. Методами квантовой химии установлено, что H^0 энергетически выгодно присоединиться к дырочным центрам: SO_4^- и SO_3^- . Кроме того, он образует с тоном кислорода Устойчивый ион OH^- . Таким образом, радиолиз или фотолиз молекул кристаллической воды приводит к «выключению» из рекомбинационных процессов части дырочных и электронных дефектов в сульфатной подсистеме. Этим можно объяснить низкий выход рекомбинационной люминесценции в кристаллогидрате, по сравнению с безводным сульфатом.

Потеря массы кристаллогидратом фиксируется простым взвешиванием на аналитических весах. В работе [2] показано, что это может быть использовано для определения больших доз облучения рентгеновскими лучами. При таком облучении в кристаллах возбуждается в основном электронная подсистема. Релаксация «горячих» носителей происходит за времена 10^{-12} - 10^{-13} сек. Следовательно, простые оценки показывают возможность локально нагрева кристаллогидрата, которое и приводит к частичной дегидратации.

На рисунке 3 приведена измеренная зависимость относительной потери массы образцом при облучении рентгеновскими квантами. Во всех измерениях доза облучения, которая контролировалась химическим дозиметром, была одинаковой, т.е. энергетическое воздействие было равным. Варьировалось напряжение на рентгеновской трубке. Следовательно, спектр рентгеновского излучения был различен. Если бы явление потеря массы было бы связано с диссоциативными

процессами, то вариация спектра облучения приводило бы к зависимости изучаемого явления от параметров облучения. Из рисунка видно, что относительная потеря массы не зависит от напряжения на рентгеновской трубке. Данное явление зависит только от уровня энергетического воздействия на образец. Следовательно, данный результат с большой вероятностью показывает, что механизмом явления потеря массы при облучении является локальный нагрев.

При радиоллизе молекул кристаллической воды наиболее подвижным продуктом является водород. Потеря массы порядка десятых долей процента значило бы значительный выход из

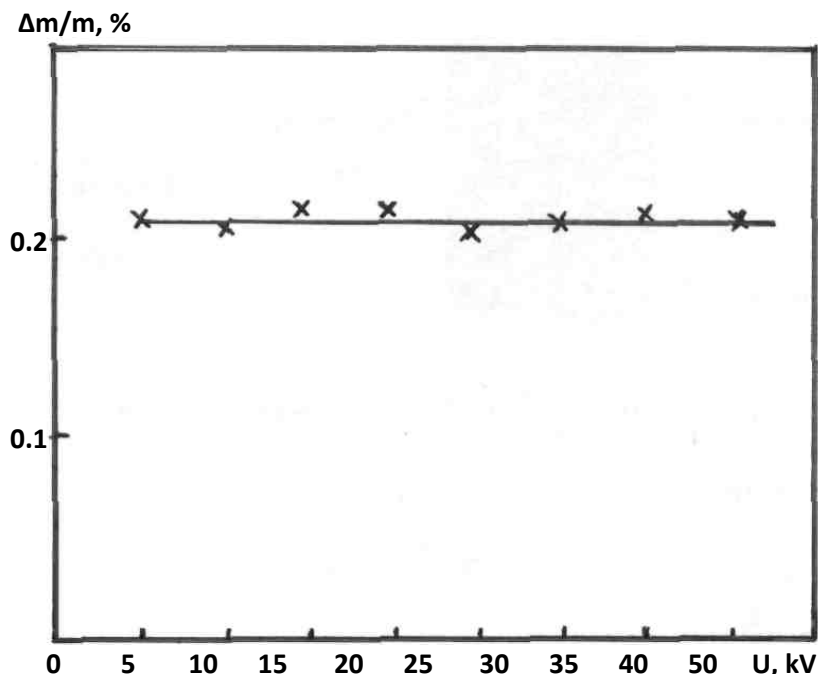


Рисунок 3 - Зависимость относительной потери массы глауберовой соли при облучении дозой 600 кГр от напряжении на рентгеновской трубке

кристаллогидрата водорода, что представляется маловероятным. Косвенным подтверждением предложенного механизма является измерения потери массы у образцов медного купороса, который является сульфатным кристаллогидратом, но более устойчивым к температуре. В данном образце это явление надежно фиксируется только при очень высоких дозах облучения.

Образование атомарного водорода при радиоллизе или фотолизе молекул воды, высокая миграционная подвижность этого продукта предполагает его участие в дальнейших преобразованиях. Методами квантовой химии было показано, что Наиболее вероятным представляется взаимодействие атомарного водорода с анионом SO_4^{2-} . В [6-9] показано, что комплекс ($\text{H}^0\text{SO}_4^{2-}$) безактивационно распадается с образованием ионов SO_3^- и OH^- .

Таким образом, при радиоллизе или фотолизе молекул кристаллической воды атомарный водород приводит к распаду сульфатных анионов, и выключает из рекомбинационных процессов часть радиационных дефектов. Потеря массы при облучении кристаллогидратом объясняется локальным нагревом при релаксации горячих носителей.

Литература

- 1 Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующих излучений. Рига, 1982. - 142с.
- 2 Салькеева А.К., Ким Л.М., Особенности радиолиза и фотолиза кристаллогидратов щелочных металлов // Вестник КарГУ, серия Химия, 2007, №1, - С.10-14.
- 3 Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. – Москва, СССР. – 1970. – 310 с.
- 4 Byberg J.L. O^- detected by EPR as a primary electron-excess defect in x-irradiated K_2SO_4 // Chem. Phys. – Vol. 84. – № 11. – P. 6083-6085.
- 5 Окабе Х. Фотохимия малых молекул – М.: Мир, 1981. – С. 504

6 Бахытжан А.Б., Жусупов А.А., Ким Л.М. Квантово-химическое моделирование взаимодействия продуктов радиолиза в моногидрате сульфата лития // Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030»: Труды междунар. науч. конф. – Вып. 1. – Караганда, 2003. – С. 215-217.

7 Ким Л.М., Ташимова А.К., Оразбаев А.Х. Влияние водорода на распад сульфатного аниона//Тез.док. 4-ой Казахстанской научной конф. по физике твердого тела, Караганда. - 1996. - С.174.

8 Ким Л.М., Оразбаев А.Х., Ташимова А.К. Влияние атомарного водорода на дефектообразование в кристаллах сульфата аммония//Вестник КарГУ, 1996. - 3. - С.56-61.

9 Бахытжан А.Б., Жуматаев Е., Аубакирова А. Радиационное дефектообразование в кристаллах сульфата лития // Радиационная физика и химия неорганических материалов: Тезисы докладов молодых ученых Всероссийской школы-семинара «РФХ-2003» / Под ред. В.М. Лисицына. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – С. 3-4.

ТОҒЫЗ СҮТЕГЛІК СУЛЬФАТ НАТРИЙДІҢ РАДИОЛИЗИ ЖӘНЕ ФОТОЛИЗИ

Т.Ә. Кокетайтегі, Л.М. Ким, А.К. Салькеева, Р. Каренов

Рентген және УК-сәулелермен сәулелену кезіндегі $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ кристалгидратындағы рекомбинациялық процестерге зерттеу жүргізілді. Су молекуласының ыдырауы нәтижесінде пайда болатын өнімнің сульфаттық аниондардың ыдырауы мен рекомбинациялық жарқыраудың төмендеуіне әкелетіні тағайындалды. Сәулелену кезінде үлгілердің массасынан айырылуы құбылысы болатыны табылды.

RADIOLYSIS AND PHOTOLYSIS OF TENWATER SODIUM SULPHATE

T.A.Kuketaev, L.M.Kim, A.K.Salkeeva, R.Karenov

Research of recombination processes in crystals $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ is conducted at irradiation by x-ray and UV. It is established that products of disintegration the water molecules lead to disintegration of anions SO_4^{2-} and suppress recombination luminescence. The phenomenon of loss weight for samples is revealed at an irradiation. The given phenomenon is connected with local heating.

УДК 621.352

НИКЕЛЬ ТӨСЕМЕСІНДЕГІ СУСЫЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ЕРІТІНДІСІНДЕ ПЕРРЕНАТ ИОНДАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

Л.К. Кудреева, Ж.Н. Кулбаева, А.П. Курбатов, М.К. Наурызбаев, М. Айнамукулова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Бұл жұмыста сусыз диметилсульфоксид ерітінділерінде перренат иондарының электрохимиялық тотықсыздану процестері никель төсемесіндегі зерттелді. Рентгенспектрлі талдау және электронды микроскопия нәтижелері бойынша толқындардың болуы металл төсемесінің бетінде еріткіштің тотықсыздану кезінде түзілетін пассивтеуші беттік қабықшаға сәйкес келеді деп болжауға болады. Перренат иондарының сусыз ДМСО ерітінділерінде электрохимиялық тотықсыздануының мүмкін болатын реакция теңдеулері көрсетілді.

Қазақстан Республикасының металлургия саласындағы бірден бір негізгі мәселе - өнеркәсіптегі қалдықтарды қайтадан өңдеуді кеңейту болып табылады. Зерттеушілер соңғы жылдары ренийге перспективті металл ретінде көңіл бөлуде. Барлығына белгілі, Жезқазған мыс кен орны - қазіргі уақытта Қазақстандағы ренийдің басты кен орны болып табылады. Ренийдің тотықсызданған түрі ауада активті болғандықтан тұрақсыз және сулы ортада тотықсыздануы қиынға соғады. Осы мәселені шешудің бірден бір жолы – сусыз органикалық электролит ерітінділерінің қолданылуымен байланысты.

Тәжірибе бөлімі

Ренийдің электрохимиялық тотықсыздануын вольтамперлік қисықтарды түсіру әдісімен ІРС-Pro М потенциостат қондырғысында үш электродты ұяшықта зерттелді. ІРС-Pro М потенциостаты жеке компьютермен байланысқан және микропроцессор басқаратын жоғары сапалы операторлы күшейткіш негізінде жасалған. Көмекші электрод қызметін платина пластинкасы, ал салыстырмалы электрод ролін – литий хлориді ерітіндісімен қаныққан хлор-күмісті электрод атқарды. Жұмысшы электрод ретінде никель электроды қолданылды.

Поляризациялық қисық түсірер алдында әрдайым электрод бетін дистилденген сумен шайып, түрпі қағазымен беті тазаланып отырылды. Ұяшықты тәжірибе алдында соданың ыстық ерітіндісімен, көп мөлшерде ағынды, сосын дистилденген сумен жуылып, буландырып содан соң вакуумда кептірілді. Тәжірибе алдында ұяшық тікелей жұмыс істейтін ерітіндімен шайылды. Поляризациялық өлшеулер ІРС-рго потенциостат қондырғысында потенциостатикалық режимде жүргізілді.

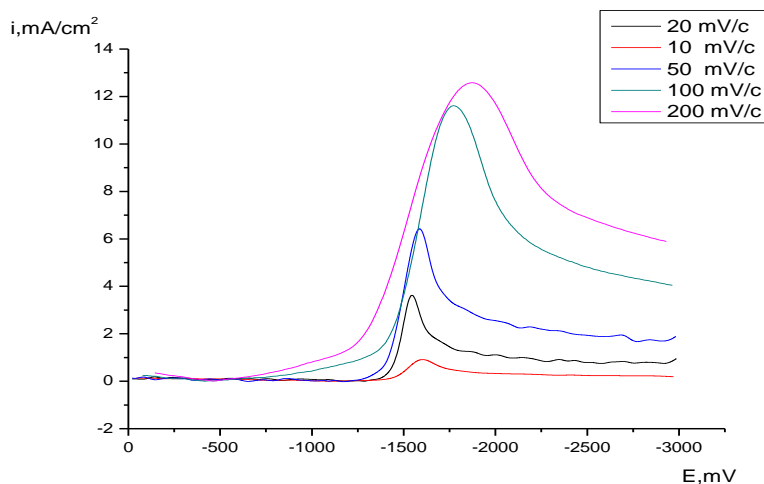
Жұмыста бастапқы өнімді (ДМСО) судан тазарту үшін жаңа қыздырылған кальций тотығында кептірілді, екі апта көлемінде кептіргішті екі рет ауыстырып және құрғақ инертті атмосфералы бокстағы қалдықтан абайлап төгілді. Декантациядан соң вакуумда екі рет айдалды (қысым 3-5 мм. сын. бағ.) «ч» маркалы кальций оксиді 1000 °С температурада құрғақ ауа тоғында қыздыру арқылы алдын ала тазартылды. Экспериментте «хч» және «ч.д.а.» маркалы реактивтер қолданылды. Барлық ерітінділер тығыны бар колбада құрғатылатын бокста дайындалды. Бокс атмосфералық ауаны сіңіру үшін фосфор бестотығымен кептіріліп, жүйелі түрде ауысырылып тұрды. Тұздар үлгілері еріткіштер буларынан бос бөлек бокстарда алынды.

Дайындап болған соң барлық электролиттер құрамында судың болуы ИҚ-спектроскопияда ОН-тобы сигналының болуымен тексерілді.

Нәтижесі және оны талқылау

Металдық ренийдің жоғары химиялық активтілігі бетте коррозияны бәсеңдететін қабыршақ болған кезде ғана оның тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Сондықтан рений бетте оның электролитпен әсерін болдырмайтын қабыршақ түзілмей бөлінуі мүмкін емес. Осылайша осы қабыршақтың құрылымы, оның өткізгіштігі және электролиттегі ерігіштігі тұндырылатын ренийдің тұрақтылығын анықтайды. Сонымен қатар ренийдің бөліну потенциал көптеген еріткіштердің тотықсыздану потенциалына қарағанда терісірек болады, ал бұл элетролиз кезінде ренийдің бөлінуімен қоса еріткіштің ыдырау реакциясы да өтуі мүмкін екендігін білдіреді. Мұндай ыдырау электрод бетінің пассивтенуімен бірге жүреді. Электродта металдың бөліну потенциалына дейін пассивті қабыршақ түзіледі, ал металл иондары белгілі жағдайларда электродта разрядталып, сол арқылы көшуі мүмкін. Бұл жағдайларда пассивті қабыршақ бөлінген металды электролитпен әсерлесуден қорғайды. Әдебиеттен белгілі металдың бөліну жағдайларының бірі – қабаттың төменгі электронды және жоғарғы ионды өткізгіштігі болады.

1-суреттерде 0,9 М перренат ерітіндісінің никель төсемесінде әр түрлі потенциал берілу жылдамдығында түсірілген катодты поляризациялық қисығы көрсетілген. Суреттерден ток күрт көтеріліп максимумге жететінін көруге болады. Сонан кейін 1,5-1,8В потенциал аралықтарында тотықсыздану жылдамдығы төмендейді, біршама қайта көтеріледі, яғни қайта пассивтік күймен шектеледі, себебі тұрақты оттекті қосылыстар түзілуі мүмкін, тотықсыздану жылдамдығының төмендеуі нашар еритін оттекті қабыршақтың электрод бетін толық жауып қалуынан болуы мүмкін.

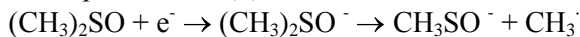


1-сурет 0,9 М перренат ерітіндісінің никель төсемесінде әр түрлі потенциал берілу жылдамдығында түсірілген катодты поляризациялық қисығы

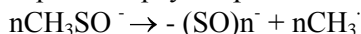
Аталған ерітінділерде жұмысшы электрод бетінің электронды-микроскопиялық зерттеуі мен беттік қабыршақтың рентгенспектралды анализі жүргізілді. Электродтың катодтық поляризациясы

барысында түзілген қабыршақтың құрылысы мен құрамы бойынша біртекті емес құрлымы бар екені белгілі болды. 2-суретте төсеме бетінің жалпы түрі және кейбір аймақтардағы үлкейтілуі келтірілген. Никель электродында жарықтар мен сынықтармен жабылған бір қалыпты қабыршақ бақыланады. Рентгенспектралды анализдің нәтижелері 1-кестеде келтірілген. Фотосуреттердегі үлкейтілген түрде көрсетілген ақ дақтар-кристалдық құрылымы бар беттік түзілулер. Сонымен қатар ақ дақтар ренийдің оксидті қосылыстарынан тұратын қабыршақ болып келуі мүмкін. Мұндай қосылыстарда (мысалы, ReO_2) ренийдің пайыздық мөлшері полимерлі типті қосылыстарға қарағанда көбірек болады да, ол ақ дақтар аймағында ренийдің көп мөлшерін анықтайды. Микрофотосуреттерде көрініп тұрған сұр фон - $\text{Re}(\text{CH}_3\text{SO})_n$ типті рений қосылыстарының кірістірулері бар полимерлі қабыршақ болуы мүмкін.

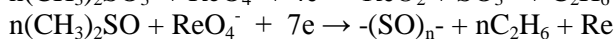
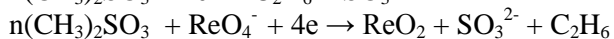
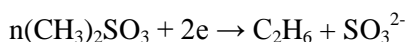
Электрод бетінде ДМСО-ң тотықсызданған өнімдері түзілетіні белгілі:



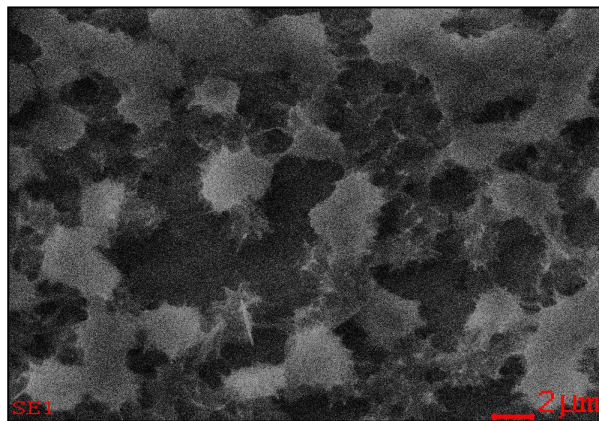
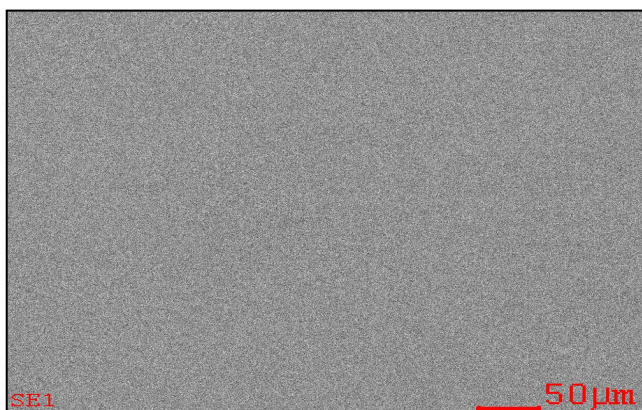
Полимерлі қабыршақ радикалды механизммен полимерлену арқылы түзілуі мүмкін, ал анион әрі қарай ыдырауы мүмкін:



Перренат иондарының сусыз ДМСО ерітінділерінде электрохимиялық тотықсыздануының мүмкін болатын реакция теңдеулері келтірілді:



Электрохимиялық реакция жылдамдығының ең баяу сатысы оксидті қабыршақ арқылы зарядтардың тасымалдануы болып табылады.



а – таза электрод беті Ni

2-сурет Никель төсемелеріндегі ДМСО ерітіндісінде перренат иондарының поляризацияға дейінгі және поляризациядан кейінгі микрофотосуреттері

1-кесте. Никель төсемелеріндегі 0,9 н NaReO_4 сусыз ДМСО ерітіндісінде қабыршақтың рентгенспектралды анализінің нәтижелері

Өртүрлі потенциалдарда	Элементтер мөлшері масс. %											
	C		O		Na		S		Ni		Re	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
-1,5 В-ке дейін	8,43	25,49	8,12	18,45	7,00	11,06	3,68	4,17	61,13	37,82	11,65	3,02

-2 В-ке дейін	9,24	27,55	9,43	21,11	6,44	10,04	5,07	5,66	49,89	30,44	19,94	5,19
-3В-ке дейін	9,86	28,31	10,95	23,59	5,66	8,49	3,53	3,79	53,80	31,59	16,19	4,24

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТ ИОНОВ В НЕВОДНЫХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ НА ПОДЛОЖКЕ НИКЕЛЯ

Л.К. Кудреева, Ж. Н. Кулбаева, А.П. Курбатов, М.К. Наурызбаев, М. Айнамукулова

В данной работе исследован процесс электрохимического восстановления перренат ионов в неводных диметилсульфоксидных растворах на подложке никеля. По результатам рентгеноспектрального анализа и электронной микроскопии можно предположить, что наличие волн соответствует образованию на поверхности металлической подложки пассивирующей пленки, образующейся при восстановлении растворителя. Предложены реакции электрохимического восстановления перренат-ионов в неводных диметилсульфоксидных растворах электролитов.

THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF PERRENATE ION IN NON – AQUEOUS DIMETHYLSULPHOXIDE SOLUTIONS

L.K. Kudreeva, ZH.N. Kulbayeva, A.P. Kurbatov, M.K. Nauryzbayev, M. Ainamkulova

The electrochemical deposition of perrenate ion in non – aqueous dimethylsulphoxide solutions of electrolytes investigation. The obtained polarization curves show that several waves are observed before electrochemical deposition of renium. The results of x-ray spectral analysis and electron microscopy allowed to determine the fact that these waves correspond to formation of a passivating film, which is formed at reduction of the solvent, on the surface of a metal substrate.

УДК 577.391С574.44

РАДОН В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ДОЛИНЫ РЕКИ ШУ

Е.Ю.¹Куянова, И.В.¹Матвеева, М.М.¹Буркитбаев

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан
Inna.matveyeva@mail.ru

С использованием жидкостно-сцинтилляционной бета-спектрометр были получены значения активности радона и короткоживущих продуктов его распада в водных объектах долины реки Шу. Отмечено, что содержание радона в исследуемых водных образцах закономерно возрастает вниз по течению реки Шу, достигая максимального значения в Ташуткольском водохранилище, выполняющего роль накопителя. Методом математического моделирования показано, что при поступлении радона и его ПРР в организм человека 15% находится в мягких тканях. Радон из крови поступает в скелет, в количестве 50% и около 30% от его количества осаждаются в печени, остальное выводится с мочой. Годовая доза, вычисленная методом математического моделирования с учетом метаболизма радона и его продуктов распада (ПРР), получаемая жителями, проживающими на исследуемой территории долины реки Шу, от загрязненной воды, составляет 0,03 мЗв/год.

Введение

Радон является химически инертным природным радиоактивным газом, не имеющим запаха, цвета и вкуса. Он образуется в процессе природного радиоактивного распада урана, который обнаруживается в каменных породах и почве. Радон может также присутствовать в воде. Радон легко выделяется из почвы в воздух, где он распадается на недолговечные дочерние продукты распада. При дыхании дочерние продукты радона осаждаются в клетках, выстилающих дыхательные пути, где альфа-частицы могут повредить ДНК и потенциально привести к развитию рака легких.

Во многих странах радон является второй по значимости причиной развития рака легких после курения. Доля случаев рака легких, вызванных радоном, оценивается от 3% до 14% /1, 2/. Значительные последствия для здоровья наблюдаются среди работников урановых рудников,

подвергающихся воздействию радона в высоких концентрациях. Кроме того, низкие уровни концентрации радона, такие как уровни в домах, также представляют риски для здоровья и в значительной мере способствуют заболеваемости раком легких во всем мире.

В настоящей работе была проведена оценка водных объектов долины реки Шу, на содержание радона и продуктов его распада. Река Шу протекает в зоне с повышенным уровнем природной радиоактивности, обусловленной наличием ураноносных геологических зон.

Экспериментальная часть

1. Методы исследования компонентов окружающей среды долины реки Шу

Определение радона в водных объектах долины реки Шу представлял многоступенчатый процесс, включающий отбор пробы, предварительное концентрирование, собственно количественное определение и обработку полученных результатов /3/.

Для исследований применяли полевые и лабораторные методы.

Полевые методы исследования включали:

- отбор проб воды;
- дозиметрические измерения мощности эквивалентной дозы на месте отбора проб;
- радиометрию (измерение плотности поверхностного загрязнения α - и β -излучающими радионуклидами).

Лабораторные методы исследования включали выделение радона из водной пробы с подготовкой счетного образца и последующим бета-спектрометрическим анализом.

1.1 Отбор водных проб и полевые измерения

В ходе летней экспедиции были отобраны пробы воды из водных объектов, расположенных вдоль реки Шу, вода из которых используется местными жителями для водопоя скота и других сельскохозяйственных целей. На вид вода прозрачная и на вкус солоноватая. Образец воды объемом 5-10 литров подвергали консервации раствором 5М азотной кислоты (до значения pH 2).

Все отобранные образцы были доставлены в лабораторию радиационной экологии Казахского национального университета им. аль-Фараби для проведения последующих анализов.

1.2 Определение координат точек отбора проб

Определение координат отбора проб воды проводили с помощью спутникового навигационного прибора *GARMIN* в географической системе WGS 84. Точность определения координат GPS составляла около 5 метров.

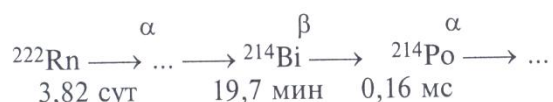
Определение радона

Методика основана на измерении спектра счетного образца, содержащего количественно выделенные из объема водной пробы изотопы радона и его ППП. При этом на момент измерения изотопы радона находились в равновесии с короткоживущими дочерними продуктами распада. Методика включала следующие этапы:

1. концентрирование изотопов радона и продуктов его распада;
2. приготовление счетного образца, методом экстрагирования радона из водной пробы жидкостно-сцинтилляционной смесью на основе толуола;
3. выдержка счетного образца для установления радиоактивного равновесия между изотопами радона и ППП;
4. спектрометрическое измерение активности радона-222 с помощью жидкостно-сцинтилляционного бета-спектрометра.

2.1 β -спектрометрический анализ.

В данной работе для определения активности радона в исследуемых образцах нами был использован β -спектрометр Tri-Carb 3100 TR фирмы Packard, который является законченным интегрированным прибором для проведения высокоточных β -спектрометрических измерений, основанных на определении числа и яркости световых вспышек, возбуждаемых ионизирующим излучением в жидком сцинтилляторе (ЖС смеси). Используемая жидкостно-сцинтилляционная установка была настроена на регистрацию лишь одного звена из цепочки продуктов распада радона:



2.2 Расчет активности радона.

Общая скорость счета была определена после счетного периода (I_1) пропорционального активности ${}^{222}\text{Rn}$ (A_1). Значения коэффициентов принимали величины детектируемой эффективности радионуклидов (ε).

Следующее уравнение баланса было определено для измерения общей интенсивности:

$$I_1 = \varepsilon_1 A_1 + \varepsilon_2 A_2 + \varepsilon_3 A_2 D_1$$

Из этого уравнения было выведено значение A_1 :

$$A_1 = \frac{I_1 - A_2(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 D_1)}{\varepsilon_1}$$

3 Результаты и обсуждение

В данной работе было проведено исследование 11 водных объектов, расположенных в районе долины реки Шу, географические координаты которых совместно с данными по содержанию радона, полученными в настоящей работе приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения активности радона

Код образца	Место отбора	Геодезические координаты		Rn, мБк · л ⁻¹
		Широта	Долгота	
W-0801-Chu	с. Шортоба	42°51'02,9"	75°21'26,0"	14
W-0802-Chu	с. Кишмиши	42°53'53,4"	75°06'41,2"	14
W-0803-Chu	п. Черная речка	42°59'58,1"	74°51'12,8"	31
W-0804-Chu	с. Красный Партизан	43°04'50,9"	74°37'43,8"	35
W-0805-Chu	с. Беткайнар	43°10'23,4"	74°25'29,2"	43
W-0806-Chu	с. Кайнар (Благовещенка)	43°16'57,3"	74°11'30,2"	45
W-0807-Chu	с. Аксу	43°13'29,5"	74°02'55,2"	68
W-0808-Chu	Тасоткельское водохранилище	43°22'31,3"	73°57'27,0"	70
W-0809-Chu	с. Енбекши	43°23'21,4"	73°52'51,6"	47
W-0810-Chu	с. Новый Путь	43°31'18,5"	73°48'09,2"	46
W-0811-Chu	с. Толе би	43°44'27,4"	73°46'23,1"	56

Выход радона, определенный по значению эффективности, составлял более 67%, что свидетельствует о практически полном количественном извлечении радона из водных проб.

Как видно из данных таблицы 1, вода реки Шу содержит наименьшее количество радона. Несмотря на то, что уровень вмешательства не превышает предельно допустимого значения во всех исследованных образцах, тем не менее можно наблюдать увеличение содержания радона вниз по течению реки с максимальным значением 70 мБк/л, обнаруженным в водных образцах Ташуткольского водохранилища, причиной чего может быть техногенное влияние на исследуемый водный объект. Причем, как видно из графической зависимости концентрации радона от точки отбора проб вдоль по течению реки (рисунок 1), техногенное влияние на исследованные водные объекты увеличивается вдоль течения реки.

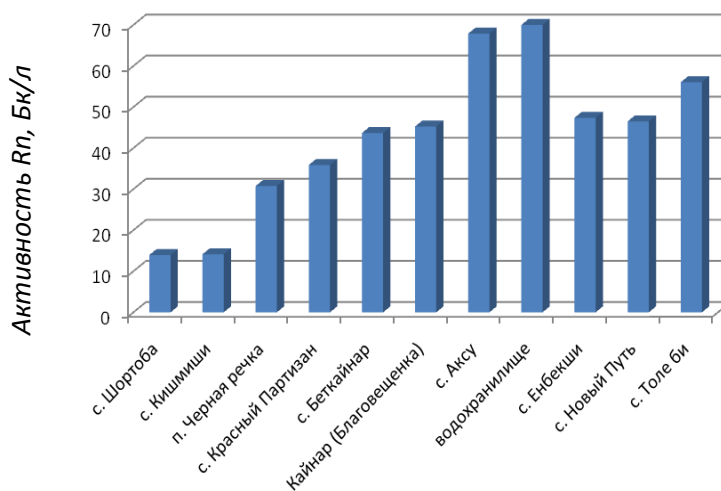


Рисунок 1 - График зависимости концентрации радона от точки отбора пробы

Оценка доз облучения жителей поселков, расположенных на исследуемой территории является базисом для изучения риска отдаленных последствий действия ионизирующего излучения на всей исследуемой территории. Однако для оценки доз внутреннего облучения необходимы детальные знания биокинетики изотопов радона в отдельных органах и тканях человека и для корректной оценки и прогноза доз облучения у человека необходимо рассмотреть широкий ряд продуктов питания, но в данной работе было учтено только влияние воды.

Переход от данных измерений содержания изотопов радона в биопробах к величинам поступления и дозам облучения осуществляли с помощью модели поведения изучаемого радионуклида в организме человека, разработанной Международным Комитетом по Радиационной защите (МКРЗ) /4/.

На рисунке 2 представлена суммарная эффективная доза, полученная основными органами-депонирования от влияния радона и его ПРР. Из представленного рисунка видно, что доза облучения основных органов человеческого организма увеличивается со временем воздействия радона. Особенно этот радионуклид оказывает негативное влияние на костную ткань.

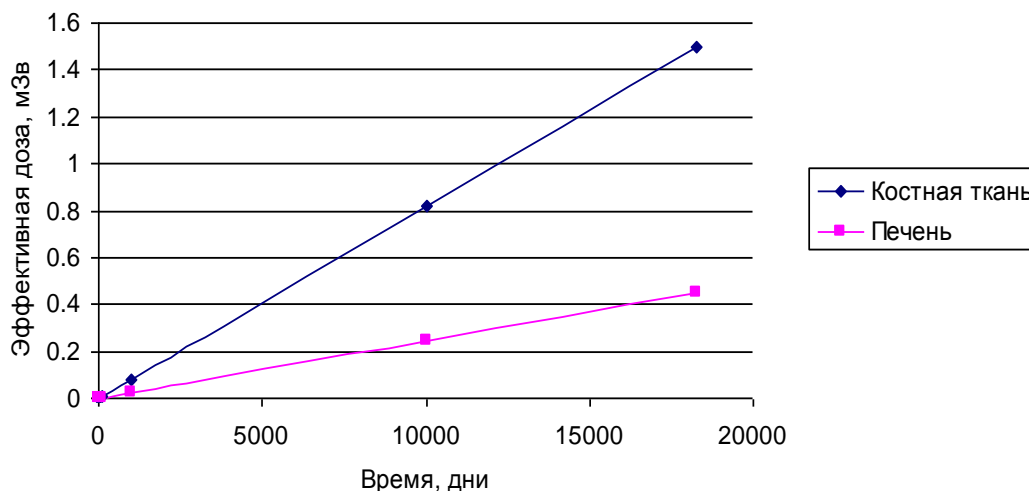


Рисунок 2 - Эффективная доза облучения органов-депонирования человека от радона и его ПРР в течение жизни

Эффективная доза рассчитана как сумма доз, полученных одновременно от радона и его ПРР. Как видно из рисунка 8, человек, проживающий на исследуемой территории 50 лет, может получить максимальную дозу равную 1.5 мЗв (рисунок 2).

Согласно /5/, дозовая нагрузка для населения не должна превышать 1 мЗв в год, т.е. 50 мЗв за 50 лет. Приведенные данные свидетельствуют о том, что человек может получить дозу, почти не превышающую нормативную. Однако если суммировать влияние остальных техногенных и

природных радионуклидов на жителей, находящихся в исследуемом районе долины реки Шу, возможные дозы облучения будут превышать нормативные значения.

Выводы

1. С использованием жидкостно-сцинтилляционной бета-спектрометрии, были получены значения активности радона и короткоживущих продуктов его распада в водных объектах долины реки Шу.

2. Отмечено, что содержание радона в исследуемых водных образцах закономерно возрастает вниз по течению реки Шу, достигая максимального значения в Ташуткольском водохранилище, выполняющего роль накопителя.

3. Методом математического моделирования показано, что при поступлении радона и его ПРП в организм человека 15% находится в мягких тканях. Радон из крови поступает в скелет, в количестве 50% и около 30% от его количества осаждаются в печени, остальное выводится с мочой.

4. Годовая доза, вычисленная методом математического моделирования с учетом метаболизма радона и его ПРП, получаемая жителями, проживающими на исследуемой территории долины реки Шу, от загрязненной воды составляет 0,03 мЗв/год.

Литература

1. Lubin JH et al. Adjusting Lung Cancer Risks for Temporal and Spatial Variations in Radon Concentration in Dwellings in Gansu Province, China. *Radiat. Res*, 163:571-579. 2005
2. Darby S et al. Radon in homes and risk of lung cancer: collaborative analysis of individual data from 13 European case-control studies. *BMJ*, 330(7485):223-227. 2005
3. F. Schönhofer, "Low Level Measurements with Liquid Scintillation Spectrometry. Developments and Applications", In : Fietz J., editor, "Methods and Applications of Low-level Radioactivity Measurements", Proceedings of Workshop, Forschungszentrum Rossendorf e.V., Germany, FZR-170, 1997.
4. ICRP Human respiratory tract model for radiological protection // ICRP Publication 66, *Annals of the ICRP*. - 24(1-3). – Oxford UK: Pergamon Press, 1994.
5. СП 2.6.1.758 Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). – Алматы, 2000. – 80 с.

Настоящее исследование было выполнено в рамках международного проекта МНТЦ К-1474 «Влияние природных залежей урана и технологических работ по его добыче и переработке на состояние окружающей среды на приграничных участках долины р. Чу Южного Казахстана и сопредельного Кыргызстана».

ШУ ӨЗЕНІ АЛҚАБЫНДАҒЫ СУ ОБЪЕКТІЛЕРІНДЕГІ РАДОН

Е.Ю. Куянова, И.В. Матвеева, М.М. Буркитбаев

Сұйық-сцинтилляционды бета-спектрометрияны пайдалану арқылы Шу өзені алқабындағы су объектілерінде радон мен оның қысқа өмір сүретін ыдырау өнімдерінің активтілік мәндері анықталды. Зерттелетін су үлгілерінен анықталғанындай, радон мөлшері Шу өзенінің төменгі ағысы бойымен жоғарылап, жинақтаушы қызметін атқаратын, Ташөткел су қоймасында максималды мәнге ие болады. Математикалық модельдеу әдісі бойынша көрсетілгеніндей, адам ағзасына түскен радонның 15% жұмсақ оғандарда жинақталады. Зерттелетін аумақта өмір сүретін тұрғындардың ластанған судан алатын жылдық дозасы 0,03 мЗв/жыл құрайды. Жылдық доза математикалық модельдеу әдісі бойынша есептелді.

RADON IN WATER OF SHU RIVER VALLEY

Y. Kuyanovа, I. Matveyeva, M.M. Burkitbayev

The values of radon and its daughter products in water of Shu River valley have been received, using liquid scintillation spectrometry. The radon concentration naturally increases in investigated water samples downstream the Shu River, reaching the maximum value in the Tashutkolsky basin. The radon and its daughter products in a human body of 15 % are in soft tissues have been calculated by a mathematical modeling method. The annual dose from radon and its daughter products calculated by a mathematical modeling method received by the residents living in Shu river valley is 0,03 mSv/year.

УДК 547.314:544.18

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА С РЕНИЕМ (IV) СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

О.П. Лойко*, А.И. Халитова*, Р.М. Маулетова*, Б.И. Тулеуов, С.М. Адекенов****

*** Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
100026, г. Караганда, ул. Университетская, 28, Республика Казахстан,
e-mail: olessya0905@gmail.com**

****АО «Научно-производственный центр «Фитохимия»,
100009, г. Караганда, ул. Газалиева, 4, Республика Казахстан, e-mail: phyto_pio@mail.ru**

Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие кверцетина с рением (IV). Показано, что кверцетин образует окрашенное комплексное соединение с рением (IV) в водно-этанольной среде. Найдены оптимальные условия комплексообразования в данной системе.

Роль различных соединений металлов, в частности, комплексов, в терапии различных заболеваний неуклонно растет. Такие заболевания, как анемия, артрит, астма, диабет, инсульт и язва желудка, успешно лечат препаратами на основе комплексов железа, золота, ванадия, магния и висмута соответственно. Наиболее широко лекарственные средства, содержащие комплексы металлов, применяют в химиотерапии рака /1/.

Несмотря на значительные успехи в диагностике и лечении различных заболеваний с помощью соединений металлов, остается еще немало белых пятен в понимании механизма их действия. Это затрудняет направленную разработку новых препаратов, обладающих более высокой и разнообразной по действию физиологической активностью в сочетании с пониженной токсичностью.

В последнее время внимание исследователей в качестве объектов для создания лекарственных средств привлекают природные соединения, сочетающие промышленную доступность их источников с биологической активностью. В этом плане особый интерес представляют природные полифенолы, обладающие широким спектром биологической активности, и которые, благодаря наличию в их структуре различных реакционноспособных центров и функциональных групп, имеют широкие синтетические возможности для дальнейших химических модификаций /1, 2/. Следует особо отметить, что, обладая различным биологическим, в частности антиоксидантным действием, полифенолы практически нетоксичны.

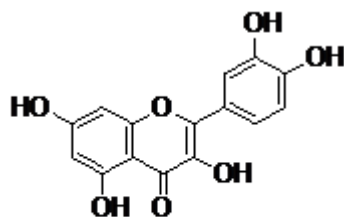
В этой связи поиск новых веществ с антиоксидантной активностью во многих случаях ведется среди флавоноидов, представляющих собой многочисленную группу природных полифенолов.

Флавоноиды являются биологически активными соединениями, проявляющими Р-витаминную активность и способными восстанавливать нарушенную проницаемость капилляров, увеличивая их резистентность /3/. Они находят широкое применение при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, а также могут использоваться как противоопухолевые, противовоспалительные, антивирусные, противомикробные и спазмолитические средства.

При создании новых лекарственных форм препаратов, косметических и пищевых средств на основе флавоноидов необходимо учитывать их совместимость и взаимодействие с другими компонентами. Однако одной из важных характеристик любого лекарственного средства является получение его водорастворимой формы, и поскольку данное обстоятельство может свести реальное действие препарата к минимуму или даже привести к конверсии эффекта, оно должно быть принято во внимание в обязательном порядке.

С целью поиска новых биологически активных веществ в ряду метоксилированных флавоноидов была изучена реакция комплексообразования кверцетина с рением (IV) в водно-этанольной среде.

Пристальное внимание в публикациях последних лет было уделено изучению способности кверцетина (1) образовывать комплексные соединения с ионами металлов /4-7/.



(1)

В результате предварительных экспериментов установлено, что только рений (IV) образует окрашенное в желто-зеленый цвет комплексное соединение с кверцетином. В случае рения (VII) никаких изменений при взаимодействии с флавоноидом не было выявлено.

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения исходного этанольного раствора кверцетина (а) и продукта его взаимодействия с ионами рения (IV) (б), снятые относительно растворителя в интервале длин волн 300 – 600 нм. На рисунке видно, что спектры поглощения имеют различный характер. Это свидетельствует об образовании в исследуемой системе нового соединения.

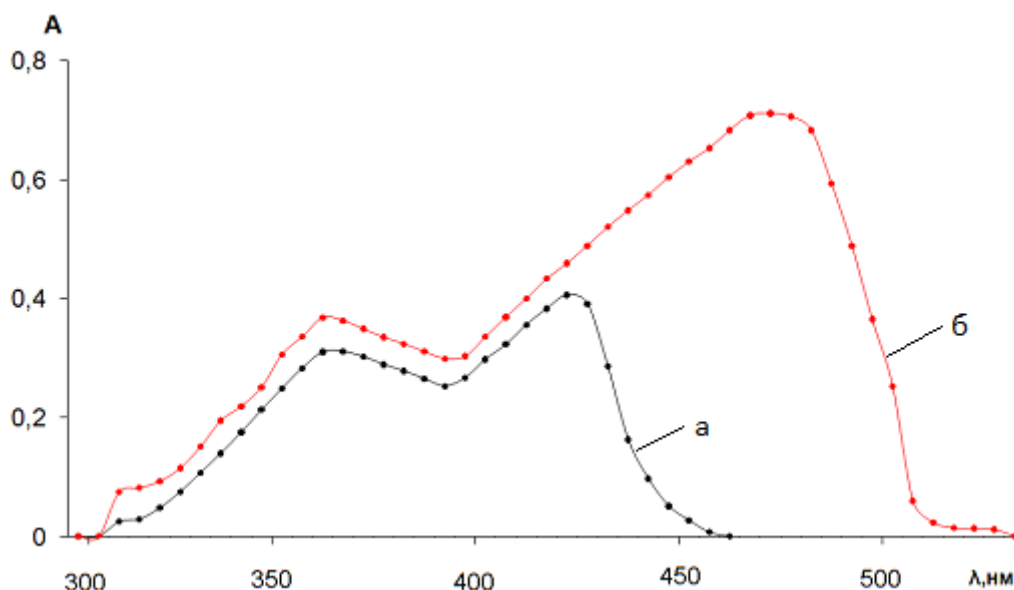


Рисунок 1 Электронные спектры поглощения кверцетина (а) и его комплекса с рением (IV) (б): $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50%об. этанола, $l=1$

В электронном спектре органического реагента наблюдается две полосы максимального поглощения при 360 нм и 420 нм. Полученный спектр поглощения в общем согласуется с литературными данными [4-7].

Как видно на рисунке 1 комплекс рения (IV) с кверцетином характеризуется двумя максимумами поглощения: в УФ- и видимой областях спектра при 360 ($\epsilon=316$) и 470 нм ($\epsilon=661$). Что касается органического реагента, то в его спектре наблюдается также два максимума поглощения: 360 нм ($\epsilon=310$) и 420 нм ($\epsilon=406$) соответственно. В электронном спектре комплексного соединения происходит bathochromic shift на 50 нм относительно максимума кверцетина при 420 нм. Это объясняется тем, что кверцетин со свободной оксигруппой в положении C_3 образует новые соединения с ионами металлов.

В результате сравнения электронных спектров комплекса и кверцетина установлено, что образуется новое соединение.

При исследовании оптимальных условий формирования комплексного соединения в системе рений (IV) – кверцетин – этиловый спирт – вода необходимо было изучить влияние таких факторов, как время, концентрации растворителя, восстановителя и реагента на процесс комплексообразования.

Как показали предварительные эксперименты, оптическая плотность растворов комплекса рения (IV) с кверцетином от времени. Как видно из рисунка, оптическая плотность не значительно

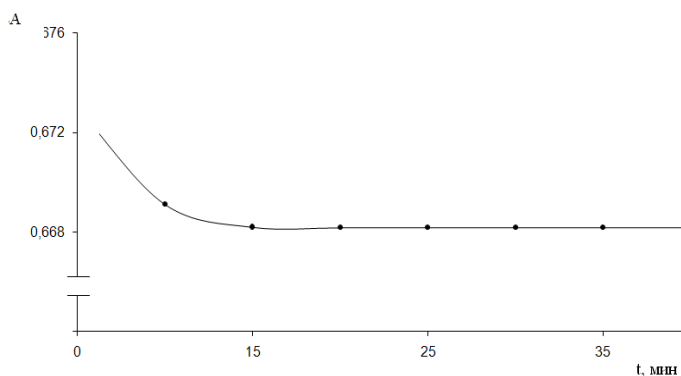


Рисунок 2 Зависимость оптической плотности растворов комплекса рения (IV) с кверцетином от времени: $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50%об. этанола, $\lambda = 470$ нм, $l = 1$ см

уменьшается в течение первых 15 минут, а затем практически остается постоянной. Дальнейшие исследования проводили через 15 минут после приготовления растворов.

Одной из физико-химических особенностей кверцетина является его слабая растворимость в воде. В тоже время известно, что он хорошо растворим в этиловом спирте. Комплексное соединение (1) с рением (VI) характеризуются средней растворимостью в воде, поэтому в дальнейшем изучали его водно – этанольные растворы. Было установлено, что оптическая плотность исследуемых растворов изменяется в зависимости от содержания спирта (в соответствии с рисунком 3). При изучении влияния концентрации этилового спирта на поглощения растворов комплекса кверцетина с рением (IV) оказалось, что с увеличением концентрации растворителя поглощение раствора возрастает до 50% об., а затем уменьшается. Таким образом, при такой концентрации этанола в растворе происходит наибольшая полнота образования комплекса. Дальнейшие исследования проводили при оптимальном содержании этанола 50 % об. Растворимость комплекса при этом составляет $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, или 0,093 г/л.

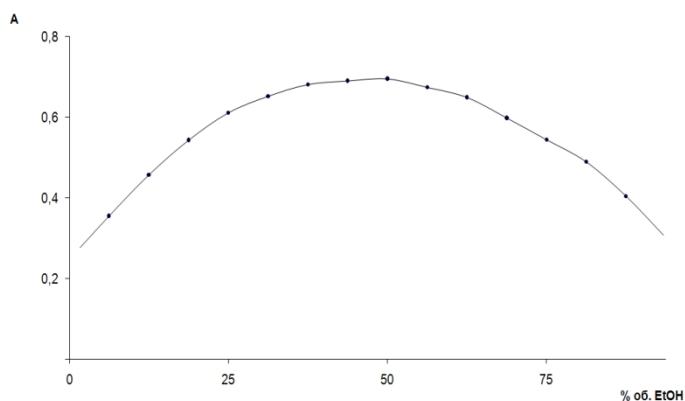


Рисунок 3 Зависимость оптической плотности раствора комплекса рения (IV) с кверцетином от содержания растворителя: $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50%об. этанола, $\lambda = 470$ нм, $l = 1$ см

Раствор рения (IV) получали восстановлением раствора рения (VII) хлоридом олова (II). Как показали исследования, для полного восстановления рения (VII) до рения (IV) необходим не менее чем 2-кратный молярный избыток восстановителя.

Нами были проведены исследования зависимости оптической плотности растворов полученного комплекса от pH (в соответствии с рисунком 4). Как видно из представленного рисунка, оптическая плотность возрастает в кислой среде (pH 0-2), а потом остается практически постоянной до pH = 5. В щелочной среде также наблюдается увеличение оптической плотности. Такой характер зависимости согласуется с литературными данными [5]. Так, наиболее устойчивые формы комплексных соединений образуются в области pH 3-6, что и прослеживается в нашем случае.

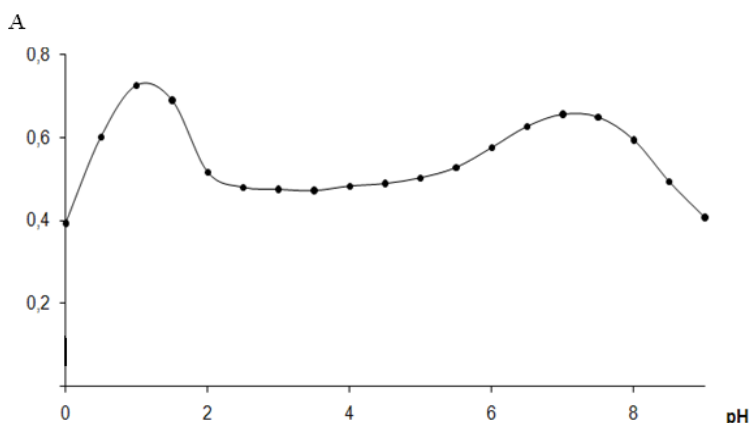


Рисунок 4 Зависимость оптической плотности от кислотности раствора: $c(\text{Qu}) = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $c(\text{Re}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 50% об. этанола, $\lambda = 470$ нм, $l = 1$ см

В результате проведенных исследований изучена реакция комплексообразования кверцетина с ионами рения (IV) в водно-этанольной среде. Найдены следующие оптимальные условия проведения данной реакции: содержание этанола 50% об., 2 - кратный избыток восстановителя, pH 2-5, исследование проводили через 15 мин после приготовления растворов. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для разработки качественного и количественного определения рения (IV) в растворах его чистых солей и промышленных объектах.

Литература

- 1 Литвиненко В.И., Оболенцева Г.В. Химическое и фармакологическое исследование флавоноидов солодки голой и солодки уральской // Мед. Промышленность СССР.- 1964.- Т. 18, № 10.- С. 20-23.
- 2 Хаджай Я.И., Оболенцева Г.В. Фенольные соединения и их биологические функции.- М.:Л. – 1968.- 365 с.
- 3 Зейнульдина А.С. Выделение, химическая модификация и изучение взаимосвязи «структура-биоактивность» в ряду флавоноидов *Salsola collina* Pall. и *Serratula coronata* L.: диссертация канд. хим наук.- Караганда.- 2008.- 155 с.
- 4 Birjees Bukhari S., Memon S., Mahroof Tahir M., Bhangar M.I., Synthesis, characterization and investigation of antioxidant activity of cobalt-quercetin complex, Journal of Molecular Structure 892. -2008.-P. 39-46.
- 5 Bukhari S.B., Memon S., Mahroof-Tahir M., Bhangar M.I., Synthesis, characterization and antioxidant activity copper-quercetin complex, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.-2009.-P. 1901-1906.
- 6 Chen W., Sun S., Cao W., Liang Y., Song J., Antioxidant property of quercetin-Cr(III) complex: The role of Cr(III) ion, Journal of Molecular Structure 918. -2009.-P. 194-197.
- 7 Cornard J.P., Merlin J.C., Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al(III), Journal of Inorganic Biochemistry 92. -2002.-P. 19-27.

КВЕРЦЕТИН МЕН РЕНИЙДІҢ (IV) КОМПЛЕКС ТҮЗІЛУ РЕАКЦИЯСЫН СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІС АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ.

О.П. Лойко*, **А.И. Халитова***, **Р.М. Мәулетова ***, **Б.И. Төлеуов ****, **С.М. Әдекенов ****

Спектрофотометриялық әдіспен ренийдің (IV) кверцетинмен комплекс түзуі зерттелді. Боялған қосылыс сулы-этанолды ортада түзілетіні көрсетілді. Берілген жүйеде комплекс түзілуінің оңтайлы жағдайлары табылды.

THE STUDIES OF THE COMPLEX FORMATION REACTION BETWEEN QUERCETIN AND RHENIUM (IV) USING SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

O.P. Loiko*, **A.I. Khalitova***, **R.M. Mauletova***, **B.I. Tuleuov****, **S.M. Adekenov****

Interaction between quercetin and rhenium (IV) was studied by spectrophotometric method. It was shown, that quercetin forms colored compound with rhenium (IV) in water – ethanol medium. Optimal conditions of complexation in this system were found.

ОБРАЗОВАНИЮ НЕЗАВИСИМОГО КАЗАХСТАНА – НАШ ПРОФЕССИОНАЛИЗМ

Е.А. Мамбетказиев

Казахстанско-Американский свободный университет, Усть-Каменогорск, Казахстан,
kafu_ukg@mail.ru

В статье автор рассматривает систему высшего образования Республики Казахстан с позиции частного вуза, предлагая инновационные идеи в данном вопросе. Приводятся примеры и рекомендации по основным проблемным моментам современного образования.

Осмысливая накануне 20-летия Независимости созидательный путь, пройденный Казахстаном, главным достижением нашего общества оцениваю мир и согласие. Издавна Казахстан становился «второй родиной» для представителей самых разных национальностей (их на территории Республики – более ста). Думаю, что вековая мудрость моего народа стала поистине благодатной почвой для сохранения их единства. Не спорю, определенные катаклизмы были. Но они не приводили к необратимым последствиям. Пожалуй, это самый главный позитивный урок для наших потомков, и самое ценное наследие, которое мы сможем оставить молодому поколению казахстанцев. А успешная интеграция Республики в современное международное пространство ещё более усилила это наше достояние. Вместе с тем, на пути к достижению прогресса, подлинной демократии, уровня цивилизованного общества нам предстоит решить целый ряд проблем.

Прежде всего, нам следует восстановить разорванную связь между поколениями: они иногда говорят на разных языках. И во многом это будет зависеть от нашего умения сохранить свои национальные традиции, нравы, жизненные принципы, условия организации быта. Если мы не сумеем передать молодому поколению свой опыт, и негативный, и положительный, молодые люди войдут в реальную жизнь эмоционально слабыми. А они должны научиться справляться со стрессами, огромными нагрузками современного общества. Особенно меня тревожит отсутствие необходимой преемственности в нашей науке, положение и статус интеллектуалов, ученых. Если мы движемся к цивилизованному обществу, статус этот должен возрастать. Вот куда нужно вкладывать инвестиции – в развитие человеческого потенциала, интеллекта нации. Именно этот фактор позволит нам осуществить тот рывок, о котором мечтали наши предки, о котором говорят сейчас политики. Мы должны сохранить одно из исторически сложившихся проявлений мудрости моего народа – глубокое уважение потомков к старшему поколению. Мы обязаны сберечь национальный характер народа Казахстана!

Если хотите, это призыв ко всем моим соотечественникам, к политической элите, к избранным народом депутатам, представителям власти, от профессионализма и мудрости которых зависит благо народа. Ведь, по сути, элита – это те, кто берет на себя ответственность за других, а не те, кто получает право пользования общественными ресурсами. Это умение служить обществу. Следует принять меры, чтобы преодолеть опасность разрыва преемственности поколений ученых. Для подготовки из числа наиболее талантливых выпускников казахстанских вузов широко образованных специалистов нужно более продуктивно использовать научные школы отечественных академиков, базу Академии наук РК. Под руководством маститых ученых, руководителей крупных научных школ можно осуществлять подготовку высокопрофессиональных специалистов. Использование современных информационных технологий, установка на коммуникативность научных направлений, освоение трехязычия, знание культуры, экономики, истории Казахстана, политики президента страны послужит основанием для абсолютной их востребованности. Это будет поколение ученых, мыслящих масштабно в условиях современной глобализации и в то же время сориентированных конкретно на отечественный материал, его специфику, на путь служения науке Казахстана.

В сочетании с подготовкой кадров за рубежом по президентской программе «Болашак», в условиях нового «Назарбаев-Университета» эта модель окажется вполне приемлемой, разумной. Ведь цель остаётся неизменной: привлечение молодёжи к научной работе, приобщение к самым прогрессивным научным разработкам. Это возможность в активном, молодом возрасте направить свой творческий потенциал на достижение новых научных результатов, на создание наукоемких технологий. Мы должны чётко осознавать: отсутствие в XXI веке грамотных менеджеров в науке, уверенных в своих возможностях, способных идти на риск, может послужить серьёзным

препятствием на пути построения наукоёмкой экономики. Если в стране будет солидный индустриально-научный инновационный сектор, масса молодых амбициозных людей получат устойчиво оплачиваемое «завтра». Государство получит качественных управленцев, ответственных за будущее своей страны. Экономические достижения страны за последние годы свидетельствуют о формировании действенной инфраструктуры общественного развития. Сфера образования вошла в число приоритетов и является центральным звеном в системе средств, обеспечивающих демократизацию в обществе и сбалансированность его развития.

Ведущая роль высшей школы является неоспоримым фактом, выступая содержанием и показателем национального достояния страны. В условиях интеграции в мировое пространство Казахстан не остался в стороне от этого процесса. Подписан ряд двусторонних соглашений с 25 странами. Происходит адаптация казахстанской вузовской системы к мировым стандартам. В условиях преодоления сырьевой направленности структуры экономики, необходимости новой индустриальной политики, интенсивного освоения достижений науки и техники данный процесс оказался неизбежным. С целью повышения качества образования Министерством приняты конкретные меры: введена процедура аттестации и аккредитации, рейтинговая система, создана инфраструктура национальной системы оценки качества образования на всех его уровнях. Осуществляется интеграция науки и образования. Своевременной оказалась и установка президента страны на создание элитных университетов, являющихся мощными образовательноразнообразными производственными комплексами, связанными с индустрией. Успешно реализуется создание современных академических научных Центров, «технологических парков» с международным участием. Важным инструментом интенсификации интеграционных процессов явилось дистанционное образование. Об усилении в процессе формирования человеческого капитала значимости образования, высшей школы особенно свидетельствует новая «Государственная программа развития образования и науки РК на 2011-2020 г.г.», стартовавшая по Республике. Весь комплекс мер конкретно сориентирован на достижение соответствия интеллектуального потенциала страны критериям современного цивилизованного мира. В качестве наиболее существенных мер «Госпрограммы» оцениваю значительное усиление требований к вузам, введение независимых аккредитационных агентств, академической свободы и автономии вузов, объединение теоретической и практической составляющих вузовского обучения, признание потенциала конкурентоспособного негосударственного сектора отечественных вузов. Наконец-то определены действенные меры для восстановления имиджа учительского труда (новая модель оплаты труда, увеличение финансирования профессионального совершенствования, самостоятельный выбор места повышения квалификации, вплоть до зарубежных вузов).

Существенное изменение содержания обучения (переход от концепции знаний к концепции компетентности) – это действенная мера, приближающая образование к новому менталитету поколения специалистов инновационного века. Выдвинув инициативу Евразийского союза, президент Н. Назарбаев настойчиво предпринял энергичные действия для её продвижения на постсоветском пространстве. Республике удалось многое сделать в этом направлении. Решено много задач, связанных с гармонизацией законодательных актов, государственных стандартов образования и нормативно-правовой базы, в том числе и реализация международных образовательных программ. Значительную роль в глобализации высшего образования сыграло создание на территории республики международных университетов; Казахстанско-Британского технического университета, Международного Казахстанско-Турецкого университета, Центрально-Азиатского университета А. Хана. Особое место в этом перечне занимает «Евразийский национальный университет им. Н. Гумилёва», с идеей создания которого я выступал в своё время, будучи министром образования, перед главой государства. Этот вуз стал воплощением идеи организации нового сотрудничества, породившей позднее «три кита» Европейского сообщества: ЕврАзЭС, ШОС, СВМДА. Безусловно, процесс интеграции в мировое пространство требует от нас глубокого осмысления ситуации, анализа развития с точки зрения мирового опыта с учётом нашего евразийского менталитета, общности исторических корней и традиций.

Мы должны не только перенимать лучший мировой опыт, но и защищать свои, веками выработанные национальные ценности. Евразийство – это новый путь развития человечества, требующий от нас предельной разумности и профессионализма в любом нашем действии. Таким образом, задел у отечественного образования в достижении им обеспечения качества, его конкурентоспособности есть, и весьма надёжный. Роль образования Казахстана неуклонно растёт вместе с ростом влияния человеческого потенциала. Большинство инноваций в реформировании образования (региональные университеты, тестирование, непрерывность образования «бакалавр-

магистр-доктор PhD», президентская программа «Болашак» образовательные кредиты и др.) успешно внедрены в вузовскую систему, став нормативными.

Что касается роли современной школы. Я сам по образованию – учитель химии. Поэтому меня очень беспокоит проблема подготовки учителей. Современной школе нужен учительноватор, психолог, исследователь. Это личность, способная быть нравственно мобильной, конструктивной. Ученику с его новым менталитетом, самостоятельному и смелому в своих суждениях, оценках, избирательному во всём, что касается его личных интересов, пропускающему через себя мощный поток информации, нужна иная педагогика – сотрудничество «на равных». К сожалению, высшая школа не достигла пока надлежащего уровня подготовки учителей Казахстана. Но я хочу обратить внимание на другое. Убеждён: в силу возрастания требований к учителю нового века с его глобализацией и стремительным развитием научно-технического прогресса подготовка педагога новой формации должна осуществляться именно в университетах, а не в педагогических вузах. Там, где фундаментальная наука соединена с сильным блоком психолого-педагогических дисциплин. И государственный заказ на подготовку учителей не должен ограничиваться только педвузами, а распространяться и на университеты, в т.ч. состоятельные частные вузы. О национальных университетах. С их функционированием напрямую связана проблема повышения качества образования. Совершенно очевидно, что именно они должны выполнять функцию республиканских «экспериментальных площадок» для апробации ценных инноваций, отработки самых прогрессивных образовательных моделей и технологий, адаптируя их к опыту отечественной высшей школы, менталитету нашего студенчества. Однако особых приоритетов эти университеты пока не обнаружили. Хотя Министерство явно ориентирует национальные университеты на статус инновационных. Нужен принципиально новый подход к формированию национальных, опорных университетов, к усилению меры их ответственности за своё предназначение. Считаю, что категорию национальных и элитных вузов должно составлять не более 1520 вузов республики. Остальные, в том числе и частные, должны вступать в конкурентную борьбу за свой имидж в глазах общества. Пусть это будет здоровая конкуренция. Тогда и не будет необходимости делить вузы на государственные и частные. Само имя состоятельного учебного заведения будет «пропуском» в профессиональный элитный мир. А пока... Президент страны выступает с идеей создания уже не национальных, а элитных университетов и оперативно воплощает её в реальность. (Кстати «Назарбаев-Университет» в «Госпрограмме» определен в качестве «эталона казахстанского вуза»). Будем надеяться, что для нашей вузовской системы он станет действительно мощным подспорьем в решении её стратегических задач).

Думаю, не надо бояться этого слова – «элита». Мировой опыт показывает, что инновационные явления в экономике стимулируются и обеспечиваются преимущественно, наиболее высокопрофессиональными специалистами. Стремление начать подготовку таких элитных управленческих кадров, отвечающих мировым требованиям, было поддержано Комиссией Евразийского Союза, Агентством США по международному развитию, Британским фондом «Нью-Хау», правительствами, крупными компаниями зарубежных стран. Несомненно, национальные и элитные университеты – это «полномочные послы» политики главы государства в сфере образования, в них формируется надёжный резерв национальной интеллектуальной элиты Республики. Отсюда – их ко многому обязывающий статус, который предстоит подкрепить конкретными делами. Та же кредитная технология, дистанционное образование, заимствованные из опыта других стран, должны были быть тщательно отработаны на базе именно этих вузов. На деле же все издержки поначалу непривычных моделей каждый вузовский коллектив отрабатывает по-своему, переживая болезненный процесс их адаптации. Разве это допустимо? Новая «Государственная программа развития образования и науки», наконец, предусмотрела выборность ректоров. Только следует уточнить, на мой взгляд, сам механизм этой выборности. Первоначальный этап выборов тайным голосованием должен проходить именно в самом коллективе вуза в присутствии представителей Министерства, руководителей области, обеспечивая предельную «прозрачность» процедуры. В качестве альтернативы к получившим большинство голосов кандидатурам могут быть представлены предложения самого министра, научных Центров, Академий, Акимата области. Окончательный выбор и назначение указом – за президентом страны (в случае национальных и элитных вузов) или за Министерством. Такая технология целесообразна уже потому, что ректорский корпус выступает в качестве полномочного представителя политики президента, несет персональную ответственность за качество образования. А выборность становится гарантией «чистоты» ректорских рядов. Будет преодолён, наконец, субъективизм в подборе кадров, а судьба многотысячных коллективов не будет зависеть от чьих-либо амбиций или корыстных целей. Слишком много накопилось фактов, когда

даже достигшие высокого уровня университеты, попадая в руки людей случайных, теряют свой потенциал и возможность дальнейшего полноценного развития. Теряя своих профессионалов, вынужденных уходить в другие вузы. Вместо уверенных, слаженных действий коллектива – растерянность, стремление как-то приспособиться к новым порядкам новых руководителей, чтобы удержаться на своём месте. Отсюда – разобщённость, разрушающая наработанные годами позиции даже авторитетного вуза. Современная вузовская система, сориентированная целиком на педагогику сотрудничества, рассчитана именно на творческое сотрудничество ректора со своими единомышленниками – педагогическим коллективом. Не подавляя своей авторитарной властью, а развивая мотивированную сферу, создавая ситуацию успешности их работы. Мировой опыт показывает, что на современном этапе развития общества решение большинства актуальных социально-экономических проблем возможно только с привлечением науки на основе концентрации научных, финансовых и материально-технических ресурсов на приоритетных направлениях. Полагаю, что именно этим было продиктовано решение руководства страны об упразднении Национальной Академии наук как государственной структуры. Но совершенно очевидно, что в статусе общественного это объединение лишается реальных механизмов воздействия на развитие науки. Потому что источник финансирования это её краеугольный камень. Очень важна и государственная политика в отношении науки: где оно поддерживает общественное объединение ученых, а где рассчитывает в своих действиях только на себя. Благо, что новой «Государственной программой» предусмотрена достаточно разумная политика государства по преодолению, прежде всего, разрыва между наукой и образованием. Старение научных кадров, крайне неэффективное использование вузовского потенциала для исследовательской деятельности, отсутствие должной отдачи от огромного арсенала вузовских преподавателей, имеющих учёные степени – всё это нам предстоит поэтапно приводить в соответствие. Подготовка научных и инженерно-технических кадров должно быть единым целым. Научные кадры должны быть связаны со студенчеством, участвовать в дальнейшем процессе, готовить себе научную смену. Это – надёжный путь к «омоложению» стареющей Академии. Студенты, проявившие интерес к научной работе, уже в процессе учёбы в вузе должны быть привлечены к выполнению инновационных разработок и получать навыки создания интеллектуальной собственности, подготовки дипломных работ по инновационным проектам. Испокон веков во всём цивилизованном мире наука всегда создавалась именно в университетах, которые являются важным составляющим экономики. Мощные научно-образовательные Центры нужно создавать именно на базе национальных и элитных университетов (в «Госпрограмме» они уже названы национальными исследовательскими университетами). Вокруг них смогут группироваться солидные НИИ, перспективные промышленные предприятия, компании, научные школы, объединяющие большие группы учёных, высококвалифицированных в своей специальности. Настоящим прорывом в данном направлении станет, судя по данным «Госпрограммы», использование возможностей «Назарбаев-Университета», где сформированы три новых научных Центра международного уровня, где наука будет органически объединена с учебным процессом. Самой НАН РК следует, на мой взгляд, вернуть статус государственной организации. Считаю, что значительно возросшего госфинансирования науки вполне достаточно для содержания Академии, её научно-исследовательских институтов. Любой университет, заинтересованный в своём научном росте, должен иметь возможность заключения договоров, контрактов с Академией наук, НИИ на «поштучную» подготовку специалистов высокой квалификации конкретного профиля (например, для Восточного региона – по атомной энергетике). Благо, что «Госпрограммой развития образования и науки» определены приоритеты в научных исследованиях, которые исходят из стратегических интересов государства, чтобы не расплываться на неприемлемые и нерентабельные. Обнадёживает и система финансирования, где акцент сделан на целевое и грантовое, базирующееся на привлечении кроме государственных, средств бизнес-сообществ, крупных компаний и Банков, предприятий. Свою существенную роль должны сыграть меры по привлечению в страну научно-педагогических кадров из ведущих научных и образовательных центров мира. Конечно, нельзя утверждать, что в казахстанской науке нет ярких, международно-признанных учёных – они есть. У нас действует целый ряд научных школ, имеющих высокий международный авторитет в различных отраслях знания. Это – наш бесценный капитал. Но и при таком обнадёживающем раскладе мы не можем «вариться в собственном соку». Нужна научная мобильность, противопоставленная «утечке мозгов» за рубеж. Тем более, что опыт у Республики есть. К примеру, Казахстанско-Американский свободный университет международного партнерства, уже 17 лет успешно практикует участие иностранных специалистов ведущих университетов США, Канады, всемирно известных компаний, фирм, корпораций, банков, судов всех уровней в учебном процессе, в организации научных исследований.

Хорошо, что наше Министерство планирует в ближайшее время расширение в этом плане сотрудничества с мировым сообществом, попытку возвращения казахстанских учёных, ранее выехавших за рубеж, и добившихся конкретных результатов научных исследований. Действительно, даже если каждый из них подготовит по 510 казахстанских ученых новой формации, это будет неплохое подспорье в максимальном приближении отечественной науки к её эффективным результатам. Далее. На сегодняшний день Казахстан уже вошел в систему «Образование через всю жизнь». Сегодня это очень модная фраза, которую используют во всём мире. Больше 20 лет назад ЮНЕСКО впервые призвало мировое академическое сообщество задуматься, как заставить человечество учиться всю жизнь.

В современном мире действуют общие для стран закономерности, обусловленные особенностями постиндустриального развития и формированием общества, основанного на знаниях. Образование и профессиональные умения становятся факторами достижения экономического успеха. Формальное образование перестаёт быть процессом трансляции знаний – акцент перемещается на умение учиться всем и каждому, на самостоятельное освоение знаний. Возрастает роль неформального образования. Разумеется, этого требует время. По данным ЮНЕСКО, с 2010 года удвоение знаний происходит каждые 72 часа. Очевидно, что отечественное высшее образование, так же, как и Россия, выпускает специалистов, отставая на три-четыре, а то и более поколений в области техники и технологий. Но наши амбиции сориентированы на превращение из страны с сырьевой экономикой в страну инноваций, что определено на государственном уровне. Поэтому нам следует основательно взвесить наши возможности, чтобы «обучение в течение всей жизни» воспринималось не как лозунг, а как синоним непрерывного образования. И начинать нужно со школы.

Это во-первых. Можем ли мы уверенно утверждать, что наше начальное и общее среднее образование даст детям возможность реально сформировать те базовые умения и знания, которые обеспечат им успешность самореализации в дальнейшей жизни? Скорее всего, нет. Важно, чтобы в школе обучали не запоминать, не усваивать знания, а выделять главное из потока информации. Понимание приводит к умению применять знания. Человек, личность постиндустриального общества должна быть приучена к профессиональной мобильности, к постоянному обновлению знаний. К сожалению, для части наших студентов время обучения в вузе – «отбывание срока» для получения диплома, а не для развития интеллекта. Это огромная проблема, игнорирование которой ведёт к катастрофам, и не только духовным. Специалист, довольствующаяся уже к 30 годам своим уровнем знаний и не намеренный дальше приобщаться к мировому прогрессивному опыту – это ненадёжный задел для конкурентоспособности страны. Во-вторых, нам предстоит обеспечить систему образования всех уровней квалифицированными преподавателями, сформировать прозрачную и взаимовыгодную модель государственного и частного инвестирования, увеличить объём инвестиций в образование и профессиональное обучение, обеспечить механизмы официального признания ранее полученного и неформального обучения, содействия изучению иностранных языков, культуры предпринимательства и т.д. И ещё одно важное условие: наличие конкурентного рынка труда, на котором рабочие места заполняются не в зависимости от степени родства работодателя, дружеских связей, а по степени квалификации, наличия дополнительных профессиональных возможностей. Оптимизация вузовской системы. Если раньше в Республике было порядка 70 вузов, позднее их число перевалило за 200. Такой количественный рост происходит без дополнительных инвестиций, путем отвлечения ресурсов от действительно солидных вузов. Ежегодно по этой причине «уходит» примерно 2025 млн. долларов, когда как государством на гранты выделяется гораздо меньше средств.

Правда, новая «Государственная программа» констатирует, что число вузов Республики сокращено сегодня до 148. И вся надежда – на дальнейшее максимальное усиление требований к аттестации, аккредитации вузов страны. Другого выхода нет, когда речь идёт, по сути, о профанации статуса высшего образования, допускающего функционирование подобных «псевдовузов», порочащих честь отечественного образования. Отсюда следует, что если в перспективе ресурсы объединить, в каждом регионе можно создать один крупный современный региональный университет, способный выдержать любую конкуренцию на международном уровне. Такие вузы смогут осуществлять функцию координатора регионального образовательного процесса, выступать в качестве стратегического партнёра местных органов власти. Создание укрупнённых региональных университетов позволит эффективно решать проблемы финансирования и развития материально-технической базы регионов. Будучи министром образования, по опыту ВКГУ, как первого регионального вуза, я способствовал открытию аналогичных университетов в Атырау, Талды-Кургане, Петропавловске, Павлодаре, Акмоле. Принимая во внимание, что в Казахстане – большая территориальная удалённость областей, существенное различие их экономической ориентации и

инфраструктуры, а, значит, в потребности в кадрах конкретных профессий, именно региональные университеты могут спрогнозировано, гибко, предельно рационально использовать выделяемые государством средства. Сама область должна формировать заказ на специалистов и выделять гранты, финансировать нужные специальности. Конечно, данный процесс предполагает объединение, укрупнение вузов. А пока в одном только Восточном Казахстане, например – 3 госуниверситета, дублирующие друг друга по целому ряду специальностей, а государство оплачивает содержание 3х ректоров, 15 проректоров. При этом в большинстве своём материально-техническая база этих университетов требует значительной модернизации, создания современных научных лабораторий. Переизбыток однотипных специалистов пополняет ряды работающих не по профилю подготовки или вообще безработных. Зато промышленность региона не получает дефицитных специалистов электронной, электротехнической промышленности, машиностроения, атомной энергетики, сельского хозяйства и др. Где же логика? Региональный университет должен быть один на область, но имеющий в структуре все необходимые факультеты, включая педагогический. А для Республики они могут вести подготовку не более, чем по 23 специальностям согласно своим приоритетам, подтверждённых государственной аттестацией и аккредитацией. Это же разумно. Одновременно с этим объединение части вузов в солидные учебно-научно-производственные комплексы решит и наболевшую демографическую проблему, которая продлится, скорее всего, до 2015-17 г.г. В своё время я был автором многих инноваций в реформировании образования. Фактически все инициированные мной элементы реформирования внедрены в вузовскую систему. И как сказал в своём интервью министр Б. Жумагулов, «сегодня казахстанская система подготовки кадров нуждается уже не в реальной реформе, а в доведении преобразований до логического конца». Остановлюсь лишь на некоторых моментах необходимой корректировки. Первое. Тестирование. Сами тесты нужно сделать устными и письменными, их следует дополнять собеседованием с обучающимся, проверяя не просто его знания, а общеучебные и профессиональные компетенции, умение выделять главное, применять знания к решению конкретной проблемы. Процесс тестирования надо сделать многоэтапным, ежегодным (начиная со старших классов). А на выходе выпускника школа сможет отразить результаты роста его потенциала в итоговом индивидуальном сертификате. Тогда не будет неожиданностей, случайностей. Данные ЕНТ в сочетании с сертификатом дадут, несомненно, предельно объективную картину. Для особо одарённых следует учитывать результаты их участия в предметных олимпиадах, конкурсах.

Второе. Ранжирование вузов требует прозрачности, достоверности. Абитуриент, набравший необходимые баллы, особенно обладатели гранта, их родители должны располагать исчерпывающей, легко сравнимой информацией о том, для какого из вузов Республики выбранная им специальность является приоритетной. Это же элементарно. Однако до сих пор мы не можем выстроить эти данные в строгий логический ряд. Неужели это так сложно? Есть необходимость и в строго дифференцированном подходе к установлению порогового балла по блокам специальностей, в т.ч. конкретно для национальных университетов. Дополнительное, персональное собеседование уже в стенах самого университета с использованием его ведущих специалистов может окончательно подтвердить истинные возможности и готовность абитуриента к будущей специальности.

Третье. Усилия следует направить и на преодоление неравномерного насыщения рынка труда переизбытком специалистов отдельных сфер за счёт научного прогнозирования потребности в кадрах. Хорошо, что новая модель финансирования высшего образования обеспечила финансирование субъекта, а не объекта. Теперь деньги «не сидят» в конкретном вузе, а «передвигаются» вслед за обучающимся.

Четвёртое. У вузовской системы Казахстана есть возможность постепенного перехода от обычного усредненного диплома к диплому конкретного вуза. Произойдёт естественный отбор: кто из вузов даёт подготовку, а кто – только диплом. При этом главный показатель состоятельности вуза – востребованность, трудоустроенность его выпускников. Пятое. С некоторым запозданием Казахстан открыл, наконец, на равных дорогу негосударственному сектору, что положительно оценено мировым сообществом. Частные вузы очень гибкие, они оперативно вводят новые программы по запросам рынка, эффективнее и результативнее в индивидуализации обучения (за счёт малого контингента). Теперь следует сделать следующий шаг: наравне с государственными, конкурентоспособные частные вузы должны получать право на серьёзную помощь государства: пользование помещениями на безвозмездной основе, льготные кредиты, имущественная, информационная поддержка. И последнее. Формирование Казахстанского Совета ректоров и четырёх региональных Советов (Западного, Южного, Восточного, Северного). Независимый орган, концентрирующий профессиональный опыт ректорского корпуса, должен быть наделён правом

привлечения к рассмотрению основополагающих проблем образования и науки депутатов Сената, Мажилиса, членов Правительства. Это придаст весомости рекомендациям Совета.

БІЗДІҢ КӘСІБИЛГІМІЗ – ТӘУЕЛСІЗ ҚАЗАҚСТАННЫҢ БІЛІМІ ҮШІН

Е.А. Мамбетказиев

Мақала авторы Қазақстан Республикасының жоғары білім беру жүйесіне жеке меншік ЖОО көзқарасымен қарап, осы мәселе тәңірегінде инновациялық ұсыныстар жасайды.

OUR EXPERIENCE FOR EDUCATION IN INDEPENDENT KAZAKHSTAN

E.A. Mambetkaziev

The author considers the higher education system of Kazakhstan from the standpoint of the private university offering innovative ideas in this sphere.

УДК 504.5

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ДЕЙСТВУЮЩИХ ХВОСТОХРАНИЛИЩ

Е.А. Мамбетказиев¹, Ф.И. Лобанов², Р.А. Мамбетказиева¹, А.Е. Мамбетказиев¹

¹ Казахстанско-Американский свободный университет, Усть-Каменогорск, Казахстан, kafu_ukg@mail.ru, ²ООО «КНТ Плюс», Москва, Россия, info@kntp.ru

В статье поднимается вопрос о повышении экологической безопасности действующих хвостохранилищ. Приводятся данные статистики. Авторы предлагают один из способов, который позволит предотвратить пыление пляжей хвостохранилищ обогатительной фабрики под действием ветров в засушливый летний период.

В условиях использования природных ресурсов и интенсивного вовлечения их в хозяйствующую деятельность наносится все более ощутимый ущерб самой природе. Окружающая среда теряет свою уникальную способность к самовосстановлению из-за часто ощущаемых мощных «залповых» воздействий на нее недостаточно продуманного антропогенного прессинга.

На фоне научно-технического прогресса особенно актуально звучат слова: «Природа – сфинкс... ставит перед каждым человеком и каждой эпохой вопрос. Счастлив тот, кто правильно на него ответит. А тот, кто не ответит или ответит неправильно, тот попадает в звериные лапы сфинкса: вместо прекрасной невесты он найдет свирепую львицу» (Ф. Энгельс) (1). Такой же вопрос время ставит и перед современной промышленностью и производством.

Экологическая проблема включает в себя вопросы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Будучи глобальной, она затрагивает интересы всего населения нашей планеты, интересы всех государств, и, наконец, каждого человека, живущего на Земле.

В последние десятилетия экологическая проблема вызывает не только серьезный интерес, но и глубокую озабоченность многих специалистов, ученых, политических деятелей и широкой мировой общественности.

Теперь «защита природы», «охрана окружающей среды» превращаются в решение жизненно важной проблемы защиты и охраны здоровья людей, живущих и будущих поколений, от ряда преступно используемых достижений научно - технического прогресса и не достаточно продуманной и неразумной хозяйственной деятельности.

Биота Земли, потребляя солнечную энергию, воду и химические вещества, синтезирует органическое вещество в живом виде. По сути, это безотходная технология, в результате которой органическое вещество, произведенное растениями из неорганических соединений, затем потребляется организмами, консументами и, на последней стадии, вновь превращается в первоначальное неорганическое вещество. Рассуждая о современных безотходных технологических проектах, практически забывают, что безотходной можно назвать только такую технологию, где на тонну сырья получают больше тонны конечных продуктов. При этом должны утилизироваться и

продукты сгорания ископаемого топлива, дающего энергию для производства продукта, а также и вода, используемая практически в любой технологии. В проблеме загрязнения среды до сих пор не рассматриваются в качестве отходов рассеяние тепловой энергии любым промышленным, транспортным или коммунальным объектом.

Человечество использует примерно 100 Гт. сырья в год, перемещая в процессе его добычи до 100 Гт. горной породы. Залежные отходы составляют значительную долю от массы исходного сырья. Для добычи и переработки сырья используется огромное количество свежей воды и энергии, на 90% получаемой за счет сжигания ископаемого топлива (2).

Территории с развитой горнодобывающей и металлургической промышленностью испытывают их негативное влияние на окружающую среду и ее экосистему. При этом огромное воздействие оказывают комплексы по добыче и переработке руд и концентратов черных, цветных, редких, благородных металлов, а также радиоактивного сырья.

Развитие горнодобывающей и металлургической промышленности во всем мире происходит в 1,5-2,0 раза быстрее, по сравнению с другими отраслями промышленности. Во второй половине двадцатого века на нашей планете было добыто многих полезных ископаемых больше, чем за всю предыдущую историю человечества.

На действующих горнорудных предприятиях окружающая среда испытывает техногенную нагрузку чаще всего под влиянием открытых и подземных горных разработок, природных отвалов, в том числе от работы обогатительных фабрик, металлургических заводов и их хвостохранилищ. При эксплуатации производственных объектов возникают техногенные процессы, которые имеют обратимые и необратимые влияния на компоненты окружающей среды, условия жизнедеятельности человека и биосферы в целом.

Накопление значительных масс твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено существующим уровнем технологий переработки соответствующего сырья и недостаточностью его дальнейшего комплексного использования. Между тем в отвалы и шламохранилища постоянно поступают огромные массы вскрышных пород и отходов обогащения и переработки минерального сырья. Одновременно удаление отходов, их переработка и хранение являются весьма дорогими мероприятиями

Восточный Казахстан является регионом с сильно развитой горнодобывающей и металлургической промышленностью. Здесь высока вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций природного и техногенного происхождения с опасными и возможно необратимыми экологическими последствиями. Это обусловлено тем, что отходы размещаются в открытых отвалах, терриконах, шламонакопителях, хвостохранилищах общей площадью до 500 га и при ежегодном пополнении их до 20 млн.т (3). Эти отходы относятся, в основном, к III-IV классам опасности, с самым широким спектром ингредиентов. Такое хранение отходов ведет к загрязнению окружающей среды вследствие пылевого рассеивания и размыва дождевыми и тальными водами. Часть отвалов расположена в водоохраных зонах, что усугубляет проблему.

Снос пыли с открытых разработок и отвалов, сухих пляжей хвостохранилищ и золоотвалов причиняет окружающей среде значительный ущерб (4). Этот фактор следует отнести к постоянно действующему потому, что атмосферная пыль, оседая на прилегающие территории, загрязняет земную поверхность, а при последующем растворении токсические соединения мигрируют в почву и в конечном итоге в подземные воды. Проблема пылеподавления действующих хвостохранилищ горно - обогатительной промышленности стоит очень остро.

Наиболее эффективным с экологической и социально-экономической позиций является комплекс профилактических мероприятий. Они направлены на предупреждение загрязнения атмосферного воздуха пылегазовыми выбросами горного производства. Существует много основных источников запыления атмосферы при производстве горных работ. Но мы остановимся на решении одной из проблем закрепления пылящих поверхности пляжей действующего хвостохранилища на примере Зырянского горно-обогатительного предприятия Восточно-Казахстанской области.

Проблема закрепления поверхности намывных пляжей хвостохранилищ и дамб имеет несколько аспектов.

Во-первых, необходимость абсолютного закрепления отработанных хвостохранилищ с максимальной длительностью действия. Наиболее полно этим требованиям на сегодняшний день отвечает биологическое закрепление. Но, на наш взгляд, более рациональное решение заключается в переработке сыпучих отходов (и песка) в блочные кирпичики различной внешней формы. Таким образом, отходы одного производства становятся сырьем для другого.

В Швейцарии разработана технология холодного механического штампования плит с

добавлением современных полимерных композиций, которые повышают экологическую безопасность плит за счет того, что ядовитые компоненты будут заблокированы внутри, без надежного выхода в окружающую среду. Такие блоки можно легко складировать, хранить, использовать в качестве дорожных покрытий или со временем – в качестве вторичного сырья для переработки по инновационным технологиям. В настоящее время уже существуют передвижные заводы для такого производства.

Вторым аспектом общей проблемы является закрепление поверхности пляжей действующих хвостохранилищ горно-обогатительных комплексов. Разработано большое количество способов их закрепления: аэродинамический, механический, гидротехнический, технологический, биологический, химический.

Остановимся на химическом способе защиты атмосферы и окружающей среды от загрязнения. Сущность химической стабилизации заключается в направленном изменении свойств поверхностного слоя намывного материала. Для этого необходимо создания противэрозийного покрытия пляжей за счет применения органических полимерных композиционных материалов. Выбор полимеров в каждом конкретном случае определяется гранулометрическим, химическим и минеральным составом хвостовых отложений и необходимой периодичностью работ. Созданное покрытие должно обеспечивать нормальную эксплуатацию намывного сооружения, не оказывать отрицательного влияния на его водный режим и обеспечить структурную сохранность закрепленных хвостов.

Из литературных данных (2,4) известны следующие показатели сдувания пыли с пылящих поверхностей хвостохранилищ (по П.И. Токмакову и др.). Так, при скорости ветра от 4 до 10 м/с и влажности хвостов 8-10% удельное сдувание пыли составляет 25 мг/м²с, а при влажности 1-2% эти показатели колеблются в пределах от 400 до 735 мг/м²с. Следовательно, увлажнение и покрытие пылящих поверхностей предохранительными твердыми «корками», пленками и другими способами можно отнести к основным мероприятиям по охране воздушного бассейна горно-обогатительных предприятий. При этом для образования устойчивой корки по предотвращению пыления хвостов достаточно иметь сцепления между частицами грунта 0,02-0,04 мПА. Имеются литературные данные (5) о том, что наиболее эффективно можно закреплять хвосты с 5%-ной влажностью раствором полиакриламида с концентрацией 0,2% и расходом 8дм³/ м² (или 18г реагента на 1м² поверхности). В процессе обработки формируется корка, обладающая высоким сопротивлением на продавливание, но, к сожалению, малой водоустойчивостью. При фильтрации через нее воды возможно полное вымывание полимера из покрытия.

В данной работе (6) представлены результаты решения проблемы пылеподавления на хвостохранилище Зырянского ГОКа АО «Казцинк», где ежегодно складировются хвосты и промышленные отходы обогащения полиметаллических руд до ~ 1,3 млн. т. и более. Хвостохранилище занимает площадь около 140 Га, в том числе, до 80 га пылящей поверхности. Для закрепления поверхности нами выбрана инновационная технология, основанная на применении реагентов фирмы «Штокхаузен-Евразия» (Германия-Россия). Реагенты являются твердыми органическими, водорастворимыми, синтетическими полимерами с высокой молекулярной массой на основе полиакриламида и сополимеров анионного и катионного характера. Содержание сополимеров изменяется от 0 до 40% с пошаговым интервалом в 5,0%. В водной растворе они являются полиэлектролитами и проявляют свойства коагулянтов и флокулянтов в кислой, нейтральной, а также щелочной средах.

Цель работы - выбор оптимального способа для пылеподавления открытых пляжей хвостохранилища ЗГОКа без существенного изменения химического состава отходов. Задача – выбор оптимального реагента и концентраций на основе лабораторных исследований.

Прежде всего, определялись основные физико-химические свойства образцов твердых отходов обогатительной фабрики с влажностью 1,0-1,5%. Образцы были отобраны весной с сухих участков пляжа. Они составляют 60-65% от массы исходной руды, пожаро- и взрывобезопасны. Агрегатное состояние шламов – твердое (песок, суглинок, глина и примеси). Содержание воды при подаче на хвостохранилище – 70%, в песках на пляже дамбы – 27-16%. Плотность сухих хвостов – 2,75 т/м³, максимальный размер частиц – 1 мм. Хвосты содержат слаборастворимые в воде компоненты и относятся к 4 классу опасности (оксиды кремния, алюминия, кальция, магния и др.).

Следующий этап работы предполагал проведение исследований по подбору реагентов и их оптимальных концентраций, обеспечивающих защиту поверхности хвостохранилища от пыления. Наряду с этим, определялась глубина образующегося защитного слоя на поверхности «песка», его твердость и прочность. Затем исследовалось влияние многократного воздействия воды на

образующийся твердый поверхностный слой («корку») и определялась длительность сохранения прочности корки под действием влаги после высыхания. Корка обладает хорошей влагопропускной способностью и достаточно слабой вымываемостью полимера.

В ходе лабораторных исследований было проверено действие на хвосты водных растворов различных марок реагентов с условным обозначением: FXA – 4, FXA – 3, FXA – 6, FXA – 7, FXK – 1, FXK – 4, FXK – 4, FXK – 0.

Концентрация растворов реагента варьировалась от 0,10 до 0,50%, пошаговая величина составляла 0,05%. Во всех случаях на поверхности сыпучих хвостов образовались твердые корки различной прочности

Все исследованные марки реагента обладают «цементирующим эффектом», но прочность образующего твердого слоя на поверхность «песка» зависит от марки и концентрации водного раствора реагента. На основании полученных данных, была выбрана оптимальная марка реагента (FXA–6). При обработке этим реагентом на поверхности образовывалась наиболее прочная корка с достаточной глубиной дренажа водного раствора полиэлектролита. Более сухие образцы (1-2% влажности) хвостовых образований лучше обрабатывать менее концентрированными растворами реагентов, а влажные образцы (2-4%) – более концентрированными, при одном и том же количестве сухого полимера.

При многократном смачивании водой прочность твердых корок «песка» в течение 10 месяцев изменялась незначительно. Специально разрушенные твердые поверхности после последующей обработки водой при высыхании восстанавливали свои свойства практически полностью.

Полученные экспериментальные лабораторные исследования позволили рекомендовать АО «Казцинк» проведение опытно-промышленных испытаний по пылеподавлению пляжей хвостохранилища ЗГОКа.

В дальнейшем были проведены успешные опытно-промышленные испытания по проверке эффективности применения реагента марки FXA–6 для подавления пыления пляжей хвостохранилища Зыряновского ГОКа в соответствии с договором между АО «Казцинк» и ТОО «ЭТЦ» (6). Все работы проводились при участии и контроле отдела охраны окружающей среды ЗГОК и Областного Территориального Управления ООС. Результаты лабораторных исследований получили опытно-промышленное подтверждение.

На основании проведенных работ сделаны следующие выводы:

- все марки FXA обладают «цементирующим эффектом», но оптимальной является FXA-6;
- оптимальный расход реагента составляет 10,0-12,5 г/м² пылящей поверхности;
- при этом расходе реагента толщина закрепленного слоя достигает 4-5 мм;
- прочность твердого слоя на поверхности пляжа зависит от марки и концентрации реагента и составляет 0,065 – 0,095 мПа. Испытания опытных образцов проводились на базе лаборатории ВКГТУ им. Серикбаева и на заводе «Керамика»;
- для предотвращения пыления хвостов достаточно сцепления между частицами грунта, равным 0,02-0,04 мПа;
- образующийся слой на поверхности пляжа обладает хорошей влагопропускной способностью и при высыхании практически сохраняет свою прочность.

Таким образом, в данной работе мы предлагаем один из способов, который позволит предотвратить пыление пляжей хвостохранилищ обогатительной фабрики под действием ветров в засушливый летний период. Опытные участки на пылящих пляжах сохранили свои пылезащитные свойства в осенне-зимне-весенний период (под дождем и снегом). При хорошей влагопропускной способности они, в определенной степени, сохранили и свою прочность

Социально-экономический эффект данной научно-исследовательской и производственной работы заключается в повышении экологической безопасности атмосферного воздуха, в предотвращении вредного влияния сыпучих отходов на поверхностный слой окружающих земель и территорий предприятия и, главное, на здоровье населения. Также, это один из способов превращения части отходов металлургических и горно-обогатительных производств в сырье огромного народно-хозяйственного назначения. Сохранение твердых отходов хвостохранилищ в улучшенных условиях позволит в дальнейшем использовать их в качестве сырья новых композиционных материалов в дорожно-транспортном строительстве. Это есть своего рода применение экологически и социально более безопасной инновационной технологии безотходного производства, что позволит создать новые экономически менее затратные дорожные покрытия для городов и сел Казахстана. В связи с этим, необходимо проведение дальнейших более крупных промышленных испытаний на территории сухих пляжей хвостохранилищ производственных

сыпучих отходов.

Литература

1. Маркс К., Энгельс Ф. Соч. - 2-е изд. - т. 20. - с. 250.
2. Лосев К.С. и др. Проблемы экологии в России/ К.С.Лосев и др.; Под ред. В.И. Данилова-Даниляна, В.М. Котлякова, М.: Б.И., 1993-347 с.
3. Адамов Р.Ж. Геоэкологический мониторинг: наблюдения, оценка и прогноз состояния окружающей среды и факторов воздействия на нее/ Экология Восточного Казахстана: проблемы и решения: справочно-информационный вестник. – Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ, 1999. - с. 12-33.
4. Справочник по борьбе с пылью в горнодобывающей промышленности / Под ред. А.С. Кузмича. – М.: Недра, 1982.
5. Отчет по научно-исследовательской работе по договору 16-97 «Инвентаризация отвалов складированных твердых отходов производств ЗГОКа АО «Казцинк». - Лениногорск-Новосибирск, 1998.
6. Отчет по договору М-13/2000-45 «Проведение подбора реагентов по предотвращению пыления с пляжа хвостохранилища Зыряновского ГОКа и опытно-промышленные испытания по их применению». ТОО «Эколого - технологический центр». - Усть-Каменогорск. 2000. – 48 с.

ҚОЛДАНЫСТАҒЫ ҚАЗБА ҚАЛДЫҚТАРЫН САҚТАУ ОРЫНДАРЫНЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ҚАУІПСІЗДІГІН ЖАҚСARTУ

Е.А. Мамбетказиев, Ф.И. Лобанов, Р.А. Мамбетказиева, А.Е. Мамбетказиев

Мақалада қолданыстағы қазба қалдықтарын сақтау орындарының экологиялық қауіпсіздігін жақсарту туралы сөз қозғалады. Статистикалық мәліметтер келтіріледі.

INCREASING OF ENVIRONMENTAL SAFETY OF OPERATING WASTE STORAGEES

E.A. Mambetkaziev, F.I. Lobanov, R.A. Mambetkazieva, A.E. Mambetkaziev

The article raises the issue. The article raises the issue of environmental safety of operating waste storagees. The data statistics are given.

УДК 662.1

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ХВОЙНЫХ ПОРОД ДЕРЕВА В СОСТАВЕ ДЫМНЫХ ПОРОХОВ

**З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, В.А. Завадский, А.Р. Керимкулова,
А.Н. Ашкеева, А. Ж. Турешева.**

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби г. Алматы, Республика Казахстан,
kazakov091952@mail.ru**

В Республике Казахстан не производят порохов. В лаборатории энергоемких материалов разработаны промышленные черные пороха (обыкновенные), в состав которых входят компоненты, производящиеся в Республике Казахстан. Сера, активированный уголь на основе абрикосовых косточек и рисовой шелухи, опилки хвойных пород дерева, содержание углерода в угле превышает более 90%. Пороха могут применяться в военном деле и промышленности для добычи облицовочного камня мраморов, габбро, гранитов и т.д.

ВВЕДЕНИЕ

Для производства пороха применяют древесный уголь чаще всего из мягких пород дерева, крушинный или ольховый. Большое значение имеет степень обжига. Степень обжига влияет на воспламеняемость пороха: порох воспламеняется тем легче, чем меньше степень обжига угля. Наоборот теплотворная способность угля растет с увеличением степени обжига, т. е. с увеличением содержания углерода. Поэтому сила пороха увеличивается с увеличением степени обжига. Гигроскопичность угля, следовательно, и изготовленного пороха уменьшается с увеличением степени обжига угля. /1/.

В Институте проблем горения разработаны углеродсодержащие наноструктурированные материалы на основе минерального и растительного сырья. Это карбонизованные: рисовая шелуха, абрикосовые косточки, опилки хвойных пород дерева. Данные виды материалов идеально подходят

для производства черных порохов, заменяя традиционный активированный уголь из мягких пород дерева.

Средний состав дымного пороха: 75% селитры (большой частью калиевой), 15% угля, 10% серы. Степень обжига влияет на воспламеняемость пороха. В пороходелии различают три сорта угля.

Таблица 1.

Сорт угля	Температура обжига. °С	Содержание углерода %
Черный	350-450	80 – 85
Бурый	280 - 320	70 - 75
Шоколадный	140 – 175	52 - 54

В настоящее время применяют преимущественно уголь с содержанием углерода 74 % – 78 %/2/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронно-микроскопическое исследование карбонизованного твердого горючего на основе абрикосовых косточек проводилось на поляризационном сканирующем электронном микроскопе. Исследованиями исходного и карбонизованных образцов показано, что путем карбонизации можно получить более развитую структуру с большей удельной поверхностью и пористостью. С повышением времени и температуры карбонизации углеродное волокно представлено в виде нанотрубок разной формы. При температуре карбонизации 650°C, наблюдается образование фуллереноподобных соединений на поверхности. $d=50-100$ нм, $l=200-300$ нм., состоящих на 92,85% из углерода являющегося высококачественным горючим. Рисунки 1, 2.

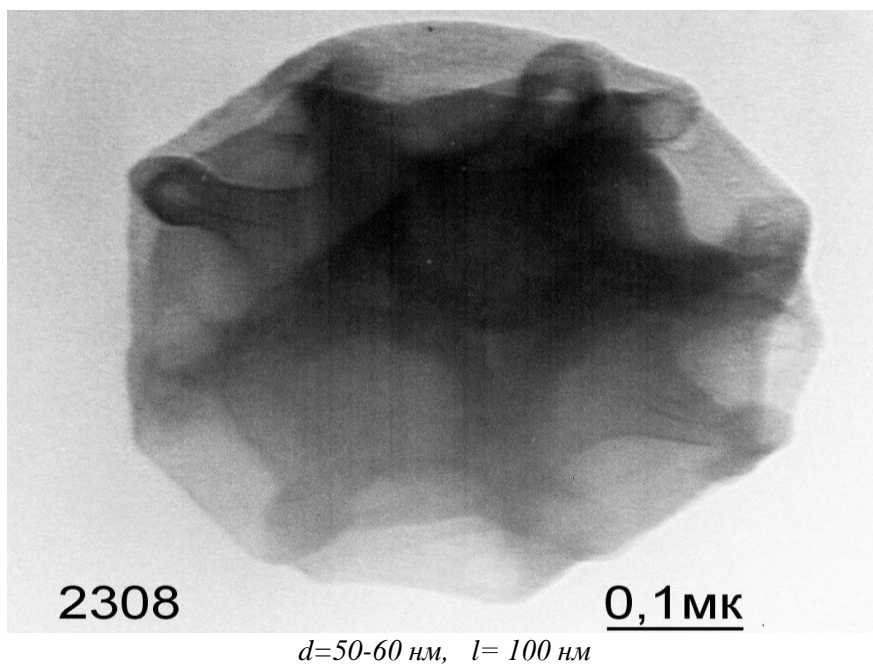
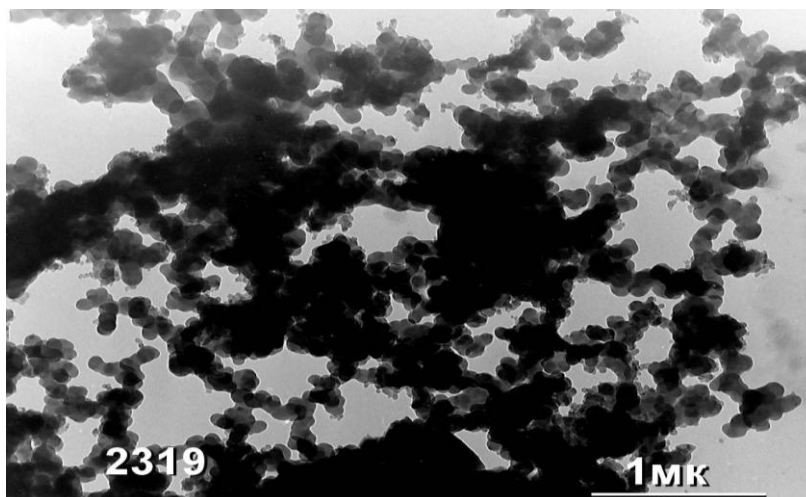


Рисунок 1. Электронномикроскопические снимки карбонизованных сорбентов АК при 750°C



$d = 10-20 \text{ нм}, l = 50-100 \text{ нм}$

Рисунок 2. Электронномикроскопические снимки карбонизованных сорбентов АК при 800°C

Таблица 2. Элементный анализ

Сорбент	C, % мас.	H, % мас.	N, % мас.	O ₂ , % мас.	Коксовый остаток, % мас.
Исходные АК	67,98	6,40	0,90	2,87	21,85
АКкарб. – 700°C	82,30	4,36	1,60	2,09	9,65
АКкарб. – 750°C	83,69	4,36	1,02	2,33	8,60
АКкарб. – 800°C	92,85	3,03	1,60	1,05	1,47

Из таблицы 2 видно, что содержание углерода в КС на основе абрикосовых косточек достигает 82,3-83,7 % при температуре 700-750°C, а при температуре 800°C – 92,85%. Эти полученные данные хорошо согласуются с литературными данными. Наибольшую удельную поверхность КС наблюдали при 800°C, однако выход продукта при этой температуре снижался почти в два раза по сравнению с 700°C. Выше 850°C происходит уменьшение величины удельной поверхности. Экспериментально найдено, что карбонизация образцов приводит к увеличению их удельной поверхности и пористости и уменьшению плотности/3/.

Для приготовления пороха применялись наноуглеродный материал, полученный из абрикосовых косточек, рисовой шелухи и опилок хвойных пород дерева.

Приготовление дымного пороха осуществлялась следующими технологическими операциями:

Тонкое измельчение и смешивание компонентов.

Получение пороховой мякоти.

Кипячение пороховой мякоти.

Сортировка на ситах.

Полученный порошок исследовался при помощи оптического микроскопа рисунок 3.

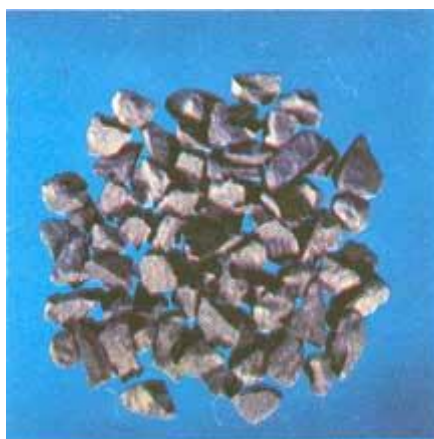


Рисунок 3. Полученный порошок из пороховой мякоти после сортировки на ситах

Полученный дымный порох применялся:

Для изготовления опытной партии огнепроводного шнура (ОШ).

Шнуровой (для огнепроводных шнуров) (калиевая селитра 77%, древесный уголь 11%, сера 12%) из слабоспрессованных зерен шнурового пороха. Замедление или ускорение горения регулировалось вводом в состав пороховой мякоти парафина.

Для изготовления опытной партии замедлителей (стопин).

Для изготовления опытной партии стандартных армейских взрывпакетов.

Проводились полигонные исследования на предмет воспламеняемости пороха в составе активированного угля из хвойных пород дерева. Готовился стандартный армейский взрывпакет из плотного картона (цилиндр). Взрывпакет оснащался огнепроводным шнуром (ош). Подрывалось по 10 взрывпакетов каждого состава АК.

Полученные результаты воспламеняемости пороха сведены в таблицу 3.

Таблица 3

Уголь (хвойные п. д.)	С, % мас.	Результаты(10 выстрелов)
Х. П. Д.карб. – 700°С	80	Отказов нет
Х. П. Д.карб. – 750°С	82	Отказов нет
Х. П. Д.карб. – 800°С	91	Отказов нет

Время горения шнурового пороха из активированного угля хвойных пород дерева.

Таблица 4

Уголь (хвойные п. д.)	С, % мас.	Результаты (горения шнуровых порохов сек.)
Х. П. Д.карб. – 700°С	80	1,5. 2,0. 1,1. 1,4. 1. 1. 1. 1,2. 1.
Х. П. Д.карб. – 750°С	82	1,1. 1,2. 1. 2. 1. 1. 1,4. 1. 1,5
Х. П. Д.карб. – 800°С	91	1,3. 1,1. 1,5. 1. 1. 1,6 1. 1,1,1.

Таблица 5

Уголь (рисовая шелуха.)	С, % мас.	Результаты (горения шнуровых порохов сек.)
РПШ.карб. – 700°С	80	1,7. 2,3. 1,8. 1,3. 1. 1,3. 1. 1,2 1. 5
РПШ.карб. – 750°С	82	1,3. 1,5. 1. 3. 1. 1. 1,6. 1. 1,3
РПШ.карб. – 800°С	91	1,4. 1,6. 1,4. 1. 1. 1,6 1,3 1,1 1,3 1,1

На основании полученных данных можно сделать выводы, что горение ОШ из мягких пород дерева отличается от модифицированных порохов незначительно. Долями секунд можно пренебречь.

По литературным данным и лабораторным исследованиям института проблем горения, результаты карбонизированных материалов абрикосовых косточек, рисовой шелухи, опилок твердых хвойных пород дерева, отличаются незначительно (сравнивалось количество углерода). Для сравнения данные приведены в таблице 5.

Проводились полигонные исследования на предмет воспламеняемости и скорости горения пороха. Готовился огнепроводный шнур из полиэтиленовой трубки, в трубку запрессовывался изготовленный порох из активированного угля абрикосовых косточек, рисовой шелухи, хвойных пород дерева. Поджигались по 10 шт. длиной 1 м. Измерялась скорость горения. Средняя скорость горения составила 1см в секунду.

Расчетные характеристики полученных порохов сведены в таблицу 6.

Таблица 6.

Порох	Q, ккал/кг	V, дм ³ /кг	T, К
Дымный	702	305	~2200

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные дымные пороха обладают высокой скоростью горения в сравнении с аналогами, т.к. содержание углерода в угле превышает более 90%. Содержание углерода может регулироваться уменьшением или снижением температуры обжига. Может найти применение как, в военном деле, пиротехнике, изготовлении огнепроводного шнура, в замедлителях (стопинах), так и добычи штучного камня.

Литература

1. Наноуглеродные материалы в составе дымных порохов Мансуров З.А., Казаков Ю.В., Алипбаев А.Н. Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы 2011г Международный симпозиум.
2. Горст А. Г. Пороха и взрывчатые вещества с 173. Москва 1972г.
3. Жылыбаева Н.К., Николаева А.Ф., Бийсенбаев М.А., Мансурова Р.М. Синтез карбонизированных сорбентов на основе абрикосовых косточек, их структура и свойства. Программны и материалы II Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов», с.164-166. Алматы 2002.

ТҮТІНДІ ДӘРІ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ҚЫЛҚАН ЖАПЫРАҚТЫ АҒАШТАРДАН ЖАСАЛҒАН НАНОКӨМІРТЕКТІ МАТЕРИАЛДАР

З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, В.А. Завадский, А.Р. Керимкулова, А.Н. Ашкеева, А.Ж. Турешева.

Тәжірибе нәтижесінде алынған түтінді оқ-дәрінің тұтанғыштық қасиеті басқалармен салыстырғанда жоғары болып келеді, өйткені көмір құрамындағы көміртегі мөлшері 90%-дан асады. Ол әскери іс, пиротехника және өнеркәсіп саласында қолданылуы мүмкін.

NANOCARBON MATERIALS OF CONIFEROUS TREES AS PART OF BLACK POWDER

Z. Mansurov, Y. Kazakov, V. Zawadzki, A. Kerimkulova, A. Ashkeeva, A. Turesheva.

Obtained black powders from coniferous wood. The carbon content of up to 90% can be used in warfare, pyrotechnics and industries.

In the Republic of Kazakhstan does not produce gunpowder. In the energy-intensive materials laboratory, developed industrial black powders (ordinary), composed of components produced in the republic of Kazakhstan. Sulfur, activated carbon, based on apricot seeds and rice husks, softwood sawdust, which have lower costs than their foreign counterparts.

УДК 662.1

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОУСТОЙЧИВОСТИ АММИАЧНО-СЕЛИТРЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, Р.Г. Абдулкаримова, А.Б. Космаганбетова.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби г.Алматы, Республика Казахстан,
kazakov091952@mail.ru

К простейшим взрывчатым веществам (ВВ) на основе аммиачной селитры (АС) марки А и марки Б относят смеси гранулированной селитры с жидкими нефтепродуктами, которые могут изготавливаться непосредственно на горных предприятиях и на специализированных заводах. ВВ данного типа не водоустойчивы. Применение метода капсулирования парафином позволило увеличить водоустойчивость до 60 мин.

ВВЕДЕНИЕ

В балансе промышленных ВВ в Республике Казахстан самое большое место занимают простейшие аммиачно-селитренные ВВ. Простейшие ВВ указанного типа в английской транскрипции обозначают индексом AN-FO (нитрат аммоний – горючее масло), в русской-АС-ДТ (аммиачная селитра-дизельное топливо), однако имеются и собственные наименования: нилит, аустенит (США), амекс (Канада), гранулекс, анабел (Великобритания). Простейшими эти ВВ называются потому, что они не содержат нитросоединений.

ВВ сравнительно безопасны в обращении, легко поддаются различным видам технологической обработки имеют невысокую стоимость/1/.

Одним из основных недостатков ВВ данного типа являются гигроскопичность, слеживаемость, низкая водоустойчивость, Недостаточная чувствительность к начальному импульсу особенно при переувлажнении и переуплотнении и др. Смеси не водоустойчивы под воздействием воды, при содержании влаги более 5% они теряют детонационную способность. Многочисленные попытки придать гранулированным смесям ВВ на основе аммиачной селитры необходимую степень водоустойчивости не увенчались успехом/2/.

Для придания гранулированным ВВ типа АС- ДТ относительной водоустойчивости в ВВ вместо жидкого горючего вводятся низкоплавкие твердые нефтепродукты, обладающие гидрофобными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторные исследования

В институте проблем горения разработан, способ капсулирования аммиачно – селитренных ВВ, легкоплавким нефтепродуктом – парафином повышающим водоустойчивость аммиачно – селитренных ВВ.

Разработаны полиэтиленовые оболочки исключающие попадание влаги в заряд в стоячей и проточной воде в течении суток.

Материалы и оборудование:

Аммиачная селитра (марки А и марки Б)

Парафин.

Жидкий азот.

Секундомер.

Сушильная печь.

Криотанк.

Весы.

Оптический микроскоп.

Исследовалась АС гигроскопичность

Аммиачная селитра марки Б

T ⁰ С	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Г%	74,1	68,2	66	61	59,1	51,5	52,6	51	48

где T⁰ С - температура

Г% - процент относительной влажности

Аммиачная селитра марки Б

С расплавленным парафином Т⁰ С 60

Т ⁰ С	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Г%	69,1	65	62,2	58,1	51,3	49,1	46,3	44,2	40.

Аммиачная селитра марки А

Т ⁰ С	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Г%	70.	67	65	59	59	48	47,5	50	47.

Аммиачная селитра марки А

С расплавленным парафином Т⁰ С 60

Т ⁰ С	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Г%	58.	55	52	52	49	46	45,5	42	42

На основании проведенных исследований видно, что гигроскопическая точка в зависимости от марки аммиачной селитры меняется незначительно.

Так при температуре гигроскопическая точка аммиачной селитры марки Б при Т⁰ С 20 Г. равна 66%. Марки А Т⁰ С 20 Г. равна 65%.

Аммиачная селитра марки Б с расплавленным парафином Т⁰ С 60 при Т⁰ С 20 Г. равна 62,2%.

Аммиачная селитра марки А с расплавленным парафином Т⁰ С 60 при Т⁰ С 20 Г. равна 52%.

Аммиачная селитра марки Б

С расплавленным парафином Т⁰ С 60

погружена в жидкий азот Т⁰ С -140

Т ⁰ С	10	15	20	25	30	35
Г%	70	70	70	70	70	70

В разработанном в лаборатории энергоёмких материалов, институте проблем горения в криотанке проводились исследования по капсулированию аммиачной селитры при сверхнизких температурах - 140⁰ С. В качестве хладагента применялся жидкий азот. Аммиачная селитра в контейнере погружалась в расплавленный парафин Т 60⁰ С и далее в криотанк. В результате отсутствовало стекание расплавленного парафина, происходило качественное капсулирования гранул аммиачной селитры рисунок 1.

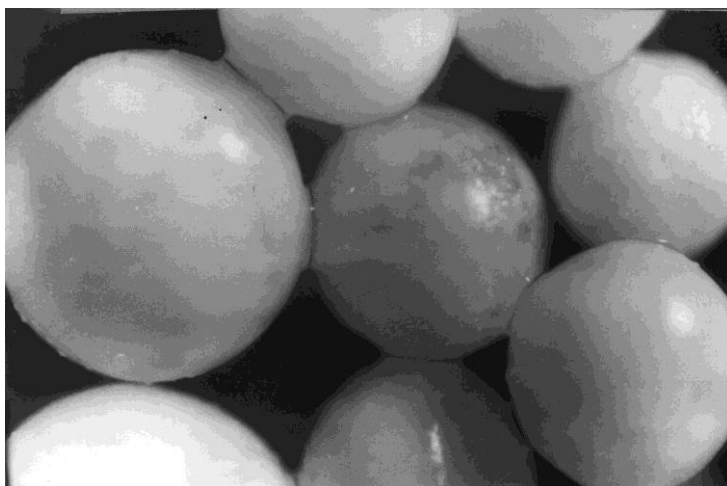


Рисунок 1. Микроснимок закапсулированной парафином АС

На микроснимке видно качественные капсулы гранул парафина.

Полученное простейшее ВВ исследовалось на предмет водостойчивости. Полученные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Аммиачная селитра, гр.	Расплавленный парафин,%	Дизельное топливо %	Охлаждение T ⁰ C -140.	Время растворения, мин.	Кол. экспериментов
100				5	10
95		5		6	10
95	5			15	10
95	5		3. мин	25	10
90	10			40	10
90	10		3.мин	60	10

Время растворения АС с 5 мин. Увеличилось при составе масс. % АС 90. парафин 10% до 60 мин.

Таблица 2

Аммиачная селитра, гр.	Расплавленный парафин,%	Дизельное топливо %	Охлаждение T ⁰ C -140.	Время нахождения ВВ в полиэтиленовой оболочке, сут.	Кол. экспериментов	Растворение
100				1.	10	Отсутствует
100		5		1.	10	Отсутствует
100	5			1.	10	Отсутствует
100	5		3. мин	1.	10	Отсутствует
100	10			1.	10	Отсутствует
100	10		3.мин	1	10	Отсутствует

Таблица 3

Аммиачная селитра, гр.	Расплавленный парафин,%	Дизельное топливо %	охлаждение T ⁰ C -140.	Время нахождения ВВ в полиэтиленовой оболочке в проточной воде, сут.	Кол. экспериментов	Растворение
100				1.	10	Отсутствует
100		5		1.	10	Отсутствует
100	5			1.	10	Отсутствует
100	5		3. мин	1.	10	Отсутствует
100	10			1.	10	Отсутствует
100	10		3.мин	1	10	Отсутствует

ПОЛИГОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Подрывалось по 10 зарядов испытываемых ВВ одновременно. Детонация полная. Отказов нет.

ВЫВОДЫ

Способ капсулирования гранул АС позволил увеличить нахождение ВВ в воде в течении 60 мин. Помещение ВВ в полиэтиленовые оболочки ВВ находилось, как в стоячей, так и проточной воде в течении суток. При проведении полигонных исследований при подрыве ВВ отказы отсутствовали.

Литература

1. Гушин В. И. Справочник взрывника на карьере. С. 42. Недра М. 1971г
2. Дубнов Л.В. Промышленные взрывчатые вещества. Москва. Недра. 1992г. стр. 237-236

АММИАКТЫ-СЕЛИТРАЛЫ ЖАРЫЛҒЫШ ЗАТТАРДЫҢ ЫЛҒАЛҒА ТӨЗІМДІЛІГІН АРТТЫРУ

З.А. Мансуров, Ю.В. Казаков, Р.Г. Абдулкаримова, А.Б. Космаганбетова.

Аммиакты селитра түйірішкітерін капсулалық орау арқылы суда болу ұзақтығын 60 минутқа дейін ұлғайтуға мүмкіндік берді. Полигондық зерттеулер өткізу барысында орындалған қопарылыс кезінде жарылғыш зат кідіріссіз жарылды.

RAISING WATERPROOF OF AMMONIUM NITRATE EXPLOSIVES

Z. Mansurov, Y. Kazakov, R. Abdulkarimova, A. Kosmaganbetova.

Developed a method of kapsulating of ammonium nitrate with liquid paraffin increase finding explosives in water for 60 minutes. Placing explosives in the plastic shell, the explosive was, as in standing or running water during the day. When conducting field tests failures were absent.

УДК 662.1

ИССЛЕДОВАНИЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ВОСПРИИМЧИВОСТИ К ИНИЦИИРОВАНИЮ АММИАЧНО-СЕЛИТРЕННЫХ ТРОТИЛ СОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

З.А. Мансуров, Е.К. Онгарбаев, Ю.В. Казаков, М.И. Тулепов, Б. Нурхамит

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби г.Алматы, Республика Казахстан,
kazakov091952@mail.ru**

В Республике Казахстан не производят тротил, тротилловые шашки, т. е. промежуточные боевики, необходимые для инициирования. Производят порошкообразные аммониты 79\21. Они дороги и требуют сложного технологического оборудования при их приготовлении. Нами разработаны грубодисперсные граммониты Мас. % 79\21, детонирующие от капсуля детонатора КД-8А.

ВВЕДЕНИЕ

Тротил практически не растворим в воде, при 20⁰С в 100 мл воды растворяется только 0,013 г. В некоторых органических жидкостях, например в толуоле и ацетоне, он растворяется легко. Растворимость тротила в органических растворителях увеличивается с повышением температуры; этим иногда пользуются для его очистки.

Тротил имеет высокую химическую стойкость и в чистом виде при обычной температуре не способен к саморазложению и самовозгоранию. При воздействии света тротил с поверхности буреет. Образующееся бурое вещество имеет ту же формулу, что и тротил, растворимо в воде и плавится при температуре 260-280⁰С. Чувствительность к удару у этого вещества выше, чем у тротила. Температура вспышки тротила около 310⁰С. Вспышка обычно не сопровождается взрывом. Горение тротила в замкнутом пространстве или при очень больших количествах может перейти в детонацию.

Для непосредственного применения на взрывных работах тротил готовят в виде гранул сферической формы диаметром 2-3 мм, иногда в виде кусков и литых зарядов.

Чувствительность различных сортов тротила к механическим воздействиям невелика.

Чувствительность тротила к удару резко возрастает, если в него попадает песок или подобные твёрдые примеси. В условиях заряжания взрывных камер имеется опасность засорения тротила породой, поэтому при обращении с тротилом нельзя применять инструмент из твёрдого металла.

Восприимчивость тротила к инициированию зависит от его физического состояния. Наиболее восприимчив тротил в порошкообразном виде, менее прессованный и очень мало восприимчив чешуйчатый, гранулированный и литой.

Прессованный тротил инициирует капсулем-детонатором № 8, или несколькими витками детонирующего шнура. Восприимчивость к детонации шашек тротила уменьшается при их намокании.

Особенностью порошкообразных аммиачно селитренных взрывчатых веществ (ВВ) является их тонкодисперсная структура, благодаря которой, достигается более равномерное распределение, чем у гранулированных ВВ распределение компонентов по составу. Такая структура обеспечивает более высокую детонационную способность, что выражается в меньшем выражении критического и предельного диаметра зарядов. Критический диаметр аммонитов и аммоналов на порядок меньше, чем у граммонитов и граммоналов. Они более чувствительны к детонационному импульсу, устойчивая детонация возбуждается в них от средств первичного инициирования (от капсулей детонаторов) и детонирующего шнура (ДШ). Более чувствительные к механическим воздействиям чем гранулированные ВВ. Детонационная способность порошкообразных аммиачно селитренных ВВ. зависит от химического состава, размера частиц, влажности, пористости и плотности ВВ в заряде. Наиболее распространенными являются смеси АС с тротилом – аммониты/1/.

ГРАММОНИТЫ (ЗЕРНОГРАНУЛИТЫ)

Широкое применение находит граммонит 79\21 предназначенный как для открытых, так и для подземных горных работ. Граммониты 30\70 и 50\50 предназначены только для открытых горных работ.

По внешнему виду граммониты представляют собой сыпучую смесь, в которой визуальнo различаются гранула АС, и частички или гранулы или чешуйки тротила. Насыпная плотность 0,85-0,9г\см³.

Грубодисперсные граммониты, в сравнении с тонкодисперсными порошкообразными аммонитами, менее чувствительны к механическому импульсу. Граммонит 79\ 21 недостаточно чувствителен к действию детонатора или ДШ, поэтому для инициирования необходимо применять промежуточные детонаторы/2/.

Нами проведены работы по исследованию тротилсодержащих граммонитов, их детонационной способности для дальнейшего применения, как промежуточных детонаторов для инициирования малочувствительных ВВ.

ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПОЛИГОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Грубодисперсные смеси аммиачной селитры (АС) с тротилом в соотношении указанном в индексе в таблице № 1, 2 АС\ТНТ. Готовя их холодным смешиванием АС (слабо измельченной) с гранулированным или предварительно зерненным (слабо измельченным) чешуйчатым ТНТ, проводили исследования детонационной способности. Микроснимок рисунок 1.

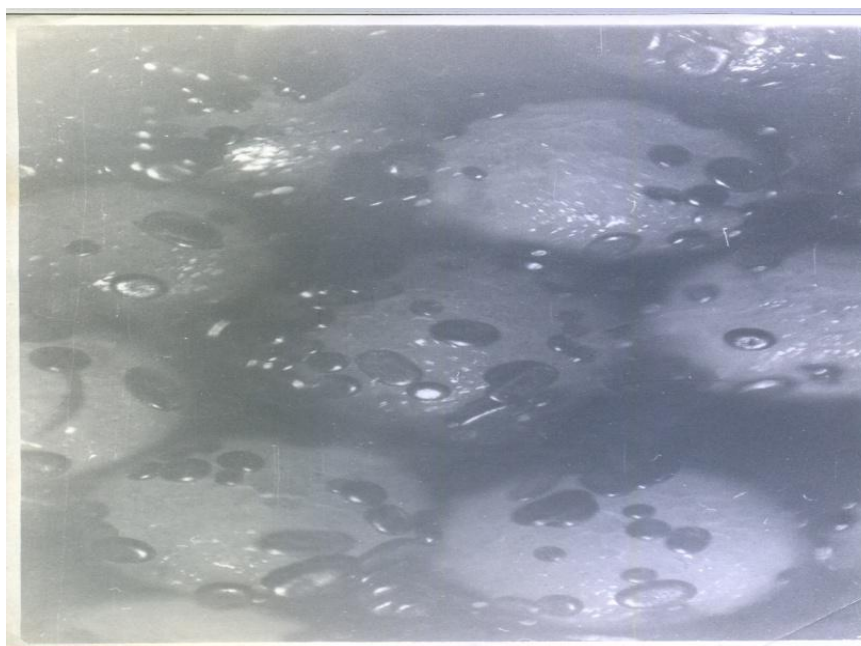


Рисунок 1. Зерногранулит 95\5

Полученные данные лабораторных и полигонных исследований сведены в таблицы 1.2. 3.

Таблица 1

Граммонит АС\тнт %	Диаметр гранул АСмм.	Диаметр гранул ТНТ мм.	Частотность отказов при инициировании ДШ количество витков 1		Частотность отказов при инициировании КД – 8А
95\5	3-5	2-3	отказ	отказ	отказ.
90\10	3-5	2-3	отказ	отказ	отказ.
88\12	3-5	2-3	отказ	отказ	отказ.
85\15	3-5	2-3	отказ	подрыв	отказ.
80\20	3-5	2-3	подрыв	подрыв	отказ.
79\21	3-5	2-3	подрыв	подрыв	отказ.

Таблица 2

Граммонит АС\ тнт %	Диаметр гранул АС мм.	Диаметр гранул ТНТ мм.	Частотность отказов при инициировании ДШ количество витков.		Частотность отказов при инициировании КД – 8А
			1	2	
95\5	1,5-1,0	1,0- 1,5	отказ	отказ	отказ.
90\10	1,5-1,0	1,0- 1,5	отказ	отказ	отказ.
88\12	1,5-1,0	1,0- 1,5	отказ	подрыв	отказ.
85\15	1,5-1,0	1,0- 1,5	отказ	подрыв	отказ.
80\20	1,5-1,0	1,0- 1,5	подрыв	подрыв	отказ.
79\21	1,5-1,0		подрыв	подрыв	отказ.

Таблица 3

Граммонит АС\ тнт %	Диаметр гранул АС мм.	Диаметр гранул ТНТ мм.	Частотность отказов при инициировании ДШ количество витков		Частотность отказов при инициировании КД – 8А
			1	2	
95\5	0,5-1,0	0,5	отказ	отказ	отказ.
90\10	0,5-1,0	0,5	отказ	отказ	отказ.
88\12	0,5-1,0	0,5	отказ	подрыв	отказ.
85\15	0,5-1,0	0,5	подрыв	подрыв	отказ.
80\20	0,5-1,0	0,5	подрыв	подрыв	Подрыв
79\21	0,5-1,0	0,5	подрыв	подрыв	подрыв

Из таблицы 1. Видно, что детонируют гранулиты от 2х витков ДШ состав масс.% 80\20 . 79\21. Таблица 2. С уменьшением диаметра гранул АС улучшается способность граммонитов к инициированию. Мас. % 82\12, детонирует от 2х витков ДШ. Мас. % 80\20, детонирует от 1 витка ДШ. Мас. % 79\21, детонирует от капсуля детонатора КД-8А. Из таблицы № 3 видно, что при диаметре гранул 0,5 – 1,0 подрыв от КД-8А происходит при мас% 80\20. 79\21.

ВЫВОДЫ

Грубодисперсные гранулиты при диаметре гранул 0,5 – 1,0 при мас% 80\20. 79\21. Без отказно детанируют от капсуля детонатора КД-8А. Могут использоваться как промежуточные детонаторы для инициирования малочувствительных ВВ.

Литература

1. Дубнов Л.В. Промышленные взрывчатые вещества. Москва. Недра. 1992г.стр. 237-236
2. Друкованный М. Ф., Кукиб Б. Н., Куц В. С. Буровзрывные работы на карьерах М. «недра» 1990 г.

ҚОСПА АРАЛАСҚАН АММИАКТЫ-СЕЛИТРАЛЫ ТРОТИЛДЕРДІҢ ЖАРЫЛҒЫШТЫҚ СЕЗІМТАЛДЫҒЫН АРТТЫРУ ЖӨНІНДЕГІ ЗЕРТТЕУЛЕР

З.А. Мансуров, Е.К. Онгарбаев, Ю.В. Казаков, М.И. Тулепов, Б. Нурхамит.

Түйіршіктерінің салмағы 80/20. 79/21, диаметрі 0,5-1,0 болатын алынған гранулиттер ҚД-8А-дан кідіріссіз детонацияланады.

RESEARCH INCREASED SUSCEPTIBILITY TO THE INITIATION OF AMMONIUM NITRATE TNT CONTAINING MIXTURES

Z. Mansurov, E. Ongarbaev, Y. Kazakov, M. Tulepov, B. Nurhamit.

Obtained by coarsely dispersed granulites with a diameter of granules of 0.5-1.0, with percentages of ammonium nitrate, 80%, TNT 20%. 79 % 21%. Reliably detonate of detonator capsule CD-8A

УДК 543.5

СЛЕДОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЕВРОПИЯ, ИТТЕРБИЯ И ЦЕРИЯ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАСТВОРЕ

Р.Н. Матакова, Г.Л. Бадавамова

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
e-mail: gul-luk@mail.ru**

В течение нескольких десятков лет на кафедре аналитической химии и химии редких элементов изучались электродные процессы с участием редкоземельных металлов (РЗМ) в соответствии с давно назревшей задачей развития редкометалльной и редкоземельной отрасли цветной металлургии в Казахстане. С целью экспрессного и высокочувствительного аналитического контроля сырья и готовой редкоземельной продукции разработаны методики инверсионно-вольтамперометрического определения низких содержаний европия, иттербия и церия при их индивидуальном и совместном присутствии в растворе.

В связи с получением чрезвычайно близких по свойствам редких и РЗМ из природного сырья в качестве сопутствующих элементов, а также переработкой отходов содержащих эти металлы, задача отдельного аналитического контроля их низких содержаний в различных объектах является весьма актуальной. Особое место среди существующих и применяемых методов контроля указанных металлов занимают электрохимические методы (в частности, инверсионно-вольтамперометрические методы), которые дают возможность определения низких содержаний веществ вплоть до 10^{-9} - 10^{-10} М при сопоставительно малой трудоемкости и достаточной доступности аппаратуры.

Кроме того, многовариантность определения, универсальность и возможности определения гораздо более широкого круга неорганических и органических веществ, определение их форм нахождения в анализируемом объекте, а также возможность и легкость их компьютеризации и автоматизации выгодно отличают электрохимические методы от используемых физических. В литературе отмечается, что конкурентоспособность электроаналитических методов, и прежде всего вольтамперометрии (ВА) по отношению к известным физическим методам анализа обусловлена не только сравнительно низкой стоимостью одного определения, но и качеством получаемой информации, т.е. высокой воспроизводимостью и точностью результатов.

В последние годы РЗМ привлекают внимание исследователей как весьма перспективные металлы, используемые в ведущих отраслях производства и обеспечивающие экономическую и оборонную безопасность любого государства. Такие области техники, как атомная энергетика, радиоэлектроника, авиационная и ракетная техника, машиностроение, приборостроение, химическая и медицинская промышленности, производство полупроводниковых материалов, специальных сортов легированных

сталей, композиционных материалов непрерывно расширяют номенклатуру применяемых РЗМ и повышают требования к их чистоте. Кроме того, в Казахстане существует сырьевая база для производства РЗМ (Кундыбайское месторождение Костанайской области), представленное минералами черчит, бастнезит, рабдофанит, также для их производства пригодны некоторые сорта каменных углей (месторождение «Каражыра», ВКО), природные шунгиты, фосфаты, фториды и другие /1/. Однако, сегодня в республике отсутствует налаженное производство чистых РЗМ и их надлежащий контроль.

Исследования электрохимического поведения редких и РЗМ на кафедре аналитической химии и ХРЭ и в ЦФХМА КазНУ им. аль-Фараби рядом авторов (Сонгина О.А., Захаров В.А., Зебрева А.И., Сагадиева К.Ж., Матакова Р.Н., Шарипова Н.С., Мусабекова А.А., Бадавамова Г.Л. и др.) проводились и проводятся на протяжении уже многих десятков лет. В 60-70-х годах на этой кафедре рядом авторов были разработаны методики амперометрического титрования некоторых РЗЭ с применением твердых электродов /2/. Однако эти методы могут быть применены либо для определения одного из РЗЭ в отсутствие всех остальных, либо для определения суммы присутствующих в растворе РЗЭ. Разрабатывались методики полярографического определения суммы РЗЭ на ртутных электродах. В настоящее время разработаны методики вольтамперометрического индивидуального определения некоторых РЗЭ методами прямой и циклической вольтамперометрии на графитовых, ртутно-пленочных и стационарных ртутных электродах при содержании этих металлов в растворе более 10^{-3} моль/л /3/. Для определения же низких содержаний РЗЭ (менее 10^{-3} М) рядом авторов предлагается только методики инверсионно-вольтамперометрического определения церия на графитовом и платиновом электродах /4/.

Анализ литературных данных показал, что европий и иттербий изучались методом прямой вольтамперометрии с применением катодных процессов на ртутных электродах, используя возможность существования наряду с трехвалентными довольно устойчивых двухзарядных ионов. Аналитических методик их определения с применением анодных процессов не существует. Между тем анодные процессы предпочтительны в случае определения весьма электроотрицательных редкоземельных элементов, восстановление которых осложняется конкурирующим выделением водорода.

В связи с этим нами предприняты инверсионно-вольтамперометрические исследования электродных процессов РЗЭ (Eu, Yb и Ce) на новом перспективном композитном электроде в отсутствие и присутствии жидкого модификатора (ртути) с целью разработки экспрессных и высокочувствительных методик определения следовых содержаний указанных элементов при их индивидуальном и совместном присутствии в растворе. Задача определения следовых содержаний РЗМ 10^{-3} - 10^{-7} М связана с насущной необходимостью разработки бедного по содержанию компонентов редкоземельного сырья.

Выбор Eu, Yb и Ce в качестве объектов исследования был сделан с учетом их представительства внутри групп РЗЭ по строению и свойствам: иттербий и европий из иттриевой группы, а церий – из цериевой. Использованный нами перспективный модификатор – ртутное мелкокапельное покрытие индуцирует выделение металла на поверхности электрода на этапе концентрирования его следовых содержаний и тем самым на 3-4 порядка повышает чувствительность инверсионно-вольтамперометрического определения.

Возможность предварительного электрохимического концентрирования следовых содержаний европия и иттербия на электроде исходила из того факта, что при катодной поляризации электрода в растворе трехзарядные ионы указанных элементов восстанавливаются до двухвалентного состояния и образуя в растворе гидроксокомплексы или малорастворимые соединения при взаимодействии с фоном, адсорбируются на электроде. Последующее окисление этих осадков дает фиксируемый аналитический сигнал.

Электроконцентрирование церия на электроде производилось в опоре на разнозарядность его ионов совершенно иначе. Церий(III) в растворе окисляли до церия(IV), который с фоновым электролитом образовывал в ацетатном растворе нерастворимый продукт гидролиза $\text{Ce}(\text{OH})_4$, в иодатном и фосфатном растворах – нерастворимые соли $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{Ce}_3(\text{PO}_4)_4$, адсорбирующиеся на электроде. В процессе анодной поляризации полученный цериевый концентрат восстанавливали и фиксировали анодный ток.

Проведенными исследованиями нами установлено, что максимальный анодный ток европия на ртутно-композиционном электроде (РКЭ) регистрируется фонах: (0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6) и (0,04 М HCl + 0,20 М NaAc, pH=5,2) при потенциалах в интервале -1,07 В ÷ -0,93 В. Для

иттербия оптимальными оказались фоновые электролиты – хлоридно-ацетатный буфер с добавкой сульфата натрия (0,20 М NaAc+0,04 М HCl + нас. Na₂SO₄, pH 5,2) (1:1) и ацетатный буфер (0,1М NaAc+0,2М HAc, pH 4,6). Максимум анодного тока иттербия наблюдался на вольтамперограмме при потенциалах -1,09 ÷ -0,90 В. Для инверсионно-вольтамперометрического определения церия были выбраны ацетатные буферные растворы (0,10М NaAc+0,20М HAc, pH=4,6; 0,04 М HCl+0,20 М NaAc, pH=5,2), фосфатные и иодатные электролиты (0,04 М Н₃РO₄ с pH 2,5 и 0,05 М КIО₃ с pH 3,0).

Для индивидуального определения следовых содержаний европия были подобраны оптимальные условия его электроконцентрирования на РКЭ. Было установлено, что наиболее четкие рельефные вольтамперограммы: 200 мВ/с на СВА-1 и 66,6 мВ/с на П-5827. Максимальное накопление европия из растворов с концентрацией (10⁻⁶÷10⁻³ М) на выбранных фонах протекает при -1,15÷-1,30 В в зависимости от выделяемых содержаний металла и природы фоновых растворов. Сопоставительный анализ анодных токов на композиционном электроде (КЭ) в отсутствие и присутствии ртути показывает, что при наличии мелкокапельного ртутного покрытия на электроде анодный ток европия увеличивается в 7 раз как следствие значительного увеличения поверхности электрода за счет модификаторного покрытия. Индуцирующий эффект ртути высок в области весьма низких содержаний металла, с увеличением концентрации европия в растворе в ходе концентрирования ртутные капли быстро насыщаются металлом в связи с малой растворимостью РЗМ в ртути и в последующем металл выделяется на поверхности капель. Поверхностная пленка металла на ртутных каплях подчиняется совершенно другим закономерностям и непригодна для аналитического определения.

Исследования концентрационной зависимости анодных токов европия показали, что для индивидуального определения металла при выбранных условиях концентрирования РКЭ перспективен для определения низких содержаний европия 10⁻⁷÷10⁻⁶ М, на ТКЭ рационально определять более высокие концентрации металла 10⁻⁵÷10⁻⁴ М.

Индивидуальное определение иттербия при содержаниях 10⁻³÷10⁻⁷ М проводили при потенциале концентрирования в интервале -1,15÷-1,30 В, времени накопления от 15 до 20 мин в зависимости от концентрации металла в анализируемом растворе на фоне смеси хлоридно-ацетатного буфера и сульфата натрия на РКЭ, при скорости развертки потенциала 200 мВ/с. Для ионов Yb(III) на фоне хлоридно-ацетатного буфера с добавкой сульфата натрия наблюдается прямо пропорциональная зависимость максимального анодного тока от концентрации во всем изучаемом диапазоне порядков n·10⁻⁶÷n·10⁻⁷ М, в отсутствие ртути на электроде инверсионно-вольтамперометрическое определение металла ограничивается для порядка n·10⁻⁴ содержанием 6·10⁻⁴М и для порядка n·10⁻³ М - содержанием 4·10⁻³М.

Сравнение метрологических параметров анодных токов европия и иттербия (таблицы 1 и 2) показывает, что более воспроизводимые результаты определения наблюдаются для более электроположительного европия. Из-за меньшей устойчивости двухзарядных ионов иттербия, образующихся при электроконцентрировании металла, метрологические характеристики его анодного тока менее воспроизводимы, чем у европия. Рассчитанные из вольтамперограмм условные константы скорости реакции окисления Me(II) до Me(III) также указывают на увеличение скорости анодного процесса с участием европия и иттербия в присутствии ртутной подложки на композиционном электроде.

Таблица 1 - Метрологические характеристики анодного тока европия на ТКЭ и РКЭ (n=10, P=0.95)

Электрод	Фоновый электролит	S_r	$t_s, \%$
ТКЭ	0,04 М HCl + 0,20 М NaAc, pH=5,2	0,06	4,30
РКЭ	0,04 М HCl + 0,20 М NaAc, pH=5,2	0,04	2,49
ТКЭ	0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6	0,07	4,81
РКЭ	0,10 М NaAc+0,20 М HAc, pH=4,6	0,04	2,69

Таблица 2 - Метрологические характеристики анодного тока иттербия на ТКЭ и РКЭ (n=10, P=0.95)

Электрод	Фоновый электролит	S_r	$t_s, \%$
ТКЭ	0,04 М HCl + 0,20 М NaAc + Na ₂ SO ₄	0,07	5,31
РКЭ	0,04 М HCl + 0,20 М NaAc + Na ₂ SO ₄	0,04	2,95
ТКЭ	0,10 М NaAc + 0,20 М HAc, pH=4,6	0,08	5,83
РКЭ	0,10 М NaAc + 0,20 М HAc, pH=4,6	0,05	3,40

На вольтамперограммах церия в интервале концентраций его ионов Ce(III) в растворе $10^{-3} \div 10^{-7}$ М регистрируются четкие катодные пики церия на композиционном электроде с потенциалами максимума в интервале $+0,20 \div +0,81$ В в зависимости от условий накопления и природы фонового электролита.

Сравнение полученных данных нашего исследования с рабочими областями потенциалов, приведенных в литературе [5,6] для платиновых и графитовых электродов показывает, что твердый композиционный электрод (ТКЭ) на фоне ацетатного буфера выгодно отличается от них более широким интервалом рабочих потенциалов, особенно в области отрицательных значений, что важно с точки зрения нахождения условий для определения РЗМ при совместном присутствии. При индивидуальном определении церия оптимальный потенциал предварительного электролиза составляет $(+0,95 \div +1,05)$ В в ацетатном буферном фоне; $+1,10$ В на фоне фосфорной кислоты и $+1,15$ В на фоне иодата калия. Оптимальное время накопления церия на поверхности твердого композиционного электрода (ТКЭ) на фоне ацетатного буфера составляет 5 минут при концентрациях ионов Ce(III) в растворе $10^{-5} - 10^{-4}$ М и 40 минут при концентрации порядка 10^{-6} М. На фоне фосфорной кислоты и иодата калия оптимальное время накопления церия на данном электроде составляет 5 минут при концентрациях исходного Ce(III) в растворе $10^{-6} - 10^{-5}$ М. Нижняя граница определяемых содержаний церия при оптимальных условиях катодной поляризации осадков Ce(IV) на электроде составляет 10^{-6} М независимо от природы фонового электролита. Наиболее широкий определяемый концентрационный диапазон и воспроизводимые величины аналитического сигнала церия наблюдались на фоне фосфорной кислоты.

Изучение возможности определения следовых содержаний европия, иттербия и церия при их совместном присутствии в растворе

Проведенные инверсионно-вольтамперометрические исследования разряда-ионизации европия и иттербия каждого в отдельности указывают на большую близость потенциалов окисления ионов металлов после их инверсии на применяемых в данной работе электродах, что является одной из главных проблем определения этих металлов при совместном присутствии. Устранение взаимного влияния определяемых элементов можно добиться либо путем варьирования природы электродного материала и фонового электролита, либо остановкой развертки потенциала при достижении максимума тока растворения осадка.

Отсутствие какой-либо значимой разницы в потенциалах окисления европия и иттербия исключает возможность использования приема остановки развертки потенциала в точке максимального тока. Изучение инверсионно-вольтамперометрического поведения европия и иттербия каждого в отдельности на фоне различных электролитов и различной электродной поверхности позволило выбрать условия их определения при совместном присутствии.

Во-первых, было изучено влияние иттербия и церия в диапазоне содержаний $10^{-6} - 10^{-5}$ М на определение европия на фоне хлоридно-ацетатного буфера как в присутствии, так и в отсутствии жидкого модификатора. Установлено, что в разработанных условиях инверсионно-вольтамперометрического определения европия присутствие иттербия и церия в диапазоне содержаний $10^{-6} - 10^{-5}$ М мешающего действия не оказывают. Во-вторых, существует также возможность определения европия в присутствии иттербия и церия на фоне смеси хлоридно-ацетатного буфера и сульфата натрия в отсутствие жидкого модификатора, так как нижней границей определяемых концентраций при данных условиях является 10^{-4} М и поэтому, более низкие его содержания не мешают определению европия. Влияние церия исключается отсутствием его аналитического сигнала в данной области потенциалов.

На основании проведенных исследований выбраны условия определения европия и иттербия при их совместном присутствии. Из-за эффекта взаимного влияния, определение иттербия в присутствии европия заключается в регистрации суммы их пиков при определенных условиях анализа. Из проведенных исследований было установлено, что сумму пиков E_u и Y_b на твердом композиционном электроде (ТКЭ) можно определить на фоне ацетатного буфера как в присутствии, так и в отсутствии жидкого модификатора и на фоне смеси хлоридно-ацетатного буфера и сульфата натрия в присутствии жидкого модификатора. Содержание иттербия может быть определено по разности суммарного пика обоих металлов и анодного пика европия.

Определение церия в присутствии европия и иттербия не вызывает затруднений из-за отсутствия аналитического сигнала последних в данной области потенциалов. Поэтому, наблюдали сохранение всех закономерностей (оптимальные условия разряда-ионизации, концентрационные зависимости, метрологические параметры), которые были выявлены при изучении церия в отсутствии европия и иттербия.

Разработанные методики были апробированы на модельных растворах, содержащих ионы всех трех РЗЭ. Правильность разработанных методик проверяли методом «введено-найдено». Результаты анализов приведены в таблицах 3-5.

Представленные данные демонстрируют достаточно хорошую точность разработанных методик для анализа низких содержаний церия, европия и иттербия в растворе. Метрологические характеристики определения европия и церия не превышают пределов, найденных при их анализе каждого в отдельности. При определении иттербия в модельных растворах происходит ухудшение воспроизводимости в 1,2 раза по сравнению с единичным определением.

Таблица 3 – Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения европия в модельных растворах ($n=10$, $P=0.95$; хлоридно-ацетатный фон; $E_n=-1,3$ В; 1-2: РКЭ, $\tau_n=20$ мин; 3-4: ТКЭ, $\tau_n=15$ мин)

№	Состав анализируемой смеси, моль/л	Введено E_u , моль/л	Найдено $X \pm t_s$, моль/л	t_s , %
1	$Ce - 2 \times 10^{-6}$; $Yb - 2 \times 10^{-6}$	2×10^{-6}	$(2,03 \pm 0,05) \times 10^{-6}$	2,46
2	$Ce - 2 \times 10^{-3}$; $Yb - 2 \times 10^{-3}$	2×10^{-6}	$(1,96 \pm 0,06) \times 10^{-6}$	3,06
3	$Ce - 2 \times 10^{-6}$; $Yb - 2 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	$(2,01 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	3,98
4	$Ce - 2 \times 10^{-3}$; $Yb - 2 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}	$(2,06 \pm 0,09) \times 10^{-3}$	4,37

Таблица 4 – Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения иттербия в модельных растворах ($n=10$, $P=0.95$; 1-2: РКЭ, ацетатный фон, $E_n=-1,15$ В, $\tau_n=3$ мин; 3-4: РКЭ, хлоридно-ацетатный буфер + Na_2SO_4 , $E_n=-1,35$ В, $\tau_n=5$ мин)

№	Состав анализируемой смеси, моль/л	Введено Y_b , моль/л	Найдено $X \pm t_s$, моль/л	t_s , %
1	$Ce - 1 \times 10^{-6}$; $Eu - 3 \times 10^{-5}$	3×10^{-5}	$(2,96 \pm 0,12) \times 10^{-5}$	4,05
2	$Ce - 1 \times 10^{-3}$; $Eu - 6 \times 10^{-3}$	6×10^{-5}	$(6,05 \pm 0,23) \times 10^{-5}$	3,80
3	$Ce - 1 \times 10^{-6}$; $Eu - 3 \times 10^{-5}$	2×10^{-3}	$(2,02 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	3,47
4	$Ce - 1 \times 10^{-3}$; $Eu - 6 \times 10^{-5}$	2×10^{-3}	$(2,04 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	3,92

Таблица 5 – Результаты инверсионно-вольтамперометрического определения церия в модельных растворах ($n=10$, $P=0.95$; ТКЭ, фон – 0,04 М H_3PO_4 ; $E_n=-1,1$ В, $\tau_n=5$ мин)

№	Состав анализируемой смеси, моль/л	Введено Ce , моль/л	Найдено $X \pm t_s$, моль/л	t_s , %
1	$Eu - 2 \times 10^{-6}$; $Yb - 2 \times 10^{-6}$	5×10^{-6}	$(5,08 \pm 0,16) \times 10^{-6}$	3,15
2	$Eu - 2 \times 10^{-3}$; $Yb - 2 \times 10^{-3}$	5×10^{-6}	$(4,88 \pm 0,17) \times 10^{-6}$	3,48
3	$Eu - 2 \times 10^{-6}$; $Yb - 2 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}	$(0,98 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	3,06
4	$Eu - 2 \times 10^{-3}$; $Yb - 2 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}	$(1,10 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	3,64

Литература

- 1 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решение. – Алматы, 2004. – 220 с.
- 2 Захаров В.А., Токушева Г.Т. Амперометрическое титрование скандия, лантана, самария и европия ферроцианидом калия // Журнал прикл. и теорет. химии. – 1974. – Вып.5. – С.50-54.
- 3 Атанасянц А.Г., Сенькин Ю.А. Электрохимическое восстановление и извлечение европия из азотнокислых растворов // Журнал прикл. химии. – 1990. – Т.63, №9. – С.2062-2066.
- 4 Fokina L.S., Popkova G.N., Fedorova N.D., Brainina Kh.Z. Determination of cerium, manganese and molybdenum in certified reference materials of ferrous metallurgy by stripping voltamperometric method with the use of inorganic and organic precipitators // J. Neuyrovsky. – 1990. – P.14-44.
- 5 Иванов В.Д., Кравцов В.И. Полярографическое изучение катодных процессов в слабокислых растворах хлоридов лантана(III), неодима(III) и диспрозия(III) // Электрохимия. – 1991. – Т.27, №7. – С.819-829.
- 6 Клетеник Ю.Б., Александрова Т.П. Субмикронная регенерация поверхности твердых индикаторных электродов. Регенерация графитового электрода // Журнал аналит. химии. – 1997. – Т.52, №3. – С.280-284.

ЕРІТІНДІДЕ БІРГЕ ЖҮРГЕН ЕВРОПИЙ, ИТТЕРБИЙ ЖӘНЕ ЦЕРИЙДІҢ ІЗДІК МӨЛШЕРЛЕРІНІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАНУЫ

Р.Н. Матакова, Г.Л. Бадавамова

Қазақстанның түсті металлургиясының сирек- және сирек жер металдары (СЖМ) саласын дамыту міндеттеріне сәйкес ондаған жылдар бойы аналитикалық химия және сирек элементтер химиясы кафедрасында СЖМ қатысындағы электродты процестер зерттеліп келеді. Сирек жер металды шикізат пен дайын өнімді экспрессті және жоғары сезімтал аналитикалық бақылау мақсатында европий, иттербий, церийдің төменгі мөлшерлерін олар ерітіндіде жеке және бірге жүрген жағдайларда инверсиялы-вольтамперометрлік анықтау әдістемелері келтірілген.

TRACE ELECTROCHEMICAL ANALYSIS OF EUROPIUM, YTTERBIUM, AND CERIUM UNDER THEIR JOINT PRESENCE IN SOLUTION

R.N. Matakova, G.L. Badavamova

In the course of several decades at the department of analytical chemistry and chemistry of rare elements there were studied the electrode processes with participation of rare-earth metals (REM) in accordance with the long awaiting problem of the development of rare-metal and rare-earth branch of non-ferrous metallurgy of Kazakhstan. With the aim of express and highly sensitive analytical control of raw materials and final product of rare-earth industry there were developed the methods of inversion-voltamperometric determination of low concentrations of europium, ytterbium and cerium under the conditions of their individual and combined presence in the solution.

УДК 577.391С574.44

СОДЕРЖАНИЕ ПОЛОНИЯ-210 И СВИНЦА-210 В ПОЧВЕ ДОЛИНЫ РЕКИ ШУ

И.В. ¹Матвеева, Е.Ю. ¹Куянова, М.М. ¹Буркитбаев

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан
Pona.matveyeva@mail.ru

Проведено радиоэкологическое обследование долины реки Шу. Концентрация полония-210 в почве составляет не более 33 Бк/кг и свинца-210 – не более 41 Бк/кг. Методом математического моделирования показано, что активность исследуемых радионуклидов в воде реки Шу через 50 лет после загрязнения не превышает предельно допустимого уровня.

Введение

Значительная часть территории Республики Казахстан характеризуется высоким естественным радиационным фоном почв и горных пород в районах урановых, ториевых и редкометалльных рудных провинций и районов. Повышение радиационного фона обусловлено внешним гамма-излучением, поступлением с воздухом, водой и пищей естественных радионуклидов уранового и ториевого рядов /1/. Весомый вклад в общую дозу облучения местного населения вносят полоний-210

и свинец-210, являющиеся одними из наиболее радиотоксичных дочерних продуктов распада урана-238. В связи с этим определение данных радионуклидов в объектах окружающей среды является актуальной задачей.

Согласно /2/ подавляющая часть ^{210}Po и ^{210}Pb в организмах наземных животных сосредоточена в костях. В мышцах и других органах их концентрация в десятки и сотни раз ниже. Однако отношение $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ в мягких тканях возрастает, что указывает на непосредственное накопление в них Po . В костях ^{210}Po образуется из ^{210}Pb /2/.

Объектом настоящего исследования является район долины трансграничной реки Шу. Одной из основных проблем района исследования является накопление радиоактивных отходов бывшего уранового производства в объеме 30,94 млн. тонн, добыча и частичное обогащение которых велось с 1956 по 1991 годы в Мойынкумском районе (Западное и Восточное рудоуправления). Кроме того, изучаемый район характеризуется наличием ряда эндогенных урановых месторождений, относящихся к Бетпакадала-Шу-Илийской ураново-рудной провинции /3/.

Экспериментальная часть

Отбор проб и пробоподготовка

В ходе полевой экспедиции в октябре 2008 года был проведен отбор проб почвы на наиболее густонаселенной части долины реки Шу – от г. Токмак до г. Шу, что составляет по протяженности около 180 км вдоль течения реки. Отбор проб почв на каждом исследуемом участке проводился методом «конверта» (четыре точки по углам и одна в центре). Места отбора проб привязывались к географическим координатам с помощью спутникового навигационного прибора - Garmin GPS 12XL (рисунок 1).

Определение полония – 210 и свинца-210 проводилось альфа-бета- радиометрическим методом при совместном присутствии. Сущность методики состоит в переведении ^{210}Po и ^{210}Bi (дочернего продукта распада ^{210}Pb) на специальную подложку и определении их активности путем измерения интенсивности альфа- излучения ^{210}Po и бета-излучения ^{210}Bi /4/. Альфа-бета-радиометрические измерения проводились на низкофоновом альфа-бета-радиометре УМФ – 2000 с полупроводниковым детектором из высокоомного кремния, легированного алюминием.



Рисунок 1. Спутниковый снимок изучаемого участка долины реки Шу с местами отбора проб.

Результаты и обсуждение

В ходе работы было получено значение концентрации полония-210, которое варьируется от 12,80 Бк/кг до 32,56 со средним значением - 18,96 Бк/кг, а концентрация свинца – 210 изменяется в пределах от 11,11 до 40,23 Бк/кг со средним значением 19,20 Бк/кг (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание полония-210 и свинца-210 в почве р.Шу

Место отбора	Po-210, Бк/кг	Pb-210, Бк/кг
г. Токмак	15,21±2,94	24,76±4,94
с. Кишмиши	12,80±2,46	16,64±3,53
п. Черная речка	32,56±5,30	40,23±7,44
с. Красный Партизан	20,74±4,25	24,08±6,27
с. Беткайнар	23,55±4,06	11,69±4,45
с. Кайнар (Благовещенка)	20,46±3,52	17,41±4,90
с. Аксу	16,33± 2,81	16,38± 3,75
Тасоткельское водохранилище	16,96±2,90	15,11±5,58
с. Енбекши	15,44±3,30	11,11±3,11
с. Новый Путь	14,71±2,62	11,36±3,53
с. Толе би	17,19±3,36	19,62±5,53

Максимальные значения полония-210 и свинца-20 были установлены в районе п. Черная речка (44,6 км от г. Токмак) - 32,56 Бк/кг и 40,23 Бк/кг соответственно (рисунок 2), что может быть объяснено влиянием бывшего уранового рудника Курдай.

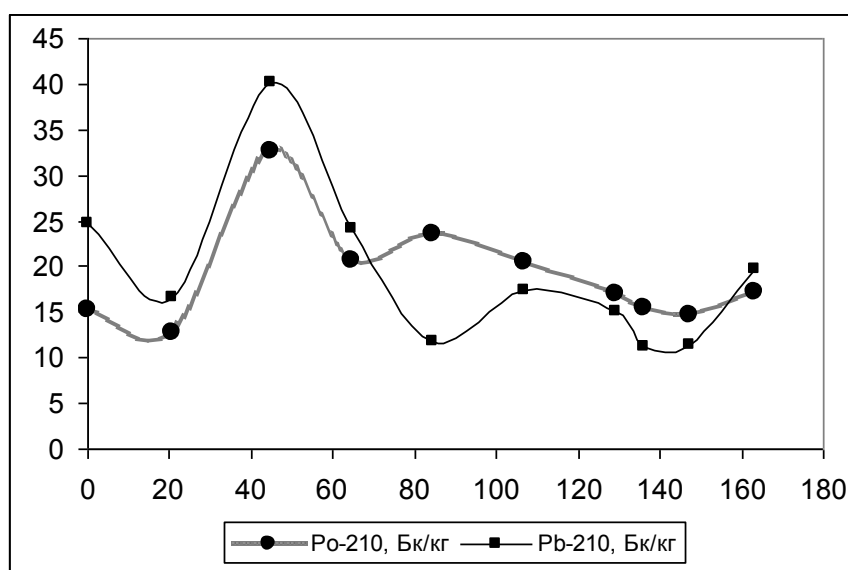


Рисунок 2. Содержание полония-210 и свинца-210 в почве долины реки Шу вниз по течению от г. Токмак

Для расчета и прогноза возможной миграции изучаемых радионуклидов в реке Шу, в рамках настоящей работы, разработана «камерная» модель рассматриваемого региона на основе результатов модельных исследований переноса радиоактивности и гидрологических характеристик этого региона /5/.

Модель представлена в виде сообщающихся камер, расположенных вдоль речной системы. В результате это реализуется в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих перенос изучаемых радионуклидов с водой, взвесями, поступление их в донные отложения.

В расчетах были учтены следующие факторы:

- все изучаемые изотопы мгновенно распределяются равномерно по всей камере;

- размер камеры выбирают в зависимости от временного интервала моделирования и скорости изменения процесса;

- камера имеет гомогенные свойства.

Модельные исследования переноса изучаемых радионуклидов вдоль реки Шу послужили основой для оценки экологически значимых концентраций радионуклидов в изучаемых водных объектах. Проведенные исследования позволяют утверждать, что лишь незначительная часть радионуклидов, будет накапливаться в Тасоткельском водохранилище.

Расчеты показали, что при наиболее вероятном варианте развития событий концентрация радионуклидов в реке Шу не создаст значимых, представляющих угрозу концентраций радионуклидов в изучаемом водном объекте. Расчет концентраций основных радионуклидов, не выявил значительного их превышения содержания (относительно общего содержания урана, приведенного в работе /3/) (рисунок 3).

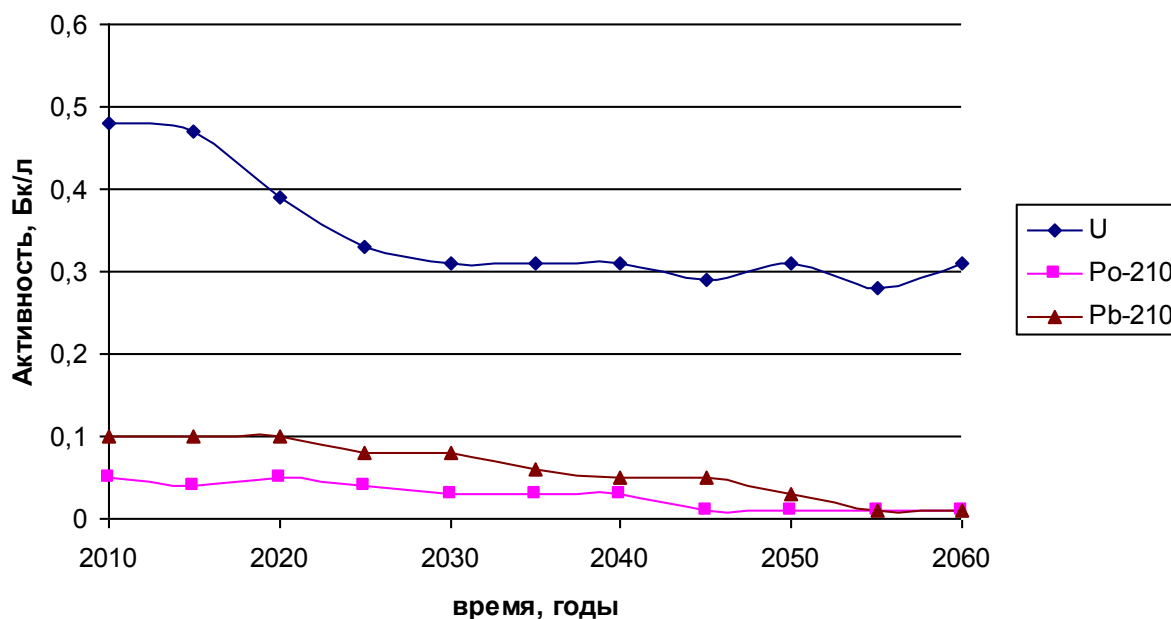


Рисунок 3 – Результаты моделирования миграции изучаемых радионуклидов в реке Шу

Предлагаемая радиоэкологическая модель применена для реконструкции динамики загрязнения воды реки Шу. Модель адекватно описала эффект антропогенного воздействия на речную систему, в соответствии с которым активность исследуемых радионуклидов в воде реки Шу через 50 лет после загрязнения не превышает предельно допустимого уровня.

Настоящее исследование было выполнено в рамках международного проекта МНТЦ К-1474 «Влияние природных залежей урана и технологических работ по его добыче и переработке на состояние окружающей среды на приграничных участках долины р.Шу Южного Казахстана и сопредельного Кыргызстана».

Литература

1. И.А. Шишков, Т.Я. Чеснокова, А.Е. Бахур. Комплекс аналитических методов при изучении радиоэкологической обстановки Республики Казахстан. // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, № 2 (10), 2009, стр.
2. Титаева Н. А. Ядерная геохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.
3. Абишева Т.Б. Радиоэкологическое состояние долины реки Шу Южного Казахстана и сопредельной территории Кыргызстана // Дис. на соиск. акад. степени «доктора философии», Алматы, 2010.
4. Инструкция № 431-ЯФ «Методика выполнения измерений удельной активности полония-210 (^{210}Po) и свинца-210 (^{210}Pb) в почвах альфа-бета радиометрическим методом с радиохимической подготовкой», М., 2001.
5. Алексеев В.В. Физическое и математическое моделирование экосистем. – СПб.: Гидрометеоздат, 1992. – 366 с.

**ШУ ӨЗЕНІ АУМАҒЫНЫҢ ТОПЫРАҒЫНДАҒЫ ПОЛОНИЙ-210
ЖӘНЕ ҚОРҒАСЫН-210-НЫҢ МӨЛШЕРІ**

И.В. Матвеева, Е.Ю. Куянова, М.М. Буркитбаев

Шу өзенінің аумағының радиоэкологиялық зерттеуі жүргізілді. Топырақтағы полоний-210 концентрациясы 33 Бк/кг-нан және қорғасын-210 концентрациясы 41 Бк/кг-нан жоғары емес. Математикалық модельдеу әдісімен, Шу өзенінің суындағы зерттелінген радионуклидтердің белсенділігі, 50 жыл бұрынғы ластанулардан кейін шектік рұқсат етілген деңгейден аспайтындығы көрсетілген.

THE MAINTENANCE OF POLONIUM-210 AND LEAD-210 IN SOIL OF THE SHU RIVER VALLEY.

I. Matveyeva, E. Kuyanova, M. Burkitbayev

Radioecological inspection of the Shu river valley is spent. Concentration of polonium-210 in soil makes no more than 33 Bk/kg and lead-210 - no more than 41 Bk/kg. By a method of mathematical modelling it is shown, activity investigated radionuclides in Shu river water during 50 years after pollution does not exceed maximum permissible level.

УДК 541.13

**НЕПРЕРЫВНАЯ ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ПРАКТИКА – АКТУАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ
ПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ К РАБОТЕ В СОЦИАЛЬНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЙ СФЕРЕ**

И.Х. Мұлдағалиева

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, e-mail: nurpeis@yahoo.com

Раскрывается содержание непрерывной педагогической практики студентов химического факультета по специальности «химия-050112».

В современной ситуации развития системы образования главным ориентиром реформы системы подготовки педагогических кадров в социально-педагогической сфере является подготовка высококвалифицированных, компетентных специалистов с инновационным, творческим мышлением, способным решать сложные профессиональные задачи в постоянно меняющихся условиях. Тенденция приоритетного внимания к подготовке кадров при решении задач совершенствования образования является глобальной тенденцией. Главным способом преобразования системы образования во всем мире является инвестирование в учителя. Педагогическая компетентность учителя может родиться только на основе его систематической и взаимосвязанной подготовки к осуществлению педагогической практики.

Студенты химического факультета по специальности «химия-050112» на 4 курсе направляются на педагогическую практику в подшефные школы. Эта практика предусматривает участие студентов в обучении и воспитании учащихся, подготовку и проведение уроков и внеклассных мероприятий. Рекомендации по организации и выполнению всех видов заданий педагогической практики для этих студентов опубликованы в пособии /1/.

Согласно рабочего учебного плана, непрерывность в проведении практики осуществляется с первого по третий курс. Цель этой практики – формирование профессиональной готовности студентов к работе в социально – педагогической сфере, овладение видами профессиональной деятельности. Нами предлагается содержание занятий в этот период, которое мы обозначили как «Введение в методику обучения химии». Базовая дисциплина «Методика обучения химии» читается на 3 курсе. В процессе непрерывной педагогической практики преднамеренно создаются условия для самопознания, самоопределения студентов, формируется потребность самосовершенствования.

Структура профессиональной компетентности педагога понимается через педагогические умения, которые он приобретает, а умения раскрываются через совокупность последовательно разворачивающихся действий, основанных на теоретических знаниях и направленных на решение задач в педагогической сфере. Таким образом, структура профессиональной компетентности учителя, педагога выглядит следующим образом: умения - действия – решение педагогических задач /2-5/. Этот принцип должен соблюдаться применительно к непрерывной практике студентов как актуального компонента подготовки их к работе в социально-педагогической сфере.

Содержание занятий по «Введению в методику обучения химии» на
1-ом курсе во время практики

1. Ознакомление с историей химического факультета КазНУ им. аль-Фараби. КазНУ им. аль-Фараби выпускает книги, информационные листки, проспекты по юбилейным датам, где дается хроника событий в деятельности химического факультета /6-10/. В настоящее время химический факультет по своему вкладу в образовательный процесс и науку является одним из наиболее значительных подразделений университета. Залогом успеха химиков в их деятельности является преемственность традиций и авторитетных научных школ. Химики помнят своих учителей и воздают дань уважения их светлой памяти. Имена выдающихся ученых присвоены учебным аудиториям, лучшие студенты удостоиваются именных стипендий. Студенты обязательно должны владеть этой информацией. Этот подход подчеркивает выполнение принципа историзма в обучении.

2. Ознакомительная беседа об основных научных направлениях научно-исследовательских институтах при химическом факультете /11/ (Научно-исследовательский институт новых химических технологий, Институт проблем горения, Центр физико-химических методов анализа.) и других институтах химического профиля в Казахстане.

3. Принцип локальности реализуется при ознакомлении студентов конкретно с научно-педагогической деятельностью ученых химиков химического факультета и химиков Казахстана.

Благодаря научным достижениям ученых химического факультета возникли и получили развитие ряд научных казахстанских школ в области химии. Так, основоположниками казахстанской школы химиков - неоргаников являются академик АН КазССР А.Б. Бектуров и член-корреспондент АН КазССР Б.А. Беремжанов. Основоположник научной школы теории растворов академик АН КазССР М.И. Усанович. Основатель казахстанской школы катализа - академик АН КазССР Д.В.Сокольский. Основоположниками казахстанской школы химиков - аналитиков являются - АН КазССР М.Т. Козловский и член - корреспондент АН КазССР О.А. Сонгина. Основоположник казахстанской школы тонкого органического синтеза – член - корреспондент АН КазССР А.Ш. Шарифканов. Основатель научной школы по изучению химического состава растений и биологически активных веществ на их основе – профессор Т.К. Чумбалов. Основоположники казахстанской школы химии высокомолекулярных соединений – академики АН КазССР С.Ф. Рафиков, Б.А. Жубанов, Е.М. Шайхутдинов. Основатель казахстанской научной школы в области химии ионного обмена и мембранных технологий - академик НАН РК Е.Е. Ергожин. Основатели казахстанской школы химической физики – д.х.н., профессор Г.И. Ксандопуло и д.х.н. Мансуров. Создатель научного направления по химии и электрохимии координационных соединений – академик НАН РК Е.А. Мамбетказиев. Основатель школы коллоидной химии и физико-химической механики - д.х.н., профессор К.Б. Мусабеков / 9/. Студент - практикант должен обязательно владеть этой информацией.

4. Составление вариантов использования «портфолио» каждым студентом в процессе обучения /12/.

В современной педагогической лексике все чаще используется термин «портфолио», под которым в общем смысле понимается мониторинг успеваемости образовательной деятельности обучаемого. Основная цель портфолио – оценивание работы обучаемого по теме самообразования, характера его деятельности, отслеживание творческого и профессионального его роста. Студент во время практики должен знать из каких разделов состоит портфолио ученика и учителя, а также уметь построить собственный «портфолио», чтобы объективно оценить свои возможности, анализировать свою работу, собственные успехи, увидеть способы преодоления трудностей и достижения более высоких результатов.

Содержание занятий по «Введению в методику обучения химии» на 2-ом курсе во время
практики

1. Проведение вводных лекций и бесед /13/ по темам:

Ознакомление с основными понятиями теории обучения. Этапы развития теории обучения в XX веке. Категории, используемые теорией обучения (философские, общенаучные, частнонаучные). Образование как многоаспектный феномен. Подходы к определению «Образование». Классификация видов образования. Основные компоненты образования. Основные аспекты понятий: «Обучение», «Методика обучения химии», «Педагогическая система». Тестовый контроль по вышеуказанным темам.

2. Ознакомительная характеристика школ, гимназий, лицеев г. Алматы и их профилизация.

3. Проработка и знание требований к обязательному уровню подготовки учащихся по предмету «Химия» на различных ступенях школы (выполнение заданий по теме, указанной преподавателем).

Содержание занятий по «Введению в методику обучения химии» на 3-ем курсе во время практики

1. Виды научно-исследовательской деятельности школьников по химии, примеры использования. Химические олимпиады.

2. Внеурочная работа как форма реализации обучения, примеры использования /14/.

3. Ознакомление с периодической публикацией по химическому образованию. По заданию преподавателя проработать и доложить содержание одной публикации из журнала по химическому образованию с использованием группового метода.

4. Ознакомление с содержанием научно – методических конференций. в КазНУ им. аль-Фараби за последние 5 лет.

5. Ознакомление с модулем «Кабинет химии в общеобразовательной школе» /15/.

Знать: Требования, предъявляемые к кабинету химии. Систему учебного оборудования по химии. Уровни оснащённости кабинета химии основными видами учебного оборудования. Правила и условия хранения реактивов. Классификацию химических реактивов по степени чистоты. Физиологическое действие на организм различных веществ. Рекомендации по уничтожению и переработке отходов химического эксперимента.

Уметь: Проводить аттестацию школьного химического кабинета. Оказывать первую помощь при ранениях, ожогах и отравлениях в школьном химическом кабинете.

Контроль: Выполнение упражнений, вопросов, тестов по теме модуля.

6. Реализация на конкретных примерах требований к составлению плана, реферата, конспекта, доклада (по заданию преподавателя).

Литература

1. Тихомирова В.Т., Садвакасова З.М., Мукашева А.Б., Сатыбалдина Н.К. Педагогическая практика студентов в школе. Учебн. пособие. - Алматы. – ОО «Школа XXI», 2006. – 100с.

2. Андреев А.Л. Компетентностная парадигма в образовании: опыт философско-методологического анализа // Педагогика. – 2005.- №4. – С.19-27.

3. Сергеев И.С. Основы педагогической деятельности. Учебное пособие. – СПб. – Питер, 2004. – 316с.

4. Хуторской А. Ключевые компетенции как компонент личностно-ориентированной парадигмы образования // Народное образование, 2003, - №2. - С.58-64.

5. Хуторской А. Ключевые компетенции. Технология конструирования. // Народное образование, 2003, №5. - С.55-61

6. Наурызбаев М.К., Сармурзина А.Г., Шарипова Н.С., Абланова Е.Х. Химический факультет (проспект) – Алма-Ата, 1984.- 28с.

7. Жубанов К.А. Экологизация кафедры: реалии и перспективы к 25-летию кафедры общей химии и химической экологии // Вестник КазГУ. – Серия экологич. – Алматы, 1987. – С.81-84.

8. Развитие химической физики в Казахстане. К 20-летию кафедры. – Алматы, 1999. – 68с.

9. 70 лет Казахскому национальному университету им. аль-Фараби. Химический факультет. – Алматы: Изд-во Кітап, 2004. – С.10.

10. Химия факультеті аль-Фарабі атындағы қазақ ұлтқ университетіне 75 жыл – Алматы: Қазақ университеті, 2009. - 165с.

11. Хроника событий в деятельности коллектива химического факультета в период с 2000 по 2008 годы. Под ред. Ж.А.Абилова. – Алматы: Қазақ университеті, 2008. – 25с.

12. Селевко Г.К. Энциклопедия образовательных технологий. М.: НИИ школьных технологий, 2006. - С.360-362.

13. Айсмондас Б.Б. Теория обучения. Схемы и тесты. М: ВЛАДОС, 2002. – 175с.

14. Пак М.С. Дидактика химии. М: ВЛАДОС, 2004. – 315с.

15. Беспалов П.И., Боровских Т.А., Трухина М.Д., Чернобельская Г.М. Практикум по методике обучения химии в средней школе. М.: Дрофа, 2007. – С.73-94.

ҮЗДІКСІЗ ПЕДАГОГИКАЛЫҚ ПРАКТИКА СТУДЕНТТЕРДІ ӘЛЕУМЕТТІК-ПЕДАГОГИКАЛЫҚ САЛАДА ЖҰМЫС ІСТЕУГЕ ДАЙЫНДАУДЫҢ ӨЗЕКТІ КОМПОНЕНТІ

И.Х. Мулдағалиева

Химия факультетінің «050112-химия» мамандығы студенттерінің үздіксіз педагогикалық практикасының мазмұны ашылады.

CONTINUOUS PEDAGOGICAL PRACTICE IS THE KEY ELEMENT FOR PREPARING STUDENTS TO HAVE CAREERS IN SOCIO - PEDAGOGICAL AREA

I.Kh. Muldagaliyeva

The content of continuous teaching training for chemistry majors specializing in "Chemistry-050112" is uncovered.

УДК 541.13

РАЦИОНАЛИЗАЦИЯ КАК ОДНО ИЗ НАПРАВЛЕНИЙ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

И.Х. Мулдагалиева

КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, e-mail: nurpeis@yahoo.com

Рассматривается комплекс приемов рационализации процесса обучения дисциплин химико-эколого-педагогической направленности.

Состояние образования в современном мире сложно и противоречиво. Образовательная сфера чутко реагирует на любые изменения в общественном развитии. С одной стороны, огромные достижения в этой области легли в основу грандиозных социальных и научно-технологических преобразований общества, характерных для XX века. С другой стороны, расширение сферы образования и изменение его статуса сопровождается обострением проблем в этой сфере, которые свидетельствуют о кризисе образования и необходимости его модернизации. Образование в XXI веке становится важнейшей человеческой ценностью. Стратегия перехода общества к устойчивому развитию предъявляет к образованию важное требование: оно должно носить «суперопережающий характер». Поиск путей эффективного управления качеством химического образовательного процесса обуславливает необходимость опережающего развития научных исследований в этой области, связанных с рационализацией учебно-воспитательного процесса по химии.

В настоящее время для научного познания становится характерным комплексные формы работы. В науке большое внимание уделяется таким ее особенностям, как формализация, аккумуляция знаний, их уплотнение. Уплотнение знаний исходит из принципов экономии опыта и экономии мышления. Экономия опыта - воспроизведение и предвосхищение фактов в наших мыслях, то есть построение мысленных моделей, позволяющих в ряде случаев обходиться без наблюдений и эксперимента. Экономия мышления - это уже экономия в построении мыслительных моделей: мы их можем получить автоматически, если владеем общими закономерностями /1/. Компьютерная революция второй половины XX века поставила вопрос о соотношении логического и интуитивного в процессе познания /2/. Все эти затронутые особенности развития науки коснулись и химии. На протяжении всего периода развития науки рациональное и иррациональное шло рядом. Рациональность мышления, рациональный подход к организации своих исследований всегда характеризовал видных ученых. Отдельным приемам рационализации обучения всегда уделяли внимание в обучении химии, например, рациональному оборудованию химического кабинета, организации самостоятельной работы учащихся в этих кабинетах. Принцип рациональности наиболее активно стал использоваться в разработке компьютерных программ. Важным направлением рационализации в последнее время является интеграция на основе внутрипредметных и межпредметных связей, внедрения интегративно-модульного подхода /3-11/. Рационализация учебного процесса выступает как важное, новое направление модернизации образовательной системы как фактор повышения качества и эффективности образования. Вместе с тем, рационализация, ориентированная на оптимизацию, повышение качества, эффективность процесса обучения, на экономию сил и времени его участников, оставалась вне внимания для дидактов, методистов и учителей – практиков. Отметим интересные методологические исследования проблем рационализации химического образования в средней школе в работе Герус С.А. /12/. В условиях же высшего химического образования, в особенности при переходе к кредитной технологии этому процессу практически не уделяется должного внимания.

Переход к рыночным отношениям обусловили расширение списка учебных дисциплин за счет введения новых, потребность в новых инновационных методах предметного обучения, и резким

сокращением учебного времени на цикл естественных, в частности химических дисциплин. В связи с этими обстоятельствами остро встала задача минимизации содержания химических дисциплин.

Одним из важнейших путей, направленных на снятие этого противоречия видится в четкой рациональной организации учебного процесса с соответствующим методическим обеспечением, рациональным управлением качеством образования.

Наше внимание было обращено к проблеме рационализации учебного процесса при проведении дисциплин химико-эколого-педагогической направленности на химическом, биологическом, физическом и географическом факультетах, которые осуществлялись на кафедре общей химии и химической экологии КазНУ им. аль-Фараби на протяжении нескольких лет. Большая роль отводится нами вопросам методики формирования обобщенных умений на основе алгоритмизации и компьютеризации обучения, рационального использования межпредметных связей, учебной и внеучебной деятельности студентов (выступления студентов на научно-педагогических семинарах, научно-студенческих конференциях, факультативных занятий в период педагогической практики).

Методологические исследования по проблеме рационализации учебно-воспитательного процесса следует рассматривать как важное направление модернизации образования и как механизм повышения качества процесса обучения химии в высшей школе.

В практическом плане нами разрабатывается комплекс взаимосвязанных и целесообразных конкретных алгоритмов, систем творческих заданий, рациональных технологий для студентов, направленных на реализацию идей исследования, в особенности в связи с участием в конкурсе КазНУ им. аль-Фараби на позицию исследовательского университета, согласно задачи «трансформации казахстанских университетов в исследовательскую», поставленную перед высшим образованием Президентом Нурсултаном Назарбаевым. В этом направлении нами постоянно совершенствуется содержание учебно-методических комплексов читаемых дисциплин, применяются активные методы обучения, активизируется система методического обеспечения /13-18/. Намечается позитивная тенденция в реализации эффективности и качества обучения. Например, ежегодные положительные результаты промежуточного государственного контроля (ПГК) по предмету «Экология» свидетельствуют об этом.

Наибольшие возможности по внедрению рационализации в обучении показано нами с использованием системного подхода при изучении дисциплин: «Экология и устойчивое развитие», «Экологические проблемы в курсе химии», «Электрохимия и окружающая среда», «Химия координационных соединений и решение экологических вопросов», «Химия окружающей среды», а также курса «Общая химия» на нехимических факультетах.

Отметим, что химия, как одна из фундаментальных областей знаний, в большей мере обуславливает развитие других важнейших направлений науки и техники – биологии, медицины, электроники, радиотехники, информатики, вычислительной техники, агропромышленного комплекса и др. В цикле естественнонаучных дисциплин химия - одна из самых значимых среди других знаний человека об окружающем мире и природе, основополагающая дисциплина в понимании жизни природы и места человека в ней. Без химии, химических продуктов и химических процессов не может жить ни одно производство, ни одна отрасль современной экономики и социальной сферы, а также не может решаться ни одна из глобальных проблем человечества. Поэтому грамотность по химии должна быть доступна, достижима и обязательна для всех членов общества. Следовательно, методическим аспектам курса «Общая химия», проводимых сотрудниками кафедры на различных нехимических факультетах, следует уделить особое внимание, ввиду возникающих противоречий между новыми требованиями к химическому образованию и реальной системой кредитной технологии обучения студентов, вызванному недостатком времени для реализации развивающего обучения этой дисциплины. Поиск путей выхода из создавшейся ситуации, на наш взгляд, лежит в применении педагогической категории, как рационализация, способ реализации которого направлен на поиск путей сжатия, интеграции учебного материала с использованием внутри- и межпредметных связей, укрупненных дидактических единиц, личностно-ориентированных технологий, с акцентированием повышения роли творческой самостоятельной деятельности студентов. Относительно предмета «Общая химия» на нехимических факультетах следует активно разрабатывать и использовать интегративно - модульную систему обучения с расширением образовательных маршрутов изучения общей химии за счет элективных курсов и расширения направлений научно-исследовательской работы студентов. При этом, следует обратить особое внимание, чтобы «Общая химия» выполняла триединую задачу:

1. общая химия – связующее звено между довузовским и вузовским этапами химического образования;

2. общая химия - фундамент для изучения других химических и теоретических дисциплин;
3. общая химия - компонент специальных дисциплин биологического, физического, географического, экологического профиля на соответствующих нехимических факультетах.

Механизм этого процесса должен заключаться в целенаправленной и взаимообусловленной продуктивно-творческой деятельности как преподавателей, так и студентов.

Таким образом, рационализация – важный фактор модернизации современного химического образования. Основными же направлениями модернизации следует выделить: доступность, качество и эффективность.

Литература

1. Управление современным образованием: социальные и экономические проблемы / Под ред. А.Н.Тихонова. - М.: Вита -Пресс, 1998. -256с.
2. Джуринский А.Н. Развитие образования в современном мире: Учебн. пособие. - М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 1999. - 200с.
3. Литвинова Т.Н. Теория и практика интегративно-модульного обучения общей химии студентов медицинского вуза: Автореф. дис. докт. пед. наук. - СПб, 2002. - 50с.
4. Макареня А.А., Обухов В.Л. Методология химии. - М.: Просвещение, 1995. - 160с.
5. Максимова В.Н. Интеграция в системе образования : Учебн. пособие. -СПб., 1999. - 83с.
6. Минченков Е.Е. Межпредметные связи в преподавании физики и химии // Межпредметные связи естественно-математических дисциплин: Сб.статей. /Под ред. В.Н.Федоровой. - М.: Просвещение, 1980. - 208с.
7. Пак М.С. Теоретические основы интегративного подхода в процессе химической подготовки учащихся профтехучилищ: Автореф.дис. докт. пед. наук. - СПб., 1991. - 38с.
8. Суровцева Р.П. Разноуровневая дифференциация учащихся при обучении химии //Химия в школе. - 1997. №5. - С.42-47.
9. Бабанский Ю.К. Рациональная организация учебной деятельности.- М.: Знание, 1981. - 96с
10. Беляева А.П. Интегративно-модульная система профессионального образования / Ин-т профтехобразования РАО. - СПб.: Радам, 1997. - 225с.
11. Беспалько В.П. Педагогика и прогрессивные технологии обучения.- М.: ИПКО, 1995. - 336с.
12. Герус С.А. Рациональное применение традиционных и нетрадиционных технологий в предметном обучении химии //Социальные и педагогические технологии в системе образования: Материалы Всероссийской научно-практической конф. 29-31 октября 1998г. Белгород: Изд-во Белгородского госуниверситета, 1998. - С.25.
13. Мулдагалиева И.Х. Некоторые способы формирования химико-экологических знаний //Вестник КазНУ. - Серия химич. - №4. - Алматы, 2004.- С.560-564.
14. Мулдагалиева И.Х., Каримов А.Н. Использование принципов компактности и локальности в химико-экологическом образовательном процессе. // Материалы 35-ой научно-методической конференции КазНУ.- кн.3. - Алматы, 2005. - С.161.
15. Мулдагалиева И.Х. Электрохимия и окружающая среда: Учебн.пособие. - Алматы.-КазНУ, 2005. - 172с.
16. Мулдагалиева И.Х. Формирование компетентности студентов химического факультета в сфере химико-педагогического образования // Вестник КазНУ. кн. 2. - Алматы, 2008. - С.178-179
17. Мулдагалиева И.Х., Пещерова Л.А. Формирование системных знаний на примере дисциплин химико-экологической направленности //Вестник КазНУ. - Серия химич. - №1(53).- Алматы, 2009. -С.81-84. .
18. Сармурзина А.Г., Мулдагалиева И.Х., Торегожина Ж.Р. Роль кафедры общей химии и химической экологии в формировании экологических знаний будущих специалистов // Вестник КазНУ. - Серия химич. - №4(56).- Алматы, 2009. - С.37-42.

РАЦИОНАЛИЗАЦИЯЛАУ ХИМИЯЛЫҚ БІЛІМ БЕРУДІ ЖЕТІЛДІРУ БАҒЫТТАРЫНЫҢ БІРІ

И.Х. Мулдагалиева

Химико-экологиялық, педагогикалық бағыттағы пәндерді оқыту үрдісін рационализациялау әрекеттерінің кешені қарастырылады.

RATIONALIZATION AS ONE OF THE WAYS TO IMPROVE CHEMICAL EDUCATION

I.Kh Muldagaliyeva

Several methods to rationalize education process in the area of chemical environmental science is under consideration

УДК 543.13

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ВАНАДИЯ (V)

А.А Мусабекова, А.М. Шалдыбаева, М.У. Абилова

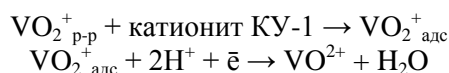
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
abilova.maria@kaznu.kz

Показана возможность использования вольтамперометрии ионитового угольно-пастового электрода (ИУПЭ) для определения ванадия (V) в кислых растворах в пределах концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Интенсивное развитие и широкое применение электроаналитических методов обусловлено высокими показателями точности, чувствительности, селективности и экспрессности. Эти методы позволяют успешно решать задачи аналитического контроля технологических процессов, окружающей среды, биологических и клинических объектов и многочисленных промышленных материалов /1/. Наиболее широкое распространение в электроаналитических методах получили электроды из углеродных материалов с различными модификаторами /2/.

В данной работе представлены результаты исследования вольт-амперометрического поведения ванадия (V) на угольно-пастовом электроде, модифицированном катионообменной смолой марки КУ-1. ИУПЭ готовили на основе смеси мелкодисперсного катионита КУ-1 с порошком графита и связующей жидкости α -бромнафталин. Вольтамперные кривые снимали при комнатной температуре на полярографе ПУ-1 с использованием трехэлектродной ячейки, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным - графитовый. Адсорбцию ванадия (V) на ионитовый угольно-пастовый электрод (ИУПЭ) и снятие вольтамперограмм проводили в одном и том же исследуемом растворе. ИУПЭ помещали в раствор 9 М H₂SO₄, содержащий определенное количество ванадия (V), выдерживали без наложения тока некоторое определенное время, налагали потенциал +0,7 В (х.с.э.) и снимали вольтамперную кривую в катодном направлении с задержкой начального потенциала 60 сек. Характерные вольтамперограммы ванадия (V) на ИУПЭ на серноокислом фоне приведены на рис. 1.

Природа катодного пика, наблюдаемого на вольтамперограммах при потенциале +0,21 В (х.с.э.), обусловлена процессом электровосстановления адсорбированного катионитом КУ-1 ванадия (V) до ванадия (IV). При большой концентрации серной кислоты инертный аквакомплекс – ванадат (VO₂(H₂O)₄)⁺ переходит в лабильный сульфатный комплекс (VO₂SO₄)⁻, который восстанавливается легче, чем аквакомплекс:



Данные по изучению зависимости величины потенциала катодного пика от времени адсорбции на ИУПЭ, соотношения угля и катионита в пасте позволили определить их оптимальные характеристики: время адсорбции, равное 10 минутам и соотношение угля к катиониту, равное 1:4. При этих оптимальных условиях изучена зависимость величины катодного пика и потенциала от концентрации ванадия (V) в растворе на фоне 9М серной кислоты (рис.1, табл.1). Концентрация ванадия (V) в растворе варьировалась от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³.

Установлено, что с увеличением концентрации ванадия (V) в растворе величина катодного тока растет, при этом потенциал практически не меняется.

При исследовании зависимости величины катодного пика и потенциала от концентрации ванадия (V) в растворе на фоне 7 М соляной кислоты, при тех же условиях эксперимента, что и на серноокислом фоне, были получены результаты, представленные на рис.2 и в табл.2.

Сравнительный анализ вольтамперограмм ванадия (V) на солянокислом и сернокислом фонах показывает, что величина катодного пика ванадия (V) на сернокислом фоне больше, чем на солянокислом. Таким образом, предпочтительнее вольтамперное определение ванадия (V) при малых концентрациях его в растворе проводить на сернокислом фоне.

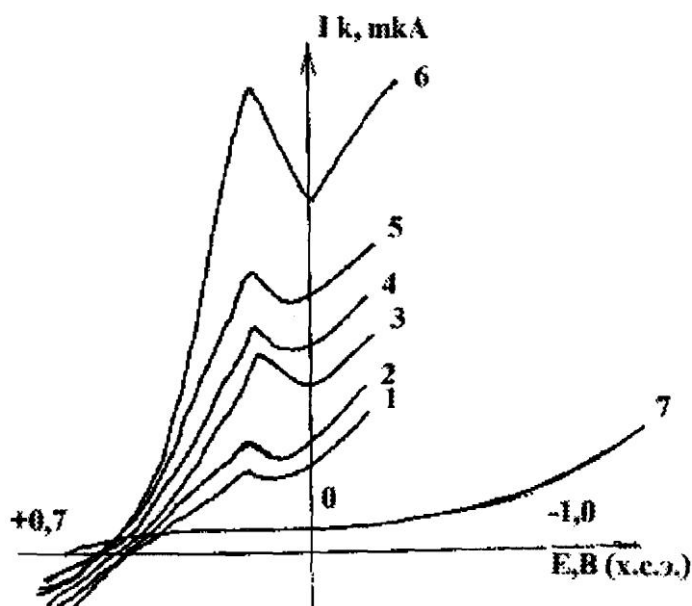


Рис.1 Вольтамперограммы V(V) на ИУПЭ. Фон - 9М H₂SO₄ (7), t = 10 мин, уголь:катионит КУ-1 = 1:4. Концентрация VO₂⁺: 1 – 5·10⁻⁸; 2 – 5·10⁻⁷; 3 – 5·10⁻⁶; 4 – 5·10⁻⁵; 5 – 5·10⁻⁴; 6 – 5·10⁻³ моль/дм³

Таблица 1 - Зависимость величины потенциала и катодного пика V(V) от концентрации его в растворе на фоне 9 М H₂SO₄

Концентрация V(V), моль/дм ³	I, мкА	E, В
5·10 ⁻⁸	7,2	0,20
5·10 ⁻⁷	9,6	0,20
5·10 ⁻⁶	20,8	0,21
5·10 ⁻⁵	24,0	0,21
5·10 ⁻⁴	31,2	0,20
5·10 ⁻³	51,2	0,21

Потенциал катодного пика ванадия (V) на солянокислом фоне равен +0,16 В, что меньше, чем потенциал пика восстановления ванадия (V) на сернокислом фоне, т.е. потенциал восстановления ванадия (V) по мере увеличения кислотности сдвигается в более положительную область, что, видимо, связано с возрастанием равновесного потенциала системы V(V)/V(IV).

Таблица 2 - Зависимость величины потенциала и катодного пика V(V) от концентрации его в растворе на фоне 7 М HCl

Концентрация V(V), моль/дм ³	I, мкА	E, В
5·10 ⁻⁸	12,0	0,15
5·10 ⁻⁷	14,4	0,15
5·10 ⁻⁶	21,6	0,15
5·10 ⁻⁵	24,4	0,16
5·10 ⁻⁴	28,0	0,16
5·10 ⁻³	33,6	0,16

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод с ионитовым угольно-пастовым электродом может быть использован для вольтамперометрического определения малых количеств ванадия (V) как в сернокислых, так и солянокислых растворах.

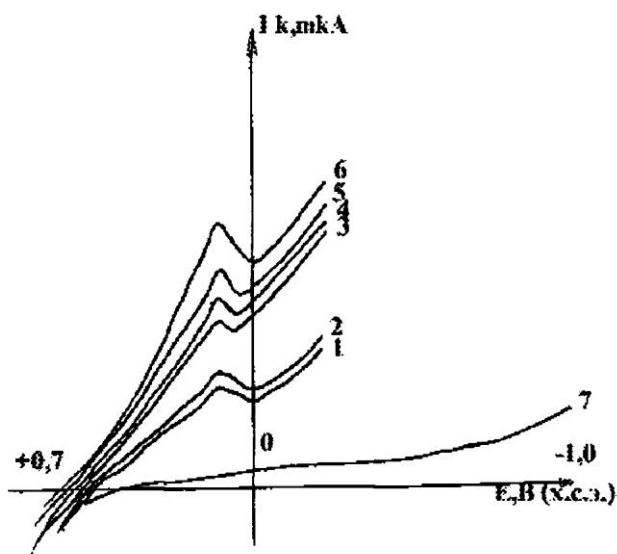


Рис.2

Вольтамперограммы V(V) на ИУПЭ. Фон - 7 М НС1 (7), $t = 10$ мин, уголь:катионит КУ-1 = 1:4. Концентрация VO_2^+ : 1 - $5 \cdot 10^{-8}$; 2 - $5 \cdot 10^{-7}$; 3 - $5 \cdot 10^{-6}$; 4 - $5 \cdot 10^{-5}$; 5 - $5 \cdot 10^{-4}$; 6 - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Литература

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В./Инверсионные электроаналитические методы.- М.:Химия, 1988. - С.51-65, 65-126.
2. Захаров В. А., Мусабекова А. А. /Вольтамперометрическое определение меди с помощью ионитового угольно-пастового электрода //Сб. работ по химии. - Алма-Ата: КазГУ, 1990. - Вып. 12 - Ч.1 - С. 122- 125.

ВАНАДИЙ (V) ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ СЫНДА МОДИФИЦИРЛЕНГЕН КӨМІРЛІ-ПАСТАЛЫ ЭЛЕКТРОДТЫ ҚОЛДАНУ

А.А. Мусабекова, А.М. Шалдыбаева, М.У. Абилова

Ванадийді (V) вольтамперометрлік әдіс арқылы ионитті көмірлі-пасталы электрод (ИКПЭ) көмегімен анықтау мүмкіндігі қарастырылып, оның $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³ концентрациясын анықтауға болатындығы көрсетілген.

MODIFIED IONITIC COAL-PASTE ELECTRODE IN VOLTAMPERMETRIA OF VANADIUM (V)

A.A. Musabekova, A.M. Shaldybayeva, M.U. Abilova

The possibility of employment voltampermetry ionitic coal-paste electrode (ICPE) is arrange on the model of reduction vanadium (V). We investigate ICPE can be used for the determination of vanadium (V) withing the concentration $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-8}$ mole.

УДК 542.91:546.33'47'244+536.6+537.226.33

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРИТОВ
 $Tb_2M^I_3Fe_5O_{12}$ ($M^I - Li, Na, K$)****Е.С. Мустафин, Х.Б. Омаров, А.А. Муратбекова, Р.З. Касенов, А.М. Пудов,
Д.А. Кайкенов, А.С. Сатымбаева, Ж.К. Богжанова****Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,
Республика Казахстан, E-mail: edigemus@mail.ru**

Твердофазным способом по керамической технологии из оксидов тербия (III), железа (III), карбонатов щелочных металлов впервые синтезировано 3 соединения состава $Tb_2M^I_3Fe_5O_{12}$ ($M^I - Li, Na, K$). Методом рентгенографии определены типы сингонии и параметры элементарных ячеек синтезированных соединений.

Оксиды металлов переменной валентности с перовскитоподобной структурой представляют собой класс материалов, в которых наблюдается ряд интересных и важных для практического применения явлений: переходы металл-диэлектрик, магнитное упорядочение различной природы, сверхпроводимость [1]. Поэтому они вызывают интерес широкого круга исследователей во всем мире, проводящих как фундаментальные исследования, направленные на понимание природы этих физических явлений, так и прикладные исследования в области технологии получения перовскитовых оксидов и создания на их основе разнообразных устройств, работа которых основана на электронных свойствах оксидов.

Соединения на основе оксидов редкоземельных металлов в силу особенностей электронного строения лантаноидов обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, тепловых, оптических и других свойств, которые могут найти широкое использование в современной микроэлектронике и многих областях современной техники при создании систем многофункционального назначения [2, 3]. Многообразие указанных свойств зависит от состава, строения и способа получения того или иного оксида.

Цель настоящей работы – синтез и рентгенографическое исследование сложных ферритов щелочных и редкоземельных металлов состава $Ln_2M^I_3Fe_5O_{12}$, где Ln – редкоземельный металл Tb, M^I – щелочной (Li, Na, K), обладающих перспективными электрофизическими свойствами (полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими, магнитными, сверхпроводниковыми и т.д.).

Синтез соединений проводили твердофазным отжигом в три стадии при различных температурах. Исходными компонентами для синтеза служил оксид тербия квалификации «ос.ч.», оксид железа (III) марки «х.ч.» и карбонаты щелочных металлов квалификации «х.ч.». Навески исходных веществ взвешивались с точностью до четвертого знака после запятой. Их расчет проведен в пересчете на конкретные конечные составы сложных ферритов. Смеси реагентов тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли для отжига в селитовой печи. Синтез проводили следующим образом: I стадия в течение 10 часов при температуре 800°C, II стадия 1300°C – 10 часов при периодическом перетирании в ступке; далее при 400°C в течение 20 часов проводили отжиг с целью получения стабильных при обычных условиях соединений.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_{α} - излучение). Дифрактограммы порошков новых ферритов индицировали методом гомологии [4], в качестве гомолога принят структурный тип перовскита. В стеклянных пикнометрах ($V = 1$ мл) измеряли плотность образцов по методике [5]. Индифферентной жидкостью служил тетрабромэтан, так как он хорошо смачивает исследуемое вещество, а также химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры. Измерение плотности для каждого соединения проводили по 5 раз.

Корректность результатов индицирования рентгенограмм подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ (табл. 1).

По результатам индицирования определено, что соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами решеток, которые представлены в таблице 2. Удовлетворительное совпадение рентгеновских и пикнометрических плотностей ферритов указывает на достоверность и корректность результатов индицирования и на точность

определения параметров решеток.

Таким образом, впервые методом керамической технологии в интервале 800 – 1300°C синтезированы ферриты составов $Tb_2Li_3Fe_5O_{12}$, $Tb_2Na_3Fe_5O_{12}$, $Tb_2K_3Fe_5O_{12}$. Методом рентгенографии установлено, что полученные вещества кристаллизуются в тетрагональной сингонии.

Таблица 1. Индексирование рентгенограмм порошков $Tb_2M^I_3Fe_5O_{12}$ (Me^I – Li, Na, K)

I/I_0 , %	d , Å	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
1	2	3	4	5
$Tb_2Li_3Fe_5O_{12}$				
13	3,8428	677	220	677
4	3,7304	719	221	719
3	3,5142	810	301	804
12	3,4492	841	310	846
100	3,0575	1070	223	1055
10	2,9454	1153	321	1142
11	2,7986	1277	322	1268
63	2,7153	1356	400	1354
40	2,6453	1429	304	1433
28	2,5122	1584	106	1595
8	2,4004	1736	421	1734
7	2,3006	1889	315	1895
8	2,1862	2092	414	2109
8	2,1264	2212	510	2201
53	2,0804	2311	333	2284
13	1,9315	2681	008	2685
10	1,9142	2709	440	2708
40	1,8753	2844	118	2854
13	1,7167	3393	009	3398
6	1,7015	3454	308	3446
3	1,6579	3638	542	3637
18	1,5492	4167	507	4171
8	1,5342	4249	319	4244
5	1,5228	4312	702	4314
34	1,4712	4620	2.1.10	4618
7	1,4504	4754	409	4752
4	1,3776	5269	715	5280
$Tb_2Na_3Fe_5O_{12}$				
9	3,8300	682	220	680
4	3,4348	848	130	850
11	3,3131	911	302	910
100	2,7724	1301	006	1309
23	2,7029	1369	400	1360
14	2,6255	1451	410	1445
36	2,5259	1567	331	1566
12	2,2624	1954	117	1952
5	2,1824	2099	334	2112
16	2,0107	2473	520	2465
5	1,9268	2694	434	2707
4	1,9057	2754	416	2754
4	1,8807	2827	336	2839
4	1,8672	2887	327	2887
18	1,7906	3119	515	3119
29	1,7189	3385	603	3387

9	1,6888	3506	516	3519
1	2	3	4	5
30	1,6579	3638	0.0.10	3638
8	1,5751	4031	446	4029
18	1,5492	4167	700	4165
8	1,3882	5189	650	5185
32	1,3558	5440	800	5440
4	1,3400	5569	2.0.12	5561
3	1,2663	6236	736	6239
6	1,2193	6726	737	6712
3	1,2081	6852	5.2.11	6866
8	1,1861	7108	709	7111
33	1,1537	7513	836	7514
9	1,1342	7774	808	7768
$Tb_2K_3Fe_5O_{12}$				
7	5,9622	281	003	288
4	4,0841	600	104	597
10	3,8376	679	220	679
14	3,4492	841	310	849
100	3,0752	1057	303	1052
9	2,9753	1130	313	1137
21	2,8321	1247	106	1238
20	2,8053	1271	304	1276
63	2,7178	1354	400	1358
66	2,6654	1408	401	1390
15	2,6313	1444	410	1442
10	2,5691	1515	330	1528
4	2,4539	1661	107	1654
7	2,3815	1763	421	1782
6	2,3024	1886	440	1870
8	2,2624	1954	414	1955
9	2,1862	2092	500	2122
4	2,1596	2144	501	2154
7	2,1264	2212	118	2219
7	2,0964	2275	333	2292
4	2,0432	2395	208	2389
3	2,0012	2497	513	2495
14	1,9315	2680	109	2679
10	1,9142	2729	228	2728
36	1,8862	2811	308	2813
39	1,8780	2835	442	2844
6	1,8153	3035	600	3056
13	1,7180	3388	620	3395
7	1,6909	3498	418	3492
8	1,6559	3647	614	3653
5	1,6331	3750	428	3747
34	1,6040	3887	2.2.10	3881
16	1,5509	4158	700	4159
9	1,5342	4249	518	4256
5	1,5271	4288	702	4287
1	2	3	4	5
10	1,4885	4513	528	4511
3	1,4662	4652	4.1.10	4645
6	1,4482	4768	714	4756
2	1,4203	4957	705	4960

3	1,3783	5264	651	5263
---	--------	------	-----	------

Литература

- [1] Мустафин Е.С., Толоконников Е.Г., Касенов Б.К. и др. Синтез, рентгенографические и термодинамические свойства ферритов $\text{YbMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ и $\text{YbCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ //ЖНХ. 2005. Т. 50. № 2. С. 187 – 191.
- [2] Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Касенова Ш.Б. и др. Синтез и калориметрия ферритов $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) //ЖНХ. 2004. Т. 49. № 1. С. 107 – 111.
- [3] Мустафин Е.С., Касенов Б.К., Касенова Ш.Б. и др. Синтез и термодинамические свойства $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ //Вестник ПГУ. 2002. № 4. С. 22 – 25.
- [4] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1976. 256 с.
- [5] Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.

$\text{Tb}_2\text{M}^1_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^1 - Li, Na, K) ФЕРРИТТЕРДІҢ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУІ

Е. С. Мустафин, Х.Б. Омаров, А.А. Мұратбекова, Р.З. Касенов, А.М. Пудов, Д.А. Кайкенов, А.С. Сатымбаева, Ж.К. Богжанова

Тербий (III), темір (III) оксидтерінен және сілтілі металдардың карбонаттарынан керамикалық технология бойынша қаттыфазалық әдіспен $\text{Tb}_2\text{M}^1_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Me^1 - Li, Na, K) құрамды үш қосылыс алғаш рет синтезделді. Рентгенографиялық әдіспен алынған қосылыстардың сингония түрлері мен элементарлы ұяшықтарының параметрлері анықталды.

X-RAY STUDY OF FERRITES $\text{Tb}_2\text{M}^1_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (M^1 - Li, Na, K)

Y.S. Musstafin, Ch.B. Omarov, A.A. Muratbekova, R.Z. Kassenov, A.M. Pudov, D.A. Kaykenov, A.S. Satymbaeva, Zh.K. Bogzhanova

For the first time three compounds of next structure $\text{Tb}_2\text{M}^1_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Me^1 - Li, Na, K) are synthesized by the solid-phase method on ceramic technology from oxides of terbium (III), iron (III), alkali metal carbonates. The syngonia type and unit cell parameters of the synthesized compounds are defined by X-ray method.

ӘОЖ 543.5

ХИМИК МАМАНДАРДЫ ДАЙЫНДАУДА ИНТЕРНЕТ ЖҮЙЕСІНІҢ МАҢЫЗЫ

А.И. Ниязбаева, А.А. Казбанова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті. Алматы, Қазақстан
almaguln63@mail.ru

Мақалада химик-мамандарды дайындауда Интернет жүйесінің ролі және маңызы туралы айтылған, бірнеше химиялық сайттардың адресі және қысқаша мазмұны берілген.

Ақпараттық ғасырда кез-келген кәсіби салада интеллектуалды қызметтердің дамуы компьютер және қазіргі коммуникация құралдарымен тығыз байланысты. Бүгінгі заман талабына сай даму адамның білімділігіне, мәдениетіне, іскерлігіне, жалпы айтқанда, оның өз қызметіне түбегейлі әсер етеді. Ақпараттық технология білімді өңдеу және тереңдету арқылы қоғамның материалдық және рухани жағдайын өзгертеді. Сондықтан, қазіргі күн санап ақпараттар ауқымы өсіп жатқан заманда ғаламдық Интернет желісінің орны және көмегі орасан зор.

Интернет адамзатқа әлемнің ақпараттық бірлігін берді, әлемдік ақпараттық кеңістікте барлық елдің адамдарын біріктіру арқылы уақыт пен кеңістік шектеулерін жойды деп айтуға әбден болады. Осы тұрғыдан алғанда, Интернет қазіргі заманғы бірлестікті ғаламдандырудың құралы деуге болады.

Сондықтан да кез-келген сала бойынша маман дайындауда оның бойында ақпараттық сауаттылық, ақпараттық мәдениет және ақпараттық құзырлық сияқты қабілеттіліктерді қалыптастыру, қазіргі заманғы коммуникациялық және ақпараттық технологиялармен, ғаламдық Интернет жүйесімен жұмыс істеуге үйрету қазіргі таңда өзекті мәселелердің бірі болып отыр.

Орта және жоғары оқу орындарының оқу-тәрбие процесіне Интернетті жаппай енгізу соңғы жылдары Қазақстанда дамып жатыр. Барлық дерлік пәндерден ақпараттық ресурстардың мөлшері күн санап артып отыр. Білім жүйесінің, оқу және кең тараған әдебиеттер баспаларының ЖОО-да

және зерттеу ұйымдарындағы ақпараттық технологиялардың кейбір орталықтары Интернетте арнайы оқу серверлері мен сайттарды құрды.

Соның ішінде, химия пәні және химия ғылымы салалары бойынша алуан түрлі мәліметтер уақыт өткен сайын артып отыр. Одан ғалымдар да, ЖОО оқытушылары да, орта мектеп мұғалімдері де, студенттер де және басқа ізденушілер де өз қажетін таба алады. Бүгінгі таңда желінің көмегімен қажетті мәліметтерді іздеуді, өңдеуді, саралауды, сақтауды және таратуды жүзеге асыру біраз уақытты жұмсауды, ал кейбіреулеріне қаражат жұмсауды да қажет етеді. Сондықтан, біз мақаламызда химик мамандарға қажетті кейбір сайттарды Интернет желісінен іздеп тауып, танысып, саралап, олардың қысқаша мазмұнын ұсынып отырмыз.

www.alhimikov.net Alhimikov.net сайтында ең қызықты ғылымдардың бірі – химия ғылымымен байланысты әр түрлі материалдар көрсетілген. Олар мұғалімдерге, оқушыларға және химияға аздап болса да қызығатындарға қызықты болады. Бұл сайттан сіздер барлық химиялық элементтерге байланысты ақпараттарды оқи аласыздар, сол және басқа элементтерді кім ашқанын біле аласыздар, есептерді шығарып үйрену, концентрацияны анықтауға арналған типтік есептерді шығару алгоритмдері келтірілген, органикалық заттарды атау, рефераттарды көшіру, анықтамалық материалдарды көру, ұлы химик-ғалымдардың және химиядан барлық Нобель сыйлығының лауреаттарының өмірбаяндарымен танысуға болады, периодтық жүйенің құрылу тарихы, бейорганикалық заттардың классификациясымен және химиялық қасиеттерімен, органикалық заттардың номенклатурасымен және қасиеттерімен, негізгі топшалардағы заттардың қасиеттерін оқи аласыздар, егер сіз эксперименттерді жүргізуге қызықсаңыз қызықты тәжірибелер деген бетке кіріңіз. Сайт үнемі жаңа материалдармен толықтырылып тұрады.

www.alhimik.ru Алхимик — орыс тіліндегі химия туралы ең толық және толықтырылған сайт. Барлық категорияларға: химияны оқытындарға (оқушыларға, студенттерге), мұғалімдерге және химияға жай ғана қызығатындарға пайдалы. Химиялық жаңалықтар, абитуриенттерге арналған виртуалды жаттықтырғыш, шоу-химия (тәжірибелер), химиялық өрескел қателер, бақташы, аспазшы, үй шеберіне арналған химия және т.б., химия тарихы. Кең шеңберлі Интернет-оқырмандарға арналған қызықты сайт. Оқушыларға «химикке оқыту» және химиядан қалай емтихан тапсыру, виртуалды жаттықтырғыш (репетитор), кітап нарығының жаңалары, химиядан оқулықтар мен оқу құралдары, Кунсткамера – мұражайы және оқу залы. Студенттер АЛХИМИКТЕН пайдалы мәліметтер және кеңестер, үй тапсырмалары және бейорганикалық химиядан емтихан, коллоквиум және бақылау жұмыстарының бағдарламаларын, бейорганикалық химиядан практикуммен есептер жинағын, бейорганикалық химия бойынша оқулықтың тарауларын таба алады. Мұғалімдер үшін – химияның мектеп курсының бағдарламасы, әдістемелік табыстар, қашықтық білім жүргізу және Интернет-сыныпта педагогикалық экспериментке арналған химияның бастауыш курсы, сонымен қатар «Химиялық кабинет» (химия бойынша үлгілер мен коллекциялар: безендірілген каталог) атты жаңа айдары. Әр химикке өте толық және мұқият тексерілген анықтамалық пайда болады. Басым көпшілікке – Химиялық жаңалықтар, Химия әрбір күнге, әзілдер және басқа химиялық әр түрлі мағлұматтар, құттықтаулар, сұрақтарға жауаптар, жай ғана араласу: іскерлік танысуларды енгізу және ақпараттармен алмасу.

www.xumuk.ru Химиктерге арналған химия туралы жаңа сайт. Химиялық энциклопедия, үлкен кеңестік энциклопедия, заттарға арналған анықтамалық, дәрілік құралдар, фармацевтік анықтамалықтар, биохимиялық анықтамалық, синтез әдістемелері, Д.И. Менделеев кестесі. Сонымен қатар бұл жерден химияның келесі тарауларын табуға болады: бейорганикалық, органикалық, коллоидтық, биологиялық, көрнекі химия, биохимия, токсикологиялық, экологиялық химия және тағы басқа көптеген материалдар он-лайнда.

www.chemistry.narod.ru Химиктерге арналған химия туралы сайт. Бұл сайттан келесі тақырыптар бойынша мәліметтер таба аласыздар: Теориялық химия негіздері. Биографиялық материалдардың әліпби тізімі. Бейорганикалық химия. Элементтер және олардың қосылыстары. Органикалық химия. Химияның қысқаша курсы. Химиялық қасиеттердің шпаргалка кестелері. Химиктердің өмірбаяндары. Заттар. Мақалалар. Бағдарламалар. Ұлы химиктер. Мұражай. Тәжірибелер. Тұрмысқа арналған тәжірибелер. Әзілдер. Химия салалары: органикалық химия, агрохимия, геохимия, эохимия, аналитикалық химия, фотохимия, термохимия, мұнай химиясы. Химиялық кестелер: Д.И. Менделеев кестесі, ерігіштік кестесі, элементтердің ашылуы, элементтердің таралуы, қышқылдық-негіздік индикаторлар, термодинамикалық константалар, қатты заттардың ерігіштігі, қатты емес заттардың ерігіштігі, заттардың тривиалды атаулары, ауа құрамы, атомдардың ионизациялану энергиялары, булану энтальпиясы, қайнау температурасы, балқу температурасы, ядроларға арналған ЯМР жиілігі, қатты күйдегі тығыздықтар, E-100 – E-199 бояғыштары, E-200 – E-299 консерванттар, E-300 – E-399

антиоксиданттар, E-400 – E-599 стабилизаторлар, E-600 – E-699 күшейткіштер, E-900 – E-999 антифламингтер.

www.webelements.narod.ru Химиялық элементтердің онлайн-анықтамалығы. Бұл сайт барлық белгілі химиялық элементтер бойынша анықтамалықты көрсетеді. Д.И. Менделеевтің Периодтық жүйесіндегі химиялық элементтерді жеке элемент бойынша толық ақпарат алу үшін, Сізге сайттың негізгі бетіндегі кестеден сол элементке басу керек. Сайтта тағы да Д.И. Менделеев туралы мәліметтер, суреттері жинақталған. Сайтта арнайы – Өзіл деген бөлім бар, ол жерде тек Периодтық жүйенің күлкілі қызықтары ғана емес, сонымен қатар студенттік фольклор, ұлы ғалымдардың өмірлерінен күлкілі оқиғалары және тағы басқалар бар. Сайттан Периодтық жүйенің ұзын және қысқа түрін көруге болады. Элементтер туралы мәліметтер, мақалалар және химиялық терминдер бар.

www.novedu.ru Аналитикалық химия бойынша маңызды химиялық сайт. Сайт тек қана студенттерге емес, сонымен қатар химик-кәсіпқойларға, технологтарға және ғылыми қызметкерлерге арналған. Бұл сайтта ғылыми мақалалар, әдістемелер, химия бойынша софт, (CombiAnalyt – комбинаторлы іріктеу әдісімен есептеу; IDENT – ИҚ жолақтарын өңдеу, Titr – қышқылдық - негіздік титрлеудің қисықтарын есептеу, сонымен қатар элементтердің периодтық жүйесінің - ChemTable ver.2.06 программасы және Mendeleev ver.1.0 программасы мен молекулалық салмақтарын есептеу), аспаптар туралы ақпарат, химиядан анықтамалық, пайдалы сілтемелер мен адресстері, жаңалықтар және тағы басқалар.

www.kristallikov.net Химия жайында танымал сайт. Үй тұрмысында қолданылатын материалдар мен заттар туралы ең негізгі және пайдалы мәліметтер. Киімдер, ыдыстар жуу және тазалауға арналған пайдалы кеңестер. Химияға қызығатындарға арналған мақалалар және кеңестер: кристалды қалай өсіреді, сабын дегеніміз не, заттың түсі қайдан алынады. Қызықты химия – шаруашылықта қолданылатын ең қызықты және пайдалы қасиеттер туралы баяндайды. Сайтта көрсетілген иллюстрациялар мен суреттер кейбір негізгі жиі қолданатын қосылыстар мен материалдарды (кальций мен натрий қосылыстары, сонымен қатар сол металдар туралы ұсыныстар береді, марганцовка, мүсәтір спирті, сода) тануға және оларды көруге мүмкіндік береді. Қызықты химия таза металдар: алюминий, темір, мыс, алтын, күміс, қорғасын, қалайы және т.б, олардың құймалары; бейметалдар: күкірт, оттегі, йод, бром, фтор және т.б. элементтер туралы баяндайды.

www.yaroslavl.narod.ru Бұл сайтта органикалық қосылыстардың ең үлкен кластары – оттекті қосылдыстар (спирттер, фенолдар, альдегидтер, кетондар және карбон қышқылдары) туралы ақпараттар берілген. Олар өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында және т.б. кеңінен қолданылады. Сайттың бұл курсына альдегидтер мен кетондарды байланыстырып қарастырады. Сонымен қатар әр топтың қосылыстарына тест жүргізе аласыз.

www.chem.isu.ru/leos Иркутск Мемлекеттік университеті химия факультетінің сайты. Бұл химия туралы анықтамалық-ақпараттық жүйе, химиялық үдеткіш. Құрастырушының ойынша анықтамалық-ақпараттық жүйемен шапшаң қолданудың мүмкіншілігі студенттердің органикалық химия бойынша оқу материалдарын меңгеруін айтарлықтай жеңілдетеді алады. Сонымен қатар, химик-экспериментшілерге пайдалы болады.

www.chemister.da.ru Химия және Токсикология. Бұл сайтта улану белгілеріндегі заттардың қасиеттеріне сипаттамалар және улануды емдеу әдістері берілген. «База данных» деген бөлімінде тегін, он-лайн режимінде заттардың қасиеттерімен танысуға, кейбір синтез әдістерін табуға болады. Сонымен қатар сайтта химиядан азғантай кітаптардың топтамасы бар. Заттар топтарының синтез әдістемелері, химиядан кітапхана, мәліметтер, форум және т.б. базасы.

www.chemport.ru ChemPort.ru. – студенттер мен кәсіпкерлерге арналған ресейлік химиялық портал. Бұл сайтта ресейлік және шет елдік химиялық ресурстарға сілтемелердің үлкен мөлшері бар. Химиктер форумы, химиядан анықтамалық, ресурстар каталогы.

www.kontren.narod.ru Автор сайттың атын «Консультация» және «Тренировка» сөздерінен құрған. «Химия в школе» ғылыми-әдістемелік журналы, студентке және оқушыға арналған әр түрлі пайдаларға түсініктемелер, кітаптар (тек қана химиядан емес), бірнеше тесттер, сайттарға сілтемелер және басқа да химиктердің ақпараттық технологияларда қолданатын қызықты құжаттары бар.

www.maratak.m.narod.ru «Виртуальная химическая школа» сайтының мақсаты химиялық білімге және азаматтардың жеке өзінің дамуына көмектесу болып табылады. Сайтта дәрістер (жалпы химиядан дәрістердің конспекті, есептік сауалдарды шығарудың математикалық әдістері, химия және есірткі препараттары, тағамдық қоспалар және т.б.), курсты тыңдаушыларға арналған ақпараттар (бітіру жұмыстарын жазуға ұсыныстар, бітіру және авторлық жұмыстардың тізімі және т.б.) бар. Сонымен қатар сайтта химиялық анимациялар мен суреттердің топтамасына сілтемелер бар. Оқушыларға органикалық химиядан интерактивті тесттер, суреттегі тесттер, химиядан білімін

тексеруге арналған тесттер көрсетілген. Бұл жерден тағыда әр түрлі қызықты ақпараттар (афоризмдер, химиялық анекдоттар, әзілдер, т.б) табуға болады.

<http://petroref.ru/> Химиялық технологияның қолайлы қолданыстарының бірі – мұнай крекингі және химиялық синтезде мұнай өнімдерін қолдану. Мұнай туралы алғашқы ұғымдар, мұнай химиясының тарихы, КСРО және Ресей аумағындағы мұнай өндіру, крекинг, реформинг әдістерін – осы сайттың материалдарынан біле аласыздар. Мұнай өңдеудің негізгі өнімдері туралы – бензин және отынның басқа түрлері, мазут, парафин, вазелин, жанғыш газдар және т.б.

www.dutum.narod.ru/element/elem00.htm Сайттан оқушылар мен студенттерге арналған И. Нечаеваның "Рассказы об элементах" атты он-лайн кітабын көре аласыздар. Кітаптың беттерін аша отырып сіздер Лавуазье және Шееле туралы, «флогистонды» іздестіру және оттектің ашылуы туралы, оттың боялуы туралы және бунзеновский шілтерісі, радиоактивті ыдырау мен рентген сәулелері туралы біле аласыздар. Және тағы басқалары – атакты, формуласыз, химия, химиктер және химиялық элементтер туралы әңгімелер.

www.schoolchemistry.by.ru Химияның пайда болуы және дамуы. Химия тарауларына толық сипаттама. Химиялық элементтер туралы азғантай рефераттар, шпаргалкалар, есептер, тесттер. Орта мектепке қажетті барлық кестелердің жинағы – ерігіштік және ерігіштік көбейтіндісінің кестесі, заттар мен ерітінділер тығыздығы және булар қысымы, және тағы сол сияқты анықтамалық материалдар. Сонымен қатар химия біздің айналамызда, химиялық фокустар және танымдық тәжірибелер және реакцияларды теңестіру, формула бойынша молекулалық массаны есептеуге арналған азғантай программалар.

www.belok-s.narod.ru Сайт биохимияға арналған, нақты айтқанда – аминокышқылдар, жай және күрделі ақуыздар, синтетикалық полипептидтер туралы. Ақуыздардың классификациясы мен биологиялық функциялары, зерттеу әдістері, құрылысы туралы білуге болатын оқу мақалаларының қатары бар. Білімді тексеруге арналған тест. Сайтта тағыда негізгі терминдері мен зерттеушілердің өмірбаяны жазылған қысқаша биохимиялық сөздік бар.

www.all-met.narod.ru Металдар химиясы туралы атакты сайт. Ол мектеп оқушыларына немесе мұғалімдерге арналған. Металдардың ашылу тарихы және олардың адамдармен қолданылуы, жер қыртысының құрамы, металдардың физикалық және химиялық қасиеттері мен металдардың анықтамасы, күмістің фотографияда қолданылуы және сол сияқты ақпараттар.

www.chemfiles.narod.ru Сайттың соңғы жаңаруы 2006 жылы болған. Бірақ бұл сайттағы мәліметтер химикке, студенттерге, оқушыларға, химик-тәжірибешіге немесе «жас химикке» пайдалы болуы мүмкін. Әр түрлі анықтамалықтар, алхимиялық белгілердің мағынасын ашу, желімдер (клей), сылақтар (замазка) және түсті борлардың рецептері. Ғалым-химиктердің өмірбаяндық анықтамалығы, атаулы химиялық аспаптар, сипаттамасы, сызбасы және реакциясымен жазылған токтың химиялық көздері.

www.khimia.boom.ru Химия және өмір туралы сайт. Атаулы реакциялар бойынша анықтамалық. Химиялық белгілер, кептіргіштер және органикалық негіздер туралы анықтамалықтар. Химиялық терминдердің орыс-ағылшын-немісше сөздігі және орыс-қытайша сөздік. Әр түрлі химиялық софтверге сілтемелер, тордың басқа ресурстарына сілтемелер және химиктерге арналған пайдалы ақпараттар.

www.dcho.ru Оңтүстік федералды университетте, Ростов-на-Донда негізделген орталық химия сияқты қиын және қызықты ғылымды ұсына отырып, оқушыларды оқытуды жүргізеді. Интернет-олимпиадалар, электрондық түрде химиядан кітаптар, химиялық олимпиадаларының шешуімен есептер, косметика, тағамдық өндірістегі және басқа қолданбалы саладағы химия туралы атакты мақалалар – осының бәрін осы сайттан көруге, оқуға және көшіріп алуға болады.

www.theorchem.odessit.org Одесса мемлекеттік экологиялық университетінің ақпараттық технологиялар кафедрасының профессоры Юрий Кругляктың сайты. «Кванттық химия», «Физикалық химия», «Статистикалық термодинамика» және аралас тақырыптар бойынша мәліметтер базасы мен журналдарға сілтемелердің үлкен жинағы. Осы тақырыптар бойынша білім беретін, оқу және монументті-ғылыми әдебиеттердің ірі топтамасы. «Молекулалар физикасы» атты жинағының 1975-77 жылдарғы басылымдары. Стат-термодинамика және кванттық химия бойынша мамандарға сайтқа кіргені абзал. Ғылыми кітапханасы да жаман емес, математика да, жалпы химия да және механика да бар.

www.super-chemistry.narod.ru Бұл сайттан Сіздер көптеген әр түрлі химиялық программалар және олардың русификаторларын таба аласыздар. Программалардың көпшілігі тегін (**FreeWare**) таратылады, кейбіреулері – шартты жағдайларға байланысты тегін (**ShareWare**) және ақылы (**Commercial**). Барлық программалар интернеттің ашық көздерінен алынған.

<http://him.1september.ru/> Сайттың аты «Барлығы химия мұғалімі үшін». Химия тақырыбында – рефераттар, курстық жұмыс немесе оқытушыларға арналған әдістемелер және де көптеген материалдар бар.

www.himhelp.ru Білім беретін ресурс. Химия, полимерлер, химия бойынша рефераттар, шпаргалкалар. Сайт келесі тараулардан тұрады: Химияның теориялық негіздері. Бейорганикалық химия. Органикалық химия. Анықтамалар. Ұлы ғалымдар. Химиядан рефераттар. Полимерлер. Жаңалықтар. Кәсіпорындар каталогы. Мақалалар. Тәжірибелік химия. Хабарландырулар тақтасы.

www.school2.kubannet.ru Тұрмыс элементтері: химия мұғалімі М.В. Соловьеваның сайты.

www.edu.yar.ru/russian/cources/chem Ярослав мемлекеттік университетінің химиялық беті. Химиялық олимпиадалар. Тәжірибелер. Элементтер. Геохимия. Химиялық терминдердің сөздігі.

www.n-t.ru/nl/hm Химиядан Нобел лауреаттары. Әдебиеттердің тізімімен, гиперсілтемелермен жабдықталған өмірбаяндық электрондық анықтамалық. Лауреаттардың арасынан Фредерик пен Ирен Жолио-Кюри, Эрнест Резерфорд, Уильям Рамзай сияқты және т.б. ғалымдар.

www.biochem.nm.ru/science/element.htm Химиялық элементтердің этимологиясы. Химиялық элементтердің атаулары – қасиеттерімен, географиялық және астрономиялық объекттермен, ғалымдармен, мифологиялық кейіпкерлермен байланысты. Химия тарихы деген тарауда барлық ұлы ашылулар, әр уақыттағы ұлы ғалымдар туралы өмірбаяндық очерктер, интерактивті сілтемелер, иллюстрациялар бар.

www.chemexperiment.narod.ru/index.html Эксперименталды химия сайты. Бұл сайттан сіздер химиялық тәжірибелерді жүргізу туралы ақпараттар, әрбір тәжірибеге толық және жеке кеңестер таба аласыздар. Сонымен қатар, тәжірибеге қажетті заттарды қалай синтездеуді және қай жерден алуға болатыны туралы ақпараттар бар.

www.formula44.narod.ru Органикалық химия сайты. Бұл сайттан Сіздер орта мектептің 10 сыныбында оқылатын органикалық қосылыстар туралы барлық ақпараттарды таба аласыздар. Бұл жерден Сіздер органикалық химия курсы, қосылыстары, ұлы ғалымдар, тест сұрақтары, тәжірибелер туралы және т.б. мәліметтерді көре аласыздар.

<http://www.anchem.ru/> Аналитика – кәсіптенгендер әлемі. Химик-аналитиктердің интернет-порталы. Аналитикалық журналдар, әдістемелер, мақалалардың толық мәтіндері. Порталдың базасында қазіргі заманғы аналитиканың ең соңғы тенденциялары мен озық технологияларының дер кезінде аналитикалық химияға арнап «Химиялық Анализ» атты электрондық интернет-журналы бірінші рет Ресейде шығады. «Лабораториялық Тәжірибе» - аналитикалық химия, сертификация және метрология бойынша ашық ғылыми журнал.

<http://www.fptl.ru/Chem%20block.html> Санкт-Петербург Мемлекеттік Химика-Фармацевтік Академиясы дәрілердің өнеркәсіптік технологиясы факультетінің сайты. «Хим. болк» деген бөлімінде химик-мамандарға, химия ғылымына жай ғана қызығатындарға арналған материалдар жинақталған. Сайт келесі бөлімшелерден тұрады: Химия және технология бойынша кітапхана. Химиядан анықтамалық кестелер мен диаграммалар. Химиялық лабораториядағы техника қауіпсіздігі. Лабораториядағы жұмыс істеу техникасы. Улар мен ағзалар. Өмір химиясы. Химиялық эзіл. Химия тарихы. Химиялық қару. Химиялық суреттер. Химия интернетте.

Бұл берілген мәліметтер ізденуші химик-маманның Интернет желісінен өзіне қажетті ақпараттарды іздеу барысында уақытын үнемдеуге үлкен көмегін тигізеді деп ойлаймыз.

Ешнәрсе адамның ақылының және қасиетінің қазынасы бола алмайды, егер оның іс-әрекеті белсенді болмаса. Яғни, бүгінгі өркениетті қоғамға тек білім, білік және дағдымен қаруланған маман ғана емес, ең бастысы іргелі білімді ғылыми, техникалық, тұрмыстық, кәсіптік және басқа нақты проблемаларды шешуде қолдана білетін, бәсекеге қабілетті маман қажет. Сондықтан, қазіргі маманның кәсіби іс-әрекетінде Ғаламдық Интернет жүйесінің көмегі үлкен екендігінде сөз жоқ.

ЗНАЧЕНИЕ СИСТЕМЫ ИНТЕРНЕТ ПРИ ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ХИМИКОВ

А.И. Ниязбаева, А.А. Казбанова

В статье рассмотрена роль и значение системы Интернет при подготовке специалистов химиков, также даны адреса и краткое содержание некоторых сайтов.

INTERNET SYSTEM SIGNIFICANCE AT THE CHEMIST TEACHING

A.I. Niyazbaeva, A.A. Kazbanova

In present study, the role and significance of of Internet system sore chemists training education has been examined, besides, the addresses and brief descriptions of some sites are given.

УДК 547.13

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ «ХИМИЯ»

Е.К. Онгарбаев, А.К. Оспанова, Р.А. Абдыкалыкова, Н. Ашимхан

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

В статье показано, что активное участие студентов в выполнении научно-исследовательских работ является одним из важных факторов высокой квалификации преподавания. А также приведены новые инновационные виды технологии обучения будущих специалистов-химиков.

При современных темпах развития естественнонаучных и технических отраслей экономики классическая система подготовки специалистов естественных специальностей оказалась недостаточно эффективной. И это потребовало коренной модернизации системы и, главное, технологии обучения в сфере высшей школы. Характер и направленность реформирования образования в условиях становления и укрепления суверенного государства – это тенденция интеграции в мировую образовательную систему /1/.

Актуальной проблемой образовательной системы в КазНУ им.аль-Фараби является оптимальный переход классического университетского образования на исследовательский уровень. ППС химического факультета, имеющим многолетний богатый опыт в подготовке химиков-исследователей и химиков-технологов, разработан и собран значимый и уникальный по содержанию учебный материал по химическим дисциплинам и важно, чтобы в период инновационных преобразований все ценное, что имеется, не было потеряно, а наоборот, было обогащено новым содержанием. В соответствии с этим перед преподавателями химического факультета университета стоит ряд важных задач – пересмотр содержания базовых и элективных курсов с учетом новых требований к учебному процессу; внедрение новых методик и технологий преподавания, позволяющие не только повысить эффективность процесса обучения, но прежде всего индивидуализировать его с целью раскрытия творческих способностей студента; обеспечение тесной связи целей образования, науки и производства.

Химическая наука и химическое образование занимает одно из центральных мест в естествознании, т.к. химия и химические технологии являются источниками новых материалов, лекарственных средств, средств защиты жизнедеятельности человека, новых видов топлив и многих других веществ. Вот почему химическая наука в темпах развития намного опережает другие точные и естественные отрасли науки. Однако ясно, что наибольших достижений можно добиться только при использовании метода междисциплинарного взаимодействия и поэтому наиболее важные результаты последних лет были получены коллективами междисциплинарного характера, объединяющих физиков, химиков, инженеров и других специалистов. Результатом таких многоплановых научных исследований стали разработанные новые методы и, самое главное, приборы, обеспечивающие проведение самых трудоемких и длительных по времени экспериментов (рентгеновский дифрактометр, новые масс-спектрометры, ЯМР и т.д.). Таким образом, новый методический арсенал дает возможность успешно решать и задачи подготовки специалистов нового поколения, владеющие навыками работы на новейших приборах в условиях инновационно-исследовательского университета. Для этого необходимо коренным образом изменить политику оснащения вузов и изыскать все способы для освоения новых технологий исследования. Эта задача, на наш взгляд, становится одной из важнейших задач в подготовке нового поколения специалистов-химиков.

Одной из главных целей образовательного процесса исследовательского университета является развить у студента умения и навыки проведения исследовательского эксперимента; упорядочить и систематизировать ход научной мысли, а также дать возможность обучаемому приобрести

самостоятельность и уверенность в проведении экспериментальных работ. Это диктует необходимость пересмотреть смысловое назначение практических занятий и значимо улучшить техническое оснащение.

Так как на долю КазНУ им. аль-Фараби приходится более 50% научно-исследовательских работ в вузах республики, на факультете химии и химической технологии в настоящее время созданы практически все условия для достижения поставленных целей. Научно-исследовательские работы на факультете традиционно проводятся в институтах химического профиля, созданных при КазНУ. Это – Институт проблем горения (ИПГ), Центр физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА), Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов (НИИ НХТиМ), которые в этом аспекте тесно и неразрывно взаимодействуют со всеми кафедрами и научными школами факультета.

Высокий уровень проводимых фундаментальных и прикладных исследований позволяет коллективам институтов и ППС кафедр успешно участвовать в республиканских и международных конкурсах различного уровня и выигрывать гранты международных фондов и организаций, таких как МНТЦ, МАГАТЭ, ИНТАС, НАТО, CRDF и многие другие.

Так, Институтом проблем горения при активном участии сотрудников и ППС кафедры химической физики и материаловедения только за последние несколько лет выиграны грант ИНТАС, а также два крупных гранта МНТЦ по темам: «Использование углерод содержащих материалов для очистки сточных вод и промышленных газовых выбросов» и «Плазменные технологии переработки твердых топлив для энергетики и металлургии».

Ряд международных проектов выполняется в ЦФХМА совместно с кафедрой аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, кафедрой химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров химии и ХПС и кафедрой общей и неорганической химии.

Научно-исследовательский институт НХТиМ в тесном взаимодействии с кафедрами соответствующего профиля в течение последних нескольких лет выполняют несколько международных грантов по китайско-российскому сотрудничеству, по МНТЦ, МАГАТЭ, CRDF, с Королевским обществом Англии, совместно с Imperial College (UK) и т.д.

Высокий уровень исследований, проводимых в рамках международных проектов, получили признание мирового научного сообщества. Эти гранты удалось выиграть благодаря высокому уровню проводимых исследований и весьма важно отметить, что студенты факультета принимают самое активное участие в выполнении всех научных исследований. Они работают с самыми современными приборами и аппаратурой и вносят свой посильный вклад, приобретая столь необходимые для специалистов-химиков, навыки. Студенты факультета, работая рядом с известными учеными – химиками, получают свои первые научные результаты самого высокого научного уровня. Об этом свидетельствует целый ряд научных статей на английском языке в международных высокорейтинговых научных журналах, опубликованных преподавателями факультета в соавторстве со студентами. Необходимо отметить, что по данному показателю факультет в течение ряда лет занимает первую позицию среди других факультетов и университетов РК.

Одним из важных этапов подготовки высококвалифицированных специалистов современного образца является участие студентов в научных исследованиях. Немаловажной задачей является подготовка уверенных, самостоятельных, неординарномыслящих личностей, умеющих представить и отстаивать свои взгляды, не боящихся раскрыть свои индивидуальные возможности, предложить свои инновационные продвинутое идеи. Именно такими качествами должен обладать выпускник исследовательского университета. Для того чтобы научить студентов не бояться обсуждений и отстаивания своих взглядов, не бояться критических оценок в дискуссиях, диспутах, диалогах, необходимо уже с начальных курсов привлекать студентов к участию в научных конференциях, дискуссионных клубах. На нашем факультете студенты привлекаются к научным работам, начиная с первого курса, что является одним из показателей педагогического мастерства преподавателя. Тем самым они получают необходимые в дальнейшем навыки экспериментировать, исследовать и анализировать.

На нашем факультете студенты привлекаются к научным работам, начиная с первого курса, что является одним из показателей педагогического мастерства преподавателя. Тем самым они получают необходимые в дальнейшем навыки экспериментировать, исследовать и анализировать.

Наличие же научных центров в рамках факультета создает самые благоприятные условия для выполнения выпускных работ и магистерских диссертаций на высоком научном и методологическом уровне, о чем ежегодно отмечается председателями государственных аттестационных комиссии на

Ученом Совете факультета. Не случайно многие выпускные работы и магистерские диссертации отмечены многочисленными премиями ежегодного Республиканского конкурса студенческих работ МОН РК, а также Российской Академии наук.

Все эти показатели являются результатами научно-исследовательских работ профессорско-преподавательского состава факультета.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сказать, что одним из важных показателей высокого мастерства педагога является высокие научные показатели студента.

Литература

1. В.В. Лунин, Ю.А. Устынюк. Химия и химическое образование на рубеже веков смена целей, методов и поколений, Журнал «Вестник КазНУ им.аль-Фараби», серия Химическая, 2008г. 3, с.11-24.

«ХИМИЯ» МАМАНДЫҒЫ БОЙЫНША БІЛІМ БЕРУ ҮРДСІНІҢ ҚАЗІРГІ КЕЗДЕГІ ЖАҒДАЙЫ

Е.Қ. Оңғарбаев, Ә.К. Оспанова, Р.А. Әбдіқалықова, Н. Әшімхан

Мақалада химия және химиялық технология факультетіндегі оқытушылардың жоғары біліктілігін көрсететін бір де бір шама, олардың студенттерінің ғылыми-зерттеу жұмыстарына белсене қатысуында екені көрсетілген. Сонымен қатар оқу үрдісінің жаңа инновациялық түрлері көрсетілген.

MODERN STATE OF EDUCATIONAL PROCESS ON A SPECIALITY «CHEMISTRY»

Е.К. Ongarbaev, A.K. Ospanova, R.A. Abdykalykova, N. Ashimhan

In the report, it is shown that the broad implementation of scientific research into the educational process is the main indicator of teaching skills on chemical faculty.

УДК 541.64

ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ ИНЖЕНЕРОВ-ХИМИКОВ ПО ЕВРОПЕЙСКОЙ МОДЕЛИ В СВЕТЕ БОЛОНСКОГО ПРОЦЕССА

С.Б. Рахмадиева, Г.Ж. Елигбаева, Г.Г. Кувшинов, С. Саймонс,
Ж.К. Ескельдинова, А.Д. Газизова

Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, г.Астана, Казахстан,
Rakhmadieva_SB@enu.kz

Статья посвящена проблемам подготовки кадров для химической и нефтехимической промышленности по западной трехступенчатой модели в свете Болонского процесса и разработке учебно-образовательных программ по химическому инжинирингу в рамках проекта ЕС Темпус.

В настоящее время относительно высокие темпы экономического роста в Казахстане и России связаны с производством и экспортом природных ресурсов. Оба государства пытаются разработать стратегии дальнейшего экономического развития, основанного на переходе от экономики, основанной на добыче природных ресурсов к экономике, основанной на переработке природных ресурсов.

Главное ограничение для этих стратегий - все еще недостаточный уровень международного сотрудничества и нехватка в этих странах высококвалифицированных инженеров - химиков, которые способны осваивать и развивать мировые технологические достижения в переработке ресурсов и разработке инновационных продуктов в энергетической, химической, транспортной, аэрокосмической отрасли, в электронике, в сфере биотехнологий, медицины, наноматериалов и др.

Роль химического инженера является ключевой в развитии инновационного направления научно-технического прогресса общества за счет разработки и реализации новых высокоэффективных процессов, материалов и промышленных производств.

Программа Развития ООН определила химическую инженерию как имеющую основное значение для развития человеческого потенциала в Казахстане, и этот факт признается и правительством Казахстана, которое внесло химическую инженерию в перечень приоритетных областей для инвестиций.

Химическая инженерия общепризнана в системе высшего инженерного образования в Европе и во всем мире. Однако сравнение образовательных программ показывает, что в Казахстане и России нет химической инженерии как таковой, которое удовлетворяет общепризнанным мировым критериям. Программы, которые используются для обучения инженеров - химиков, основаны либо на инженерии, либо на химии. Такая фрагментация не обеспечивает сбалансированный синтез этих компонентов в соответствии с передовой европейской практикой.

Одной из проблем вхождения в единое европейское образовательное пространство является существенное различие в терминологии, используемой в названиях российских, казахстанских и европейских направлений, специальностей, дисциплин, поскольку без этого шага невозможно обеспечить реальное международное сотрудничество как в сфере выработки единых общих критериев подготовки специалистов, так и на рынке труда.

Обобщение опыта университетов различных стран показывает, что основное ядро образовательной программы должно быть представлено инженерными дисциплинами, необходимыми для успешной деятельности в области химической инженерии, инженерии материалов, пищевой инженерии и других смежных направлений. Химические дисциплины необходимо рассматривать как основы химии для химических инженеров, а не как обычное базовое фундаментальное образование.

Кроме того, помимо не отвечающего требованиям содержанию образования в области химической инженерии, структура и методология обучения не соответствуют общепризнанной передовой европейской практике трехступенчатого образования. Преподавание инженерных наук в России все еще представляет собой традиционное пятилетнее образование с дипломом инженера без четкого соответствия соответствующим курсам и учебным планам в Европе. Казахстанская образовательная система претерпела формальные изменения учебных планов с тем, чтобы ввести 3-уровневую систему, но фактически не поменяла само содержание такого образования.

Модернизация образования в химической инженерии в Казахстане и России столкнулась с проблемами отсутствия «компетентного подхода» при обучении специалистов, слаборазвитых систем квалификации, которые не отражают современные требования рынка труда специалистам, и, вследствие этого, с проблемами несоответствия содержания образования и методологии обучения этим требованиям. Существующие казахстанские и российские учебные программы по химической инженерии имеют существенные отличия от программ ведущих европейских университетов при признании ученых степеней, в применении ECTS и гарантии качества. Эти различия препятствуют активному развитию международного сотрудничества и взаимному признанию, что приводит к чрезвычайно низкому уровню академической мобильности российских и казахстанских студентов и преподавателей в сфере химической инженерии, даже при финансовой поддержке Европейской Комиссии и европейских университетов, и к низкому числу преподавателей из западных стран и студентов, обучающихся в университетах России и Казахстана.

В рамках реализации поручения Главы государства о развитии системы национального образования, а также программы «Путь в Европу», 11 марта 2010 г. в Будапеште Казахстан присоединился к Болонскому процессу. Решение о присоединении РК было единогласно поддержано представителями 46 стран-подписантов Болонской декларации.

Присоединение к Болонскому процессу предоставляет казахстанским вузам ряд преимуществ:

- приведение отечественных образовательных программ в соответствие с европейскими стандартами,
- признание казахстанских квалификаций и академических степеней,
- обеспечение академической мобильности студентов и преподавателей,
- перезачет кредитов студентов вузов РК в зарубежных университетах.
- конвертируемость казахстанских дипломов в Европе и расширение возможностей трудоустройства выпускников за рубежом.

Приоритетом стали не механическая передача знаний, умений и навыков, а формирование личности, которая самостоятельно добывает, анализирует, и использует информационно-интеллектуальные ресурсы, генерирует идеи, развивается и успешно самореализовывается в условиях быстроменяющегося мира.

В рамках проекта 144935-Темпус-2008-УК-JPCR «Химическая инженерия: Разработка учебного процесса и международное признание» проводится разработка и внедрение модернизированных трехступенчатых учебных планов, интегрированных с программами европейских университетов и в

соответствии с требованиями Болонского процесса и европейских систем квалификации, что позволит

- повысить мобильность студентов и преподавателей целевых университетов и эффективное признание этой мобильности,
- гарантировать качество обучения на всех трех уровнях образования,
- помочь при взаимном признании дипломов всех университетов, участвующих в этом проекте,
- значительно укрепить международное сотрудничество в области химической инженерии.

Стратегия мониторинга качества основывается на регулярной отчетности на всех уровнях управления проектом. Регулярные описательные отчеты готовятся на уровне рабочих групп. Эти отчеты делают возможным постоянный мониторинг прогресса проекта. Они также используются для разработки предложений для встреч Руководящего Комитета проекта и дальнейшей работы по достижению целей проекта, как основа для разработки детальной адаптивной стратегии реализации проекта.

НГТУ, МГУИЭ и ЕНУ являются ответственными за разработку образовательных программ 1-го, 2-го и 3-го циклов соответственно. Было организовано получение обратной связи от заинтересованных сторон, таких как студенты и преподаватели университетов, от представителей бизнес сообщества. Следующий шаг будет состоять в адаптации разработанных программ в соответствии с полученной обратной связью и во внедрении программ в партнерских университетах России и Казахстана. После этого преподавателями будут разрабатываться содержания отдельных модулей учебных программ, учебные результаты и методы оценки.

Преподаватели были отобраны для участия в «тренингах для тренеров», проводимых как в европейских, так и в российских и казахстанских вузах, участвующих в проекте, таких как Университетский колледж Лондона, Университет Брайтона, Пражский химико-технологический институт, Московский государственный университет экологической инженерии, Назарбаев университет и Университет Лакилы. Было проведено 5 рабочих семинаров, которые позволили участникам самостоятельно начать тренинговую деятельность в своих университетах на постоянной основе. Темы семинаров включали: методологию перехода образовательных систем к 2- и 3-цикловым образовательным структурам, введение единой системы кредитов (ECTS), разработка учебных программ на основе учебных результатов. Один расширенный семинар был организован для преподавателей российских и казахстанских вузов по проблемам развития образования в области химической инженерии в России и Казахстане и проблемам развития Болонского процесса. Этот семинар проводился в МГУИЭ в январе 2010 и собрал более 30 участников. Семинар кроме всего прочего позволил распространить опыт проекта и информацию о его целях.

Реализация этого проекта также внесет значительный вклад в более широкую модернизацию высшего образования в Казахстане и России, способствуя экономическому развитию и развитию человеческого потенциала этих стран. Модернизированная трехступенчатая система образования в химической инженерии станет моделью для развития образования в других заинтересованных университетах Казахстана, России и других государств СНГ.

Участники консорциума для этого проекта были отобраны так, чтобы обеспечить сочетание лучших учебных и академических ресурсов от ведущих европейских университетов и возможностей в рамках самых инновационных российских и казахстанских университетов, в регионах и в финансировании, чтобы разработать передовое содержание, структуру и методы обучения в области химической инженерии.

Фундаментальная логика, лежащая в основе стратегии выполнения проекта соответствует шагам от разработки учебного плана до международного признания:

- разработать модернизированные трехступенчатые учебные планы в химической инженерии, основанные на передовой европейской практике, учитывая во внимание российский и казахский контекст и гарантируя адекватность академического содержания требованиям академического и студенческого сообщества и работодателей;
- обучать преподавателей в соответствии с разработанными учебными планами, основанными на совместном методологическом подходе и индивидуальном процессе создания возможностей;
- разработать новые современные курсы в рамках учебных планов с участием переобученных преподавателей и экспертов по проекту;
- подготовить справочники, учебники и другие методологические пособия для преподавателей и студентов в соответствии с новыми учебными планами, и новыми современными курсами;
- обеспечить новую инфраструктуру для создания полюсов превосходства, чтобы эффективно

внедрить разработанные программы и гарантировать процесс создания новых возможностей государственных институтов;

- начать преподавание программ студентам на основе их активного участия и интерактивной связи и участия в корректировке содержания обучения и методологии;
- предпринять меры для международного признания учебного плана путем разработки критериев сертификации, гарантии качества, академической мобильности и сближения с политикой ЕС в сфере высшего образования;
- организовать эффективную систему распространения результатов проекта, чтобы гарантировать устойчивость проекта и его более широкое воздействие на модернизацию технического образования в России и Казахстане.

В рамках проекта в мобильности участвуют в основном ведущие преподаватели (те, кто разрабатывает концептуальные идеи новой программы) и менеджеры (ответственные за менеджмент проекта).

Для целей разработки новой образовательной программы регулярно проводятся рабочие встречи. Такие встречи проводились в Новосибирске, Москве, Лондоне, Брайтоне, Праге, Астане, Лакиле; в них участвовали ведущие преподаватели партнерских вузов (ответственных за разработку концептуальных идей новой программы) и менеджеры (ответственные за менеджмент проекта).

Эти встречи использовались для

- обмена опытом в области образования в сфере химической инженерии между европейскими и российскими партнерами;
- анализа предложений по интеграции опыта западных партнеров в образовательные системы российских и казахских партнерских организаций;
- оценки разработанных методологических подходов и курсов программы;
- обмена опытом в решении текущих проблем, относящихся к внедрению новой программы в существующие системы высшего образования России и Казахстана, включая взаимодействие с органами власти и министерствами.

Некоторые рабочие встречи проводились в европейских университетах-партнерах, что позволило российским и казахстанским преподавателям изучить оригинальные методологические материалы, поработать с библиотечными ресурсами и поучаствовать в учебных процессах 1-го и 2-го цикла образовательных программ. Регулярные встречи стали основой периодического обмена информацией между партнерами. Это позволило решать проблемы и координировать работы и планировать основные направления деятельности.

Для целей контроля качества были вовлечены в проект эксперты из Института химических инженеров и российского УМО по химической технологии, а также Российской ассоциации инженерного образования. Европейские критерии обеспечения качества инженерного образования были взяты за основу в проектировании новой образовательной программы.

Партнерами проекта было проведено следующее:

- внутренние оценочные исследования, проводимые отобранным академическим составом университетов партнеров;
- взаимная оценка, проводимая сотрудниками проекта;
- обязательная аккредитация всех разработанных образовательных программ и подготовленных учебных пособий для студентов в отделах качества целевых университетов.
- Проект предполагает комплексную модернизацию системы высшего образования целевых университетов в области химической инженерии. Для этих целей на базе опыта европейских партнеров и с учетом национального контекста должно быть разработано определенное количество курсов, развивающих навыки и компетенции, отражающие специфику профессий в рамках направления «химическая инженерия». Разрабатываются и перерабатываются 22 курса, которые составят содержание образовательных программ уровней бакалавриата, магистратуры и докторантуры PhD в области химической инженерии в соответствии с требованиями Болонского процесса. Разработка курсов ведется рабочими группами, состоящими из специалистов западных университетов и прошедших специальную подготовку преподавателей целевых университетов России и Казахстана, что обеспечивает учет особенностей национального контекста России и Казахстана. Дополнительное внимание уделяется разработке лабораторных практик и использованию современных информационных и коммуникационных технологий. Учебные результаты и методы оценки сейчас являются основным фокусом в работе.

В настоящее время подготовлено 17 методических и учебных пособий для преподавателей и студентов образовательных программ в области химической инженерии. Эти публикации были разработаны представителями партнерских университетов, ответственных за разработку учебных планов программы. Структура и содержание пособий и руководств обсуждались и согласовывались членами рабочих групп на встречах по проекту. Когда это было необходимо, авторы консультировались с фокус-группами студентов и преподавателей, так же как и с коллегами по проекту для того, чтобы адаптировать разрабатываемые публикации к конкретным образовательным потребностям.

Опубликованные материалы включают:

- Учебные пособия для работы по курсам;
- Руководства по проведению лабораторных работ;
- Учебники.

Чтобы инициировать создание полюсов превосходства в российских и казахстанских вузах и усилить инфраструктуру, на основе которой будут запущены разработанные образовательные программы, лабораторное и компьютерное оборудование, также как и необходимое программное обеспечение, были закуплены и в некоторых случаях уже установлены (некоторые единицы оборудования поставлены только). Технический персонал, ответственный за поддержку лабораторного оборудования и программного обеспечения пройдет соответствующую подготовку в европейских вузах партнерах. Установка по компьютерному моделированию в КазНТУ, подаренная и поддерживаемая корпорацией Fluog, будет использоваться для обучения российских и казахстанских преподавателей использованию процесса симуляции для учебных целей.

Выводы

1. Разработаны образовательные программы 1-го, 2-го и 3-го циклов по требованиям стандартов Европейской комиссии по западной модели обучения.
2. Проводится адаптация образовательных программ первого и второго уровня с учетом национальных особенностей образовательных стандартов Казахстана и России.
3. Преподаватели вузов и менеджеры прошли тренинги в ведущих зарубежных вузах-партнерах.

Литература

1. Ward, A, Jaenek, J, Thiriet, J.M. The application of the Tuning Methodology to the Electrical and Information Engineering Disciplines across Europe, an EIE Surveyor Project. //EAEEIE Annual Conference, Prague, 2007. – P. 93-99.
2. ГОСО РК 5.04.034-2008 «Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения» от 6 мая 2008 г. № 259
3. ГОСО РК 5.04.033-2008 «Послевузовское образование. Магистратура. Основные положения» от 6 мая 2008 г. № 259
4. ГОСО РК 5.04.019-2008 «Высшее образование. Бакалавриат. Основные положения» от 23 января 2008 г. № 26
5. ПР РК 40.1.01-2008 «Государственная система стандартизации Республики Казахстан. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению государственных общеобязательных стандартов образования»;
6. Государственная программа развития образования в Республике Казахстан на 2005-2010 годы, утвержденной Указом Президента Республики Казахстан от 11 октября 2004 года № 1459.

БОЛОН ҮРДІСІ АЯСЫНДА ЕУРОПА ҮЛГІСІ БОЙЫНША ИНЖЕНЕР-ХИМИКТЕРДІ ДАЯРЛАУ МӘСЕЛЕЛЕРІ

С.Б. Рахмадиева, Г.Ж. Елигбаева, Г.Г. Кувшинов, С. Саймонс, Ж.Қ. Ескелдінова, А.Д. Ғазизова

Мақала Болон үрдісі аясында батыстық үш деңгейлі үлгі бойынша химия және мұнай химиясы өнеркәсібі үшін мамандар даярлау мәселелеріне және ЕС Темпус жобасы аясында химиялық инжиниринг бойынша оқу-білім беру бағдарламаларын әзірлеуге арналған.

PROBLEMS OF TRAINING ENGINEERS CHEMISTS OF THE EUROPEAN MODEL IN THE LIGHT OF THE BOLOGNA PROCESS

S. Rakhmadiyeva, G. Eligbaeva, G. Kuvshinov, S. Simons, Zh. Yeskeldinova, A. Gazizova

Article deals with problems of training for chemical and petrochemical industries in the western three-stage model of the Bologna process and curriculum development of educational programs in chemical engineering in the framework of the EU Tempus.

УДК 624.352

**ДИМЕТИЛФОРМАМИД НЕГІЗІНДЕГІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕРДЕ МАГНИЙ БЕТІНДЕГІ
КОРРОЗИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕР**

Г.С. Рахымбай, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева, А.П. Курбатов

Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, gulmira-15@mail.ru

Сусыз диметилформамид ерітінділеріндегі магний бетіндегі коррозиялық процестер зерттелінді. Еріткіш молекулаларының тотықсыздануынан әртүрлі өткізгіштікке ие беттік қабыршақтың түзілетіні анықталды

Қазіргі заманғы техниканың дамуы магний сияқты күрделі физика-химиялық қасиеттері бар жаңа материалдарды қолдануға негізделеді. Ол өзінің бірқатар сипаттамалары бойынша химиялық тоқ көздерін құрастырғанда перспективті анодты материал және оның сусыз электролит жүйесіндегі күйін зерттеу электрохимияда өте өзекті бағыт болып табылады.

Әдетте металдардың ерітінділердегі коррозиялық күйі нашар еритін қатты коррозия өнімдерінің пайда болуымен байланысты, сонымен қатар түзілетін қорғаныш қабыршақ арқылы қоршаған ортаға еритін қосылыстардың және ерітіндінің үлгі бетіне диффузиясымен байланысты.

Қорғаныш қабыршақтың табиғаты металдардың және құймалардың берілген ортадағы коррозиясын бақылайтын негізгі фактор болып табылады. Органикалық ерітінділер сулы ерітінділерге қарағанда күрделі және олар инертті орта емес.

Апротонды биполярлы еріткіштер негізіндегі электролиттердегі магнийдің коррозиясының жылдамдығы мен табиғаты Кедринский мен оның қызметтестерінің жұмыстарында қарастырылған /1/. Олар магнийдің анодты еруінің жылдамдығы катодты процестің жылдамдығынан едәуір төмен. Бұны беттік қабыршақтың катионды және электронды өткізгіштігінің айырмашылығымен түсіндіріледі.

Магний электродында пассивтеуші қабыршақтың болуы оның электрохимиялық күйін анағұрлым анықтайды, сондықтан осы қабыршақтардың табиғаты мен қасиеттерін қарастыру маңызды. Осыған байланысты берілген жұмыстың мақсаты диметилформамид (ДМФ) ерітіндісінде магний электрод бетінде түзілетін беттік қабаттың анализі және оның түзілу механизмін түсіндіру.

Тәжірибелік бөлім

Жұмыс істеу үшін еріткіш ретінде ДМФ таңдалды, ол келесі қасиеттерге ие: жоғары диэлектрлік өткізгіштік және сольваттаушылық қабілет, улылығы мен ұшқыштығы төмен, салыстырмалы арзан және потенциалдардың кең аймағында электрохимиялық тұрақтылық. ДМФ-те жақсы еритін бейорганикалық тұздардан жоғары электрөткізгіштікке ие әдетте перхлорат тұздарын таңдайды, ClO_4^- анионы мөлшері үлкен болғандықтан әлсіз сольваттанады және разряд-ионизация үрдісіне көп әсер етпей қос электрлік қабат құруда қатыспайды. Сонымен магнийдің коррозиясын зерттеу үшін ыңғайлы объектісі $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - ДМФ электролиттік жүйесі бола алады.

Сусыз ерітінділерде магнийді бөлу кезінде қолданылатын реактивтердің жоғары химиялық тазалығы және – экспериментті жүргізу дәлділігінің негізі. Сондықтан бастапқы заттарда ылғалды болдырмауға және тазартылған препараттарды сақтау мен олармен жұмыс істеу процесіне өте мұқият көңіл бөлінді.

Тәжірибеде келесідей реактивтер қолданылды: диметилформамид, бензол, магний перхлораты, литий хлориді, кальций оксиді, фосфор оксиді (V), кальций хлориді. Қолданылған реактивтер /2/ еңбекте көрсетілген тәсіл бойынша тазаланды.

Зерттеу әдістері: поляризациялық қисықтар түсіру, энергодисперсиялық микроанализбен бірге электронды микроскопия, атомды қуатты микроскопия.

Нәтижелер және оларды талдау

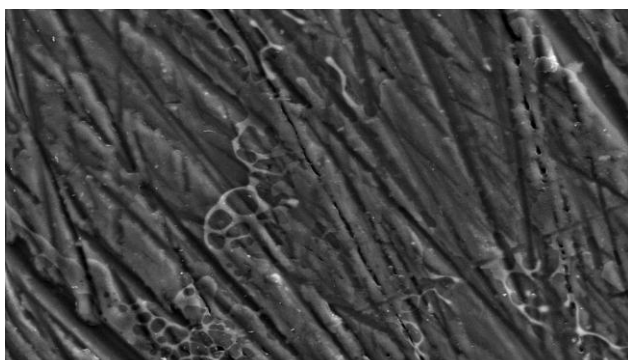
Магнийлі электродының негізгі қасиеттері поляризация кезінде ең алдымен коррозия қатысында түзілетін беттік өнімдердің қасиетімен анықталады. Визуалды анықтаулар ерітіндіде металдың беткі жылтыр қабаты тез қараятындығын көрсетеді. Мұнда ақ тор тәрізді түзілулер пайда болады, бұл коррозия үрдісінің өтуін білдіреді. Осының барлығы магнийдің электролиттің компоненттерімен беттік қабыршақтар түзе әрекеттеседі деген болжам жасауға мүмкіндік береді. Электрод бетінде жүретін реакцияларға байланысты бастапқы сатыда нашар өткізгіштікке ие полимерлі қабыршақ түзіледі деп болжам жасауға болады. Қабыршақтың бар болуы энергодисперсионды спектрометрде алынғын микросуреттерде айқын көрінеді (1- суреттер). Суреттерде ақ қабыршақтар байқалады және қабыршақтың құрылымы біртекті емес екендігі көрінеді. Электродтың ерітіндіде неғұрлым ұсталу уақыты жоғары болса, соғұрлым қабыршақтың құрылымының тығыздығы мен қалыңдығы өседі (1 в,г суреттер).

Магний электродының беті электролит ерітіндісінде экспозициядан кейін атомды қуатты микроскопия әдісін қолдану арқылы зерттелінді. Алынған нәтижелер 2-4 суретте келтірілген. Олар бойынша қабыршақтың түзілуі және оның бетінің біртекті еместігі тағы да дәлелденеді. Электродтың 1 сағаттық экспозициясынан кейін қабыршақтың аралас типті екендігі және уақыт өтуімен қалыңдығы өсетіні айқын байқалады.

Беткі қабыршақтың ренгеноспектралды анализі жүргізілді. Анализ нәтижелері бойынша (1 кесте) қабыршақта келесі элементтер бар: С, О, Mg, Al, Si, Cl. Алюминийдің аз мөлшері металлдық магнийдің қоспаларына кіреді. С, О, органикалық еріткіштің негізгі құрамының үлесі болып есептелінеді. Қабыршақта Cl болуы перхлоратты иондардың тотықсыздануына немесе оның қабыршақ құрамына енгізілуіне негізделеді.

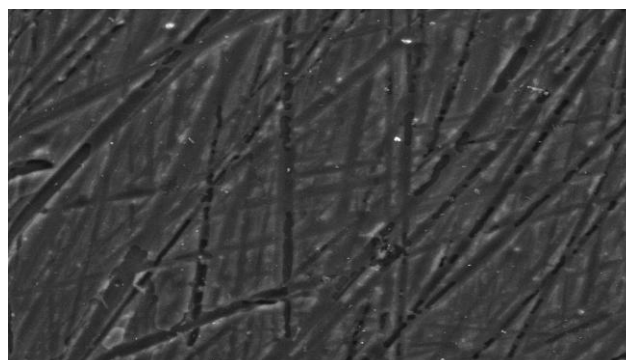
Осылайша, алынған мәліметтерді қорыта келе, коррозиялық қабыршақ полимерлі көміртекті сынықтардан және магнийдің ерімейтін тұздарынан құралған біртекті құрылым болып табылады деген тұжырым жасауға болады.

Li/ тионилхлорид жүйесі үшін әдеби мәліметтерге сүйенетін болсақ, қабыршақ фазалық сипатқа тән емес, яғни бетті біртекті етіп жаппайды /3/. Қабыршақтың біркелкі еместігі әртүрлі аймақтардағы оның әртүрлі өткізгіштігін негіздейді. Осылайша электродтың стационарлы потенциалы беттегі коррозиялық тұрақтылық ретінде де және әртүрлі аймақтардағы қабыршақтың өткізгіштігімен анықталады.



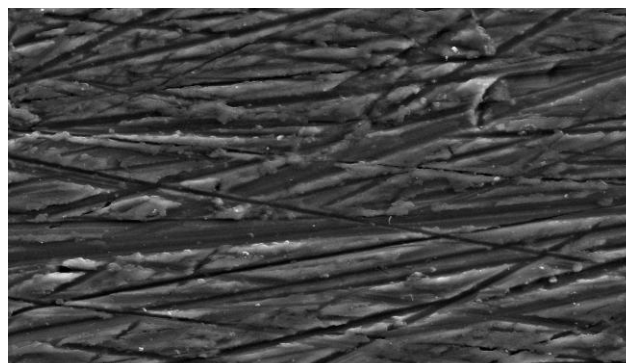
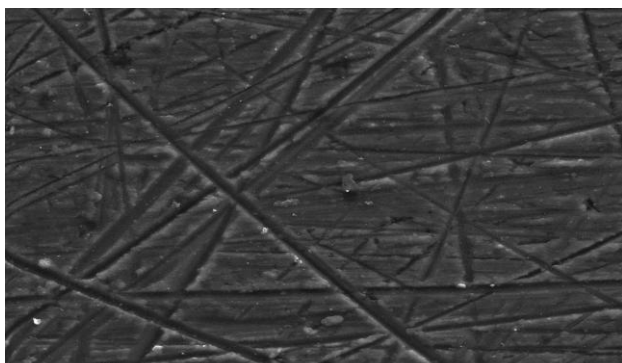
а) 1 мин. экспозиция

в) 10 мин. экспозиция



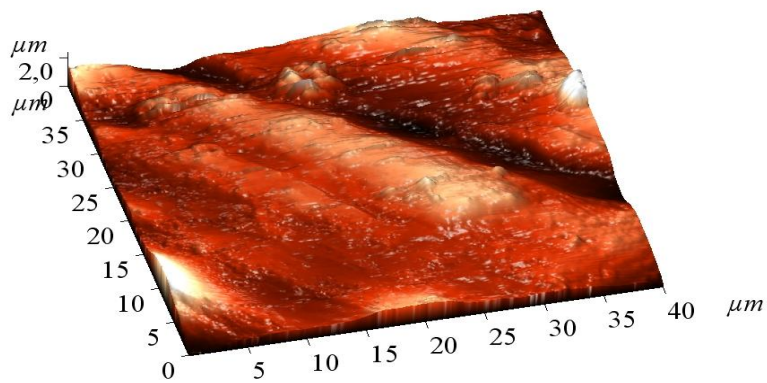
б) 5 мин. экспозиция

г) 20 мин. экспозиция

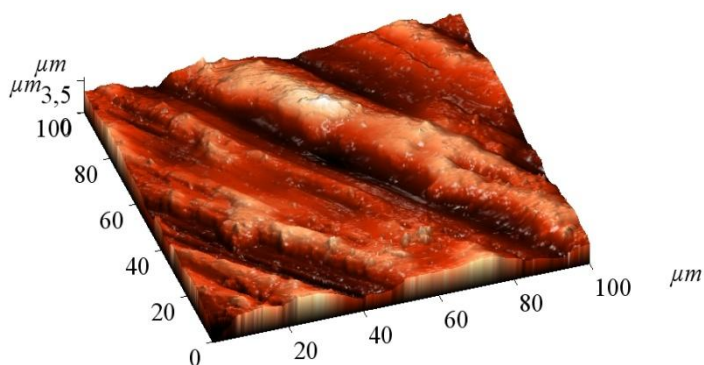


1-сурет. Магний электроды бетінің экспозициядан кейін алынған микросуреттері, 0,5M Mg(ClO₄)₂

а) үлкейтілуі 40x40

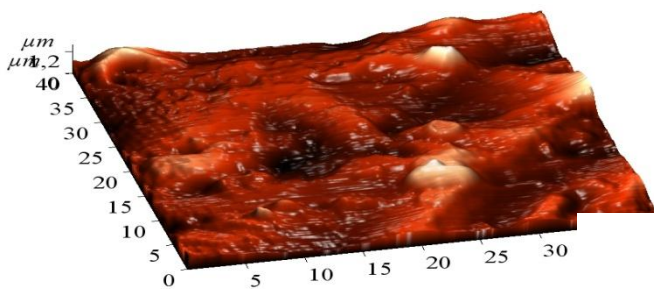


б) үлкейтілуі 100x100

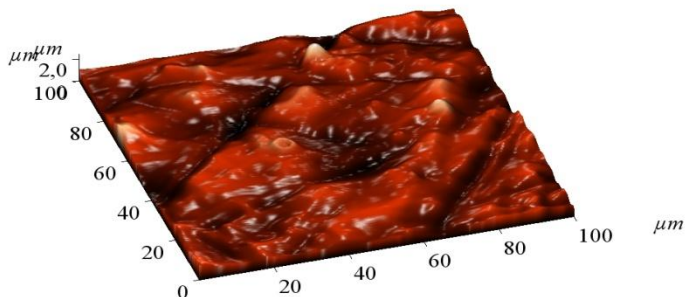


2-сурет. Түзілген қабыршақтың морфологиясы, 0,5М, электродтың экспозиция уақыты 1 мин

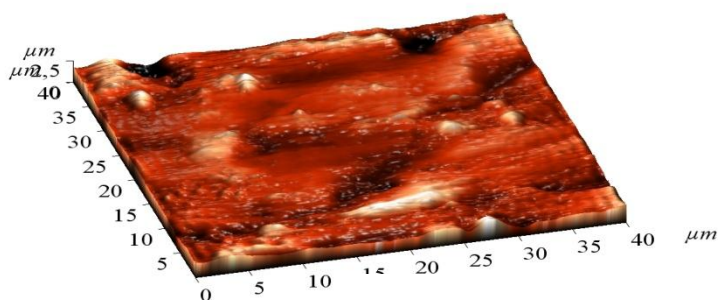
а) үлкейтілуі 40x40



б) үлкейтілуі 100x100

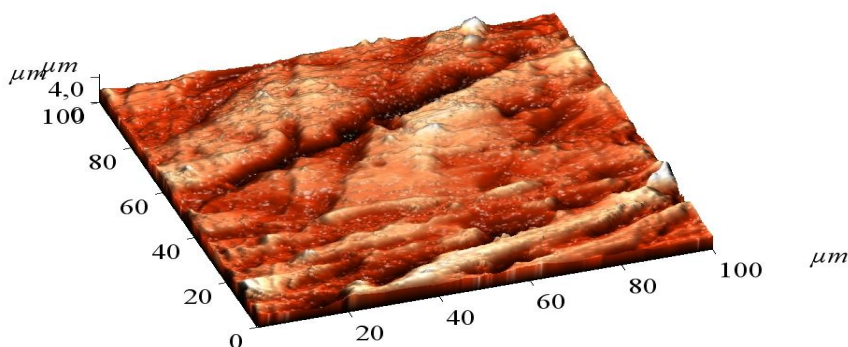


3-сурет. Түзілген қабыршақтың морфологиясы, 0,5М, электродтың экспозиция уақыты 30 мин



а) үлкейтілуі 40x40

б) үлкейтілуі 100x100



4-сурет. Түзілген қабыршақтың морфологиясы, 0,5М, электродтың экспозиция уақыты 1 сағат

а) 1 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Орташасы	3,35	8,04	86,95	0,26	0,14	1,26	100,00

б) 5 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Орташасы	4,43	7,21	86,95	0,29	0,13	1,00	100,00

в) 10 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Среднее	4,43	7,21	86,95	0,29	0,13	1,00	100,00

г) 20 мин. экспозиция

Спектр	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Барлығы
Среднее	5,87	6,03	86,86	0,37	0,13	0,75	100,00

1-кесте. Магнийдің беттік қабыршағының рентгеноспектрлік микроанализінің нәтижелері (%).

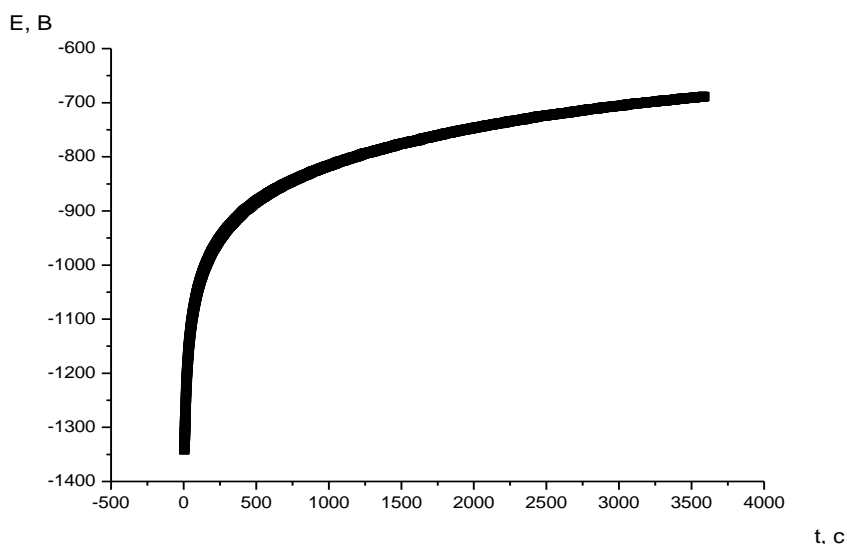
Ертіндегі металды батырғаннан кейін потенциалдың оң мәндер аймағына біртіндеп және қайтымсыз ығысуын қабыршақтың электронды өткізгіштігі уақыт өткен сайын катионды өткізгіштігінен басым болатындығымен түсіндіруге болады. Электрод потенциалы уақыт бойынша өзгере отырып, содан кейін 5-суретте көрсетілгендей біртіндеп тұрақтана түседі.

Стационарлы потенциал электронды құраушылар өте аз болған кезде, қабыршақ өткізгіштігінің ионды өткізгіштікке жақындағанда тепе-теңдік потенциалға ұмтылады. Берілген жағдайда қабыршақтың электронды өткізгіштігінің үлесі артады, яғни стационарлық электрод коррозиялық поляризациясының өсуімен анықталады. Мұны қабыршақтың біртекті еместігімен түсіндіруге болады. Магний катиондарының қатты фазадағы магний қосылыстарындағы қозғалғыштығы өте төмен. Бұған қарамастан $Mg^{2+} \rightarrow Mg^+$ ауысу мүмкіндігі елеулі электронды өткізгіштікті болжамдайды.

Қабыршақтың электронды өткізгіштік үлесінің жоғарлауымен негізділген электрод потенциалының оң жаққа қарай ығысуын түзілетін қабыршақтың құрамында қатты фазада магний сияқты активті металмен біртіндеп әрекеттесетін органикалық қосылыстардың елеулі үлесі (полимерлі бөлігі) болатындығымен түсіндіріледі. Бұл кезде қабыршақтағы магний қосылыстарының мөлшерінің жоғарылауы болады. Ал /2/ жұмыста магний электроды диметилсульфоксид (ДМСО) ерітіндісінде қарастырылған, мұнда электродтың қасиеті ұқсас келеді, бірақ стационарлы потенциалы теріс аймақта орналасқан. Бұл ерекшелігі еріткіштердің табиғатына, сонымен қатар әртүрлі қабыршақтардың түзілуіне байланысты.

Магний электродының бетінде қабыршақтың болуы оның электрохимиялық қасиетіне әсер етуі мүмкін. Магнийдің поляризациялық қисықтары активті металдарды сусыз ерітінділерде зерттеулер /4/ жұмыстарда қарастырылған.

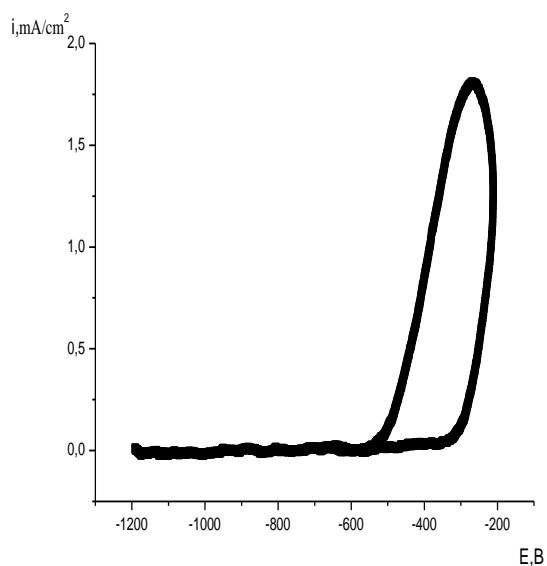
Электрод бетінде қабыршақ болған кезде классикалық электрохимия заңдарын мұқият қолдану керек. Классикалық зерттеулердің көбісінде поляризациялық және басқа өлшеулер таза металлдық бетте жүргізілді, ал пассивация тек зерттелініп отырған электрохимиялық процесс нәтижесінде байқалды. Сондықтан түзілетін қабыршақтардың үлесін ескермеуге және байқалатын заңдылықтарды зарядтың баяу алмасу теориясы немесе лимиттеуші диффузиондық сатысы тұрғысынан қарастыруға болатын еді. Біздің жағдайда қабыршақ коррозия нәтижесінде түзіледі, кейінгі иондардың тасымалдануы осы түзілген қабыршақ арқылы жүреді және бұл байқалатын заңдылықтарды түсіндіргенде қиыншылықтар туғызады.



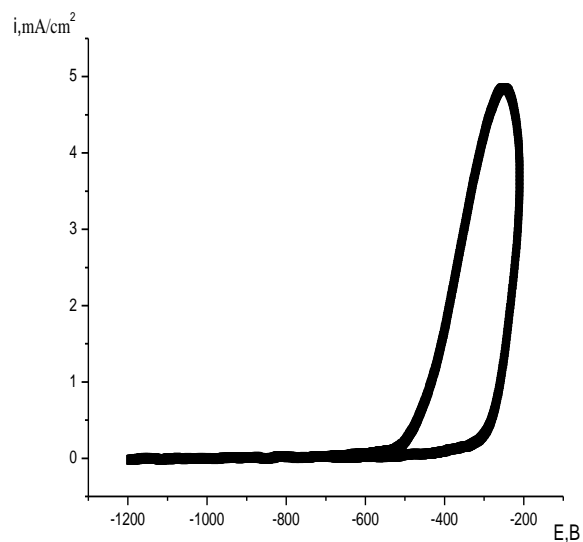
Сурет 5. Магний электродының потенциалының ерітіндідегі экспозиция уақытына тәуелділігі, 0,5 М $Mg(ClO_4)_2$

6-суретте әртүрлі экспозиция уақытындағы магний электродының поляризациялық қисықтары көрсетілген. Суретте көрсетілгендей поляризациялық қисықтардың пішіні кері бағытта ерекшеленеді: Мысалы 6 а-суретте қисықтың пішіні сүйірленген болса, 6 г-суретте қисық пішіні үшкірлеу болып келеді. Бұл құбылыс бастапқы аймақта табиғаты полимерлі қабыршақ түзіліп (анодты аймақта), содан кейін магний иондарының қабыршаққа енгізілуіне байланысты қабыршақтың өткізгіштігі жоғарлайды. Біршама уақыт өткеннен кейін қабыршақ қалыңдайды, яғни өткізгіштігі төмендейді, осылайша поляризациялық қисықта тура және кері бағыт бір-біріне жақындайды.

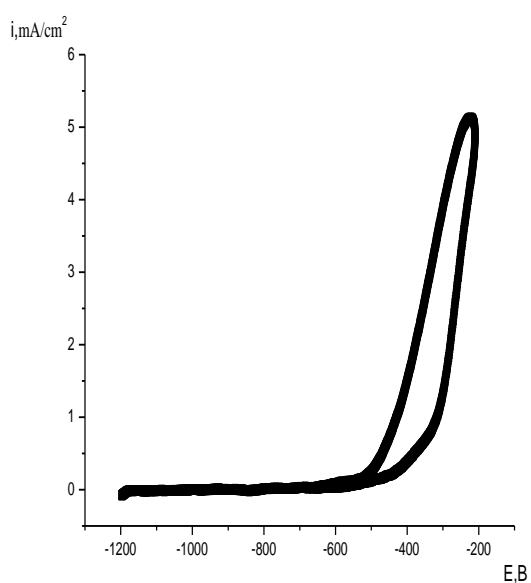
/2/ жұмыста қабыршақ магнийдің ерімейтін тұз кристаллдарынан тұрады деген болжам жасалған. Біздің жағдайда осы қосылыстардың түзілуі мүмкін. Сондықтан қабыршақтың құрылымына ерітіндідегі магний иондарының концентрациясы тікелей әсер етеді. Қабыршақтың түзілуіне электролит иондары қатысады және электролиттің төмен концентрацияларында қабыршақтағы магний иондарының концентрациясы ерітіндідегі магний концентрациясына пропорционалды, ал бұдан да жоғары концентрацияларда қабыршақ субстратының түзілуі кезінде толық тотықсыздануы жүреді.



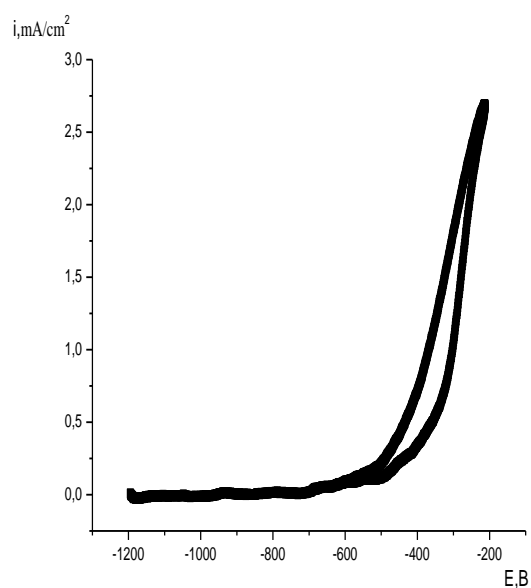
а)



б)



в)

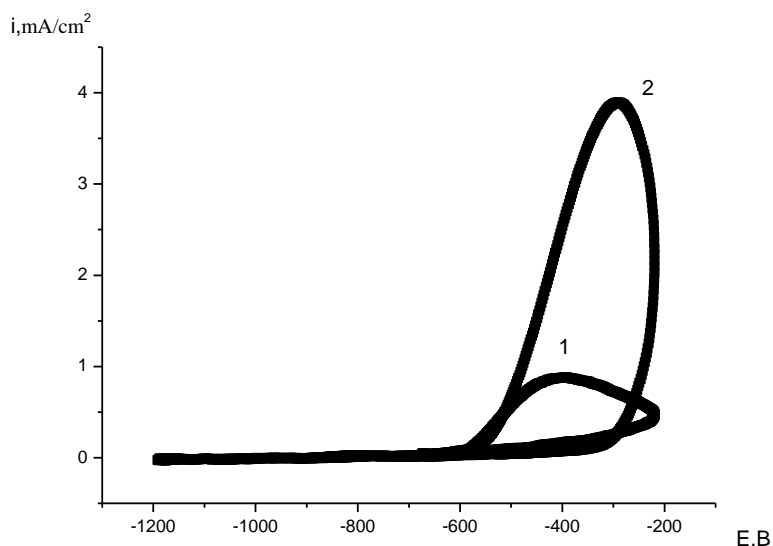


г)

А -1 мин., б - 10 мин., в -30 мин., г -60 мин.

б-сурет. Әртүрлі экспозиция уақытындағы магний электродының поляризациялық қисықтары, 0,5M $Mg(ClO_4)_2$ 10 мВ/с

Сондықтан магний иондарының төмен концентрацияларында (0,25M) қабыршақтың өткізгіштігі төмендеу. Жоғары концентрацияларда (0,5M) тұзды (оксидті) қабыршақтың үлесі жоғарылайды, бұл еріткіштің тотықсызданған кездегі терең айналуымен байланысты (7-сурет). Магний иондарының оның тұзды қосылыстарында қозғалғыштығы, магний қосылыстарының полимерлі матрицадағы қозғалғыштығынан төмен. Осылайша, қабыршақ тұзуге магний катиондарының қатысы арқылы оның өткізгіштігін төмендетеді.



1-0,25M, 2-0,5M

7-сурет. Магний электродының электролиттің әртүрлі концентрациядағы поляризациялық қисығы, 20мВ/с, $Mg(ClO_4)_2$

Қорытынды:

Алынған нәтижелер бойынша келесі қорытындылар жасауға болады:

- Магнийдің электролитті жүйенің компоненттерімен әрекеттесуі, бетінде әрі қарай коррозиялануын тежейтін және оның электрохимиялық қасиетін анықтайтын қабыршақ пайда болады.
- Электронды микроскопиялық, атомды-қуатты және рентгеноспектрлік зерттеулер магнийдің пассивтелуін дәлелдейді. Пассивтену бастапқы сатыда төмен өткізгіштікке ие полимерлі қабыршақ, кейін иондардың қабыршаққа енгізілуіне байланысты аралас табиғатты қабыршақ түзілуімен жүреді.

Әдебиеттер

1. Исследование коррозии магния в водном растворе электролита. Шолакова А.Н., Захаров В.А., Волошина В.В //Отчет по научной-исследовательской работе. – Алматы, 1997. 22 с.
2. Куванчева А.М. Электрохимические процессы выделения и растворения магния из диметилсульфоксидных растворов //Дис. канд. – Алматы, 2003. 146 с.
3. Кедринский И.А., Кузнецова Т.В., Плеханов В.П., Барсуков В.А., Лысенко А.А. О механизме электродных реакций на литиевом электроде // Электрохимия, 1982, С. 965–969.
4. Кедринский И.А., Герасимова Л.К., Шишкин В.И., Коррозия анода в литиевых источниках тока// Электрохимия, 1995, Т.31, №4, С.356-372.

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МАГНИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Г.С. Рахымбай, А.М. Аргимбаева, Б.Д. Буркитбаева, А.П. Курбатов

Исследованы коррозионные процессы на магнии в неводных диметилформамидных растворах. Установлено образование поверхностной пассивирующей пленки, обладающей различной проводимостью за счет восстановления молекул растворителя.

CORROSION PROCESSES ON MAGNESIUM IN ELECTROLYTES BASED ON THE DIMETHYLFORMAMIDE

G.S. Rahymbay, A.M. Argymbayeva, B.D. Burkitbayeva, A.P. Kurbatov

Corrosion processes on magnesium in non-aqueous dimethylformamide solutions are research. The formation of the surface passivating film, which has a different conductivity due to recovery of the solvent molecules.

УДК 556.114

ЕРТІС ГИДРОЭКОЛОГИЯЛЫҚ АЙМАҒЫНЫҢ СУЫНЫҢ САПАСЫ

С.М. Романова, Ж.Д. Достай, Р.Г. Рысқалиева

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
ҚР ҒБМ жанындағы ЖШС «География институты»**

Мақалада Ертіс гидроэкологиялық ауданының негізгі өзендерінің суының сапасын бағалау мақсатында жүргізілген зерттеулер нәтижелері баяндалған.

Шығыс Қазақстан облысының (ШҚО) Ертіс гидроэкологиялық ауданының басты өзені үш мемлекетпен – Қытай, Ресей және Қазақстанмен шекаралас ағатын Ертіс өзені болып табылады. Оның ірі ағыстары Бұқтырма, Үлбі, Оба, Күршім өзендері. Осы аймақтың ірі көлдері - Жайсаң, Марқакөл, Алакөл және Сасықкөл. Одан басқа оңтүстік – Батыс Алтайда жалпы ауданы 99 кв. км 350 мұздықтар бар. Сонымен қатар осы облысқа Алтай, Жарма-Сауыр, Шыңғыс-Тарбағатай үш кен аймағы да кіреді.

Ертіс өзенінің суының химиялық құрамының қалыптасуы құрамына Қара Ертіс өзені, Жайсаң көлі, Бұқтырма су қоймасы және көптеген ағыстар кіретін Зайсан-Бұқтырма бассейнінің территориясында жүзеге асады.

Республикадағы жалпы су құрамы бойынша талдау жасағанда ең ластанған суларға өзендер жатады. Әсіресе өндіріс орындары көп шоғырланған жерлерде жауын-шашынның әсерінен (жылына 600-700 мм) олардағы ластаушы заттар өзендер мен жер асты суларының құрамына енеді. Жоғарғы Ертіс өзенінің суы ағыс бойынша әрі қарай осы аймақтың жергілікті тұрғындарын сумен қамтамасыз етуге жұмсалады. Одан кейін осы өзеннің суы Қазақстан территориясынан шығып, Ресей Федерациясына кетеді. Осыған байланысты барлық су ресурстарының құрамын зерттеу қажеттігі туындайды.

Үлбі, Тихая және Брекса өзендеріне АҚ «Казцинк» кешенінің Лениногор тау-кен байыту комбинатының; Бұқтырма өзеніне Зыряновск тау-кен байыту комбинатының (АҚ «Казцинк» Малеев кеніші); Красноярка және Глубочанка өзендеріне – «Казахмыс» корпорациясының Белоусов тау-кен байыту комбинатының қалдықтары келіп түседі.

Облыстың су нысандарына барлығы 100 мыңға дейін әртүрлі заттар: 125,5 тонна мырыш, 5,5 тонна мыс, 0,759 тонна қорғасын тасталынады, бұл өз кезегінде Ертіс бассейнінің акваториясының экожүйесінің ластануына әкеледі /1/.

Қара Ертіс – ұзындығы 735 км тау өзені. Оған өте аз және аз минерализация (орташа жылдық мәні 120 мг/л) тән, оның өзгерісі су ағынының өзгеруіне байланысты шамамен 40 % құрайды. Судың иондық құрамында HCO_3^- , Ca^{2+} , сирек Na^+ иондары, Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- иондары кездеседі.

Ертіске ағатын ірі оң жағалау ағыстарының біразы (Кальджир, Күршім, Бұқтырма, Үлбі, Оба) жылдың көп мезгілінде аз минерализацияланумен сипатталады. Мысалы, ең ірі оң жағалаулы ағыс Бұқтырма өзені үшін минералданудың орташа мәні 119 мг/л (Заводино селосы) құрайды, оның жылдық циклдегі өзгерісі 29%-дан аспайды.

Сол жағалауға құятын ағыстардың, әдетте суы аз болады да, оң жағалауға қарағанда минерализациялануы жоғары иондар қатынасы, кермектігі, органикалық заттардың құрамы бойынша ерекшеленеді. Су қоймаларын (Бөкен, Тентек, Күлүджүн, Қайынды, Тайынты) қамтамасыз ететін жоғарғы сол жағалау ағыстарына жылдың көп мезгілінде орташа (140 – 230 мг/л), ал Көкпекті өзеніне жоғары минерализациялану (600 мг/л) тән.

Ертіс өзенінің гидрохимиялық режимі өзен ағысы бойынша біршама өзгеріске ұшырайды. Ағыстарды реттеуге байланысты жыл бойы минералданудың өзгеруі төмендейді (Боран селосының

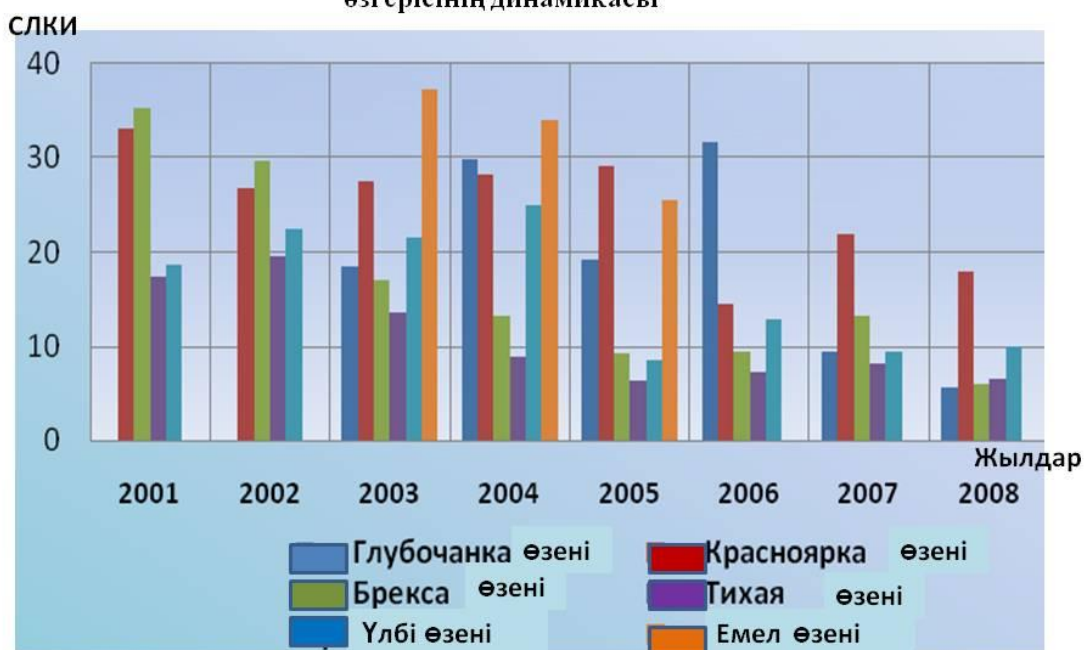
маңында 40%-дан Өскемен маңында 11%-ға дейін), рН мәні мен органикалық заттардың мәні тұрақты болады. Одан төмен қарай (Старая Шульба селосы) химиялық компоненттердің жаңа өзгерістері Үлбі өзенінің ағыстарына байланысты өзгереді. Павл қаласының маңында су ағысы мен химиялық құрамының қалыптасуы аяқталған. Минерализацияланудың өзгеруі 14%-ға дейін артады, ал Ертіс селосында 30% құрайды. Мұнда иондар мен рН мәндері және органикалық заттар арасында кейбір өзгерістер байқалады.

Минерализацияның жалпы тенденциясының артуын қарастырғанда өзен ағыстары бойынша оның кейбір бөліктерінде мәндерінің біршама артқанын немесе төмендегенін байқауға болады. Жаз мезгілдерінде Қара Ертіс, Жайсаң өзені-Бұқтырма су қоймасында минерализациялану артады, бірақ Бұқтырма өзенінің әсерінен (Серебрянск қаласының маңы) оның төмендегені байқалады. Сәуір айында Қара Ертіс өзенінің минерализациясы Жайсаң өзеніне қарағанда жоғары болады.

Төмен қарай Өскемен қаласында өзен ағысының бойында орналасқан жерлерде минерализацияланудың орташа жылдық мәні артады. Хлор коэффициенттерінің мәндерін талдау негізінде минерализацияланудың артуы жеке иондардың жиналуына байланысты болмайтындығы анықталған. Одан басқа өзен ағысы бойынша су типінің өзгерісі О.А. Алекин жіктеуі бойынша жүзеге асады: $C_I^{Ca} \rightarrow C_{II}^{Ca}$.

Шығыс Қазақстан облысындағы Ертіс өзенінің бассейні өте ластанған су көздеріне жатады. Оның ішінде көбінесе Красноярка, Брекса, Тихая, Глубочанка және Емел өзендерінің суы өте ластанған. Шығыс Қазақстан облысының суларының ластануының кешенді индексінің өзгеру динамикасы (СЛКИ) көп жылдық циклде (2001 - 2008 жылдар аралығында) 1 суретте көрсетілген. Өзен суларының ластануының кешенді индексінің мәні 7,0- 38,0 аралығында, бұл өз кезегінде «ластанудың жоғары деңгейі» дәрежесінде деп пайымдауға мүмкіндік береді (СЛКИ 10,0-нан үлкен) /2/.

Шығыс Қазақстан облысындағы өзендердің СЛКИ өзгерісінің динамикасы



1–сурет. Шығыс Қазақстан облысының өзендері суларының өзгеру динамикасы

Бұл аймақтың өзен суларында көбінесе нитритті азот, мыс, мырыш және мұнай өнімдері бойынша ластану байқалады. Тихая өзенінде нитритті азот бойынша (1,8 ШРК), мыс (12 ШРК), мырыш (18,5 ШРК) және мұнай өнімдері (2,8 ШРК) шектеулі рұқсат етілген концентрациядан көп болатындығы байқалған. Брекса өзенінде нитритті азот бойынша шектеулі рұқсат етілген концентрациядан асып кетуі (1,8 ШРК), мыс (12 ШРК), мырыш (25,5 ШРК), мұнай өнімдері (2,8

ШРК) анықталған. Глубочанка өзенінде нитритті азот бойынша (2,9 ШРК), мыс (11 ШРК), мырыш (10,3 ШРК) және мұнай өнімдері (2,6 ШРК). Үлбі өзенінің ластану жағдайы СЛИ - 3,17 және 4 класка жатады - «ластанған». ШРК асуы мыс және мырыш (7 ШРК), мұнай өнімдері бойынша (3,0 ШРК) байқалады /3-4/.

Жер бетіндегі сулардың ластануы полиметалл кендерін байыту және өндіру аймақтарында байқалады. Егер ҚР басқа су бассейндерінде су сапасының жақсаруы байқалса, Шығыс Қазақстан облысының өзен суларында ластану дәрежесінің тұрақты болғандығы байқалған. Әсіресе Брекса, Тихая (Риддер қаласы), Үлбі (Тишинск кеніші) өзендерінің суының сапасы соңғы кездері төмендеген.

2009 жылдың 6-12 қыркүйегі аралығында Шығыс Қазақстан облысының өзендері мен су қоймаларынан үлгі алынып, жүргізілген зерттеулер нәтижесі бойынша біршама қорытынды жасауға болады. Мұнда су құрамындағы басты иондар, биогенді заттар мен органикалық заттар, фтор, марганец гидрохимия саласындағы жалпылама әдістермен анықталды. Осы мәліметтер бойынша профессор М.Ж. Бөрлібаев ұсынған әдістемемен судың ластану индексі есептелді /2/.

Зерттеу нәтижелері бойынша 15 өзеннің ішінде тек 2 өзен ғана (Жаман Қоба және Қара Қоба) минерализациясы өте аз (100 мг/л-ге дейін), қалғандары - аз (200 мг/л-ге дейін) немесе орташа (200-500 мг/л), ал Аягөз өзені жоғары (843,3 мг/л) мәнге ие. Көп жағдайда иондық құрамында гидрокарбонаттар мен кальций, сирек натрий иондары болатындығы анықталған, су типі екінші және үшінші типті, О.А. Алекин бойынша судың индексі C_{II}^{Ca} , C_{I}^{Ca} , C_{I}^{Na} , C_{II}^{Ca} , C_{II}^{Na} . Барлық өзендердің сулары әлсіз немесе орташа сілтілік ортаны көрсетеді. Өзен суларындағы басты иондардың мөлшері ШРК аспайды /5/.

Зерттелетін территориядағы су нысандарының біразы үшін аммонийлі азот көбірек 0,070-0,327 мг/л, ШРК аспайды. Нитратты азот, кремний фтор мөлшері ешқандай су нысанында ШРК аспайды. Табиғи су құрамындағы нитритті азоттың болуы азот қосылыстарымен ластану салдарынан болады. Оның көп мөлшері әсіресе Жайсаң өзенінің суында (6,1 ШРК) байқалды, Жаман Қоба, Қара Қоба, Шар және Марқакөл өзендерінде мүлдем байқалмаған.

Сонымен қатар, еритін фосфаттар концентрациясы зерттелген 20 нысанның 17-де ШРК мөлшерінен аспайды (1,3 ШРК Шорға және Жайсаң көлдері; Аягөз өзені 1,7 ШРК).

Ауыр металдардың ішінде темір және марганец мөлшері анықталды. Барлық су нысандарының химиялық құрамында 1,0-5,1 ШРК темір, әсіресе Нарын өзенінде, марганец концентрациясы алты нысанда ШРК 1,3-5,0 есе, әсіресе Жайсаң өзенінде байқалған.

Судың ластануының кешенді индексі есептеу 2009 жылдың күз мезгілінде Аягөз өзенінің суының (1,08) және Жайсаң (1,58) орташа ластанған, ал қалғандарын таза (0,30-0,98) суларға жатқызуға болатындығын көрсетті.

Нарын өзені мен Жайсаң көлінің суында қосымша басқа да ауыр металдардың: мыстың (50 ШРК) және мырыштың (5 ШРК) – 0,05; қорғасын – 0,02; кадмий 0,002; сынап 0,0002 (20 ШРК) мг/л болатындығы анықталды.

Жер беті суларының сапасына суды жинайтын территориялардың урбанизациясы анықтаушы рөл атқарады. Ластаушы заттарға көшеге тасталған қалдықтар, жол жабындыларының және топырақтың бұзылуы, тазарту жүйелері, өндірістер жатады. Жауын суларымен ластанған осы нысандар су қоймаларына түседі де суларды ластайды. Су көп болған жылдары өзендердің ластануы әсіресе азот және мұнай өнімдерінің мөлшері бойынша Өскемен, Семей және Павл қалаларында артады

Зерттеу мәліметтері сулардың ластануын төмендетуге, сонымен қатар өндіріс қалдықтарының атмосфераға қаншалықты тасталатынын есепке алуға мүмкіндік береді, сонымен қатар осыған жол бермеу жолдарын қарастырудың мүмкіндіктерін ашады.

Әдебиеттер

1. Кушникова Л.Б. Гидроэкология природных вод бассейна Верхнего Ертиса в районе деятельности промышленных предприятий. – Автореф. дисс. канд. наук, Алматы, 2010. - 17с.
2. Базарбаев С.К., Бурлибаев М.Ж., Кудеков Т.К., Муртазин Е.Ж. Современное состояние загрязнения основных водотоков Казахстана ионами тяжелых металлов. - Алматы: Каганат, 2002. - 256 с.
3. Информационный экологический бюллетень Республики Казахстан / Министерство экологии и природных ресурсов // 2001-2008 гг. – Алматы: изд-во «Конжик».
4. Ежегодники качества поверхностных и морских вод и эффективности проведенных водоохраных мероприятий по территории Республики Казахстан (за 1988-1996 гг.) – Алматы, Казгидромет, 1997 г. – 208 с.

5. Романова С.М., Кушникова Л.Б. и др. Химический состав воды рек и водоемов Восточно-Казахстанской области за многолетний период// Вопросы географии и геоэкологии- Алматы. 2010. - №3 (июль-сентябрь).-С.14-18.

КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕК ЕРТИССКОГО ГИДРОЭКОЛОГИЧЕСКОГО РАЙОНА

С.М. Романова, Ж.Д. Достай, Р.Г. Рыскалиева

Приведен анализ литературных данных и материалы собственных исследований по оценке качества воды основных рек Ертисского гидроэкологического района.

WATER QUALITY OF RIVERS DISTRICT ERTISSKOGO HYDROECOLOGICAL

S.M. Romanova, Zh.D Dostay, RG Ryskalyeva

An analysis of published data and materials of their own studies to assess the water quality of major rivers Ertisskogo hydroecological area

УДК 546.244:[542.91+541.11]

СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЯ НОВЫХ МЕТАЛЛОСМЕШАННЫХ ТЕЛЛУРИТОВ

К.Т. Рустембеков, А.Т. Дюсекеева, З.М. Шарипова, Ә. Аманжан

**Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан, e-mail: rustembekov_kt@mail.ru**

Впервые твердофазным способом синтезированы теллуриды некоторых s-d-элементов. Методом динамической калориметрии в интервале 298,15 – 673 К исследованы изобарные теплоемкости соединений, на основании которых выведены уравнения температурных зависимостей $C_p^\circ \sim f(T)$ и определены термодинамические функции. На кривых зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$ выявлены λ -образные эффекты: $Na_2Zn(TeO_3)_2$ (348, 523 К), $CaZn(TeO_3)_2$ (348, 473 К), возможно, относящиеся к фазовому переходу II-рода.

Перед современной неорганической химией поставлено немало задач как теоретического, так и прикладного характера. Среди них наиболее важными остаются проблема установления корреляции между составом, строением и свойствами веществ; выявление закономерностей протекания процессов с участием сложных неорганических соединений; использование результатов целенаправленного исследования такого рода соединений для проведения неорганического синтеза; а также разработка новых методов извлечения индивидуальных соединений из многокомпонентного сырья. Все это позволяет не только расширять спектр знаний в отношении исследуемых соединений, но и предоставляет возможность проведения системного анализа, а также служит основанием для осуществления направленного синтеза или селективного извлечения новых неорганических соединений с заданными ценными физико-химическими свойствами.

С этой точки зрения всестороннего и систематического исследования соединений на основе теллура, обладающих такими физико-химическими свойствами как полупроводниковыми, сегнето- и пьезоэлектрическими, вызывают огромный интерес. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полителлуриды, а также двойные теллуриды s-d-элементов, в этом отношении, являются малоизученными соединениями. С учетом вышеизложенного, можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полителлуридов, а также двойных теллуридов s-d-элементов представляют значительный как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии.

В связи с этим нами проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений теллура с уникальными электрофизическими свойствами /1, 2/. Современная, взаимосогласованная

термодинамическая информация новых сложных оксосоединений теллура необходима для определения направления протекания реакций, протекающих в этих системах, для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания той или иной реакции в заданных условиях, определения значений констант равновесия, а также для решения ряда теоретических проблем, связанных с определением энергии связи, резонансной энергии и природы химической связи. Знание термодинамических и термодинамических свойств сложных оксосоединений необходимо также для создания информационного банка данных термодинамических величин, моделирования процессов синтеза новых веществ с заданными характеристиками и выявления фундаментальной зависимости «структура – энергетика – свойства» у синтезируемых веществ.

В данной работе приводятся результаты синтеза и калориметрического исследования теплоемкостей новых теллуридов некоторых s-d-элементов. Для синтеза двойных теллуридов использовали оксид теллура (IV) марки «ос.ч.», оксид цинка и карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов квалификации «х.ч.». Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в силитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 25 часов при температуре 400 – 800°C с периодическим перетиранием в ступке; далее при 400°C в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильных фаз при низких температурах соединений. Проведен химический анализ синтезированных соединений на содержание теллура, а также оксидов натрия, кальция и цинка по известным методикам /3, 4/. Результаты анализа показали, что содержание указанных элементов в составе синтезированных теллуридов находится в хорошем согласии с вычисленными значениями.

Образование равновесного состава соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа. Индицирование рентгенограммы порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии /5/. Корректность индицирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Теплоемкость теллуридов исследовали методом динамической калориметрии /1, 2/ на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15 – 673 К (табл. 1). Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ($\pm 10\%$) /6, 7/.

Таблица 1

Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$

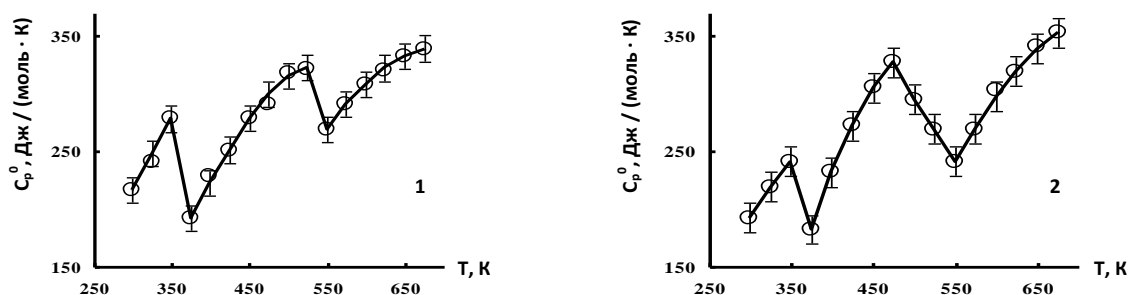
Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5	6
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4683±0,0162	217±21	498	0,6892±0,0043	319±6
323	0,5230±0,0045	242±6	523	0,6969±0,0052	322±7
348	0,6038±0,0039	279±5	548	0,5827±0,0097	270±13
373	0,4183±0,0108	193±14	573	0,6318±0,0030	292±4
398	0,4972±0,0077	230±10	598	0,6689±0,0043	309±6
423	0,5455±0,0065	252±8	623	0,6947±0,0071	321±9
448	0,6057±0,0086	280±11	648	0,7203±0,0110	333±14
473	0,6312±0,0067	292±9	673	0,7358±0,0051	340±7
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$					
298,15	0,4220±0,0117	193±15	498	0,6476±0,0049	296±6
323	0,4811±0,0069	220±9	523	0,5921±0,0048	270±6
348	0,5304±0,0044	242±6	548	0,5294±0,0049	242±6
373	0,4010±0,0045	183±6	573	0,5905±0,0050	270±6

398	0,5108±0,0034	233±4	598	0,6660±0,0049	304±6
423	0,5983±0,0036	273±5	623	0,7007±0,0052	320±7
448	0,6692±0,0052	306±7	648	0,7484±0,0057	342±7
473	0,7177±0,0048	328±6	673	0,7754±0,0058	354±7

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности $\Delta / 8, 9/$. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей не превышают пределы погрешности прибора. Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Найденное опытным путем значение $C_p^\circ(298,15)$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составило 76,0 Дж/(моль·К), что вполне соответствует справочному (79,0 Дж/(моль·К)) /10/.

При исследовании зависимости теплоемкостей двойных теллуридов от температуры при 348, 523 К у $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$ и при 348, 473 К – $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ обнаружены резкие аномальные λ -образные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-рода (рис. 1). Эти переходы могут быть связаны с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированных теллуридов.

В связи с наличием фазового перехода II-рода, зависимость $C_p^\circ \sim f(T)$ соединений описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 2.



Обозначение кривых: **1** – $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, **2** – $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкостей теллуридов цинка в интервале 298,15 – 673 К

Таблица 2

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ в интервале 298,15 – 673 К

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^2$, Дж/(моль·К)			$\Delta T, K$
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$	-156,8±5,5	1253,0±44,0	-	298-348
	1473,8±51,7	-3432,4±120,5	-	348-373
	682,3±24,0	-334,0±11,7	-506,7±17,8	373-523
	1427,3±50,1	-2112,8±74,2	-	523-548
	918,1±32,2	-477,1±16,8	-1162,6±40,8	548-673
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$	-102,2±2,7	989,6±23,1	-	298-348
	1064,6±28,1	-2363,2±62,4	-	348-373
	1070,8±28,3	-807,2±21,3	-816,1±21,6	373-473
	915,0±24,2	-1228,4±32,4	-	473-573
	1444,3±38,1	-945,8±25,0	-2054,8±54,3	573-673

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости теплоемкости рассматриваемого соединения были рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$). Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов Кумока /11/.

Таблица 3
Термодинамические свойства $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$, $\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$ в интервале 298,15 – 673 К

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	217±8	288±9	-	288±19
300	219±8	289±19	436±15	288±19
325	250±9	308±20	6306±221	289±19
350	282±10	328±21	12960±455	291±19
375	187±7	344±22	18698±656	294±19
400	232±8	356±23	24077±845	296±19
425	260±9	372±24	30236±1061	301±20
450	282±10	387±25	37016±1299	305±20
475	299±11	403±26	44283±1554	310±20
1	2	3	4	5
500	313±11	420±27	51938±1823	316±21
525	323±11	434±28	59887±2102	320±21
550	265±9	448±29	67179±2358	326±21
575	292±10	461±30	74233±2606	331±22
600	309±11	473±31	81754±2870	337±22
625	322±11	486±32	89651±3147	343±22
650	333±12	499±32	97846±3434	349±23
675	341±12	512±33	106273±3730	354±23
$\text{CaZn}(\text{TeO}_3)_2$				
298,15	193±5	251±8	-	251±14
300	195±5	252±14	387±10	251±14
325	219±6	268±15	5564±147	251±14
350	244±6	286±16	11359±300	253±14
375	178±5	300±17	16557±437	256±14
400	238±6	314±18	21905±578	259±15
425	276±7	329±19	28348±748	263±15
450	305±8	346±20	35621±940	267±15
475	326±9	363±20	43512±1149	271±15
500	301±8	379±21	51415±1357	276±16
525	270±7	393±22	58550±1546	282±16
550	239±6	405±23	64917±1714	287±16
575	279±7	417±24	71481±1887	293±17
600	306±8	429±24	78807±2081	298±17
625	327±9	442±25	86734±2290	303±17
650	343±9	445±25	95123±2511	309±17
675	355±9	469±26	103858±2742	315±18

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале температур 298,15 – 673 К определены изобарные теплоемкости новых двойных теллуридов цинка с s-элементами. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. На кривых зависимостях $C_p^0 \sim f(T)$ для всех соединений обнаружены резкие аномальные скачки – λ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II-рода. Рассчитаны значения термодинамических

функций $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Наличие фазового перехода II-рода на кривой теплоемкостей дает возможность предположить о том, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Результаты исследований могут представлять интерес для неорганического материаловедения и направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

Литература

1. Дюсееева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: автореф. дис... канд. хим. наук. – Караганда, 2008. – 19с.
2. Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: автореф. дис.... докт. хим. наук. – Караганда, 2009. – 32с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М. - Л.: Химия, 1966. – 976 с.
4. Файнберг С.Ю., Филиппова И.А. Анализ руд цветных металлов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 543с.
5. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256с.
6. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256с.
7. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. – Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. – 48с.
8. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221с.
9. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 183с.
10. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.R. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington: United States Government Printing Office, 1978. – 456p.
11. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108 – 123.

ЖАҢА АРАЛАС МЕТАЛДАР ТЕЛЛУРИТТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ТЕРМОХИМИЯСЫ

К.Т. Рүстембеков, А.Т. Дүйсееева, З.М. Шәріпова, Ә. Аманжан

Қатты фазалық әдіспен алғашқы рет кейбір s-d-элементтерінің теллуриітері синтезделді. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15 – 673 К температура аралығында қосылыстардың изобаралық жылу сыйымдылықтары зерттеліп, соның негізінде $C_p^\circ \sim f(T)$ тәуелділігінің теңдеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды. $C_p^\circ \sim f(T)$ тәуелділік қисығында λ -тәрізді эффектiлер байқалды: $Na_2Zn(TeO_3)_2$ (348, 523 K), $CaZn(TeO_3)_2$ (348, 473 K), олар II-текті фазалық түрленулермен байланысты болуы мүмкін.

SYNTHESIS AND THERMOCHEMISTRY OF NEW METAL-MIXED TELLURITES

K.T. Rustembekov, A.T. Dyusekeeva, Z.M. Scharipova, A. Amanzhan

Tellurites of some s-d-elements have been synthesised for the first time by solid-phase method. Isobaric heat capacity, on the basis of which the dependence equations $C_p^\circ \sim f(T)$ were selected and thermodynamic functions were determined, was studied by the method of dynamic calorimetry in the range of 298,15 – 673 K. The λ -shaped effects: $Na_2Zn(TeO_3)_2$ (348, 523 K), $CaZn(TeO_3)_2$ (348, 473 K), connected, probably, with phase transition of the second order was observed on dependence diagram $C_p^\circ \sim f(T)$.

УДК 631.445

МИГРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИТРАТОВ КАК ИНДИКАТОР ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЧВ СТЕПНОЙ ЗОНЫ КАЗАХСТАНА

Т.Р. Рыспеков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан,
rispekov_t@mail/ru

На изучаемой территории господствует испарительный процесс, и режим увлажнения характеризуется как не промывной. Однако накопление нитратного азота в почво-грунтах и их нахождение там дольше, чем испаряется почвенная влага, показывает о «локальном» промывном режиме этих почв.

В работе /1/ говорится, что для поддержки устойчивого развития системы образования необходимы междисциплинарные связи, дающие основу для понимания и решения реальных проблем высокой степени сложности. Проблема прогноза урожаев зерновых культур на почвах степной зоны Казахстана, возможно, является проблемой высокой степени сложности, для понимания и решения которой мы хотим использовать миграционные свойства нитратов. Анионы NO_3^- практически не поглощаются почвой. Известна отрицательная сорбция NO_3^- , которая впервые была описана К.К. Гедройцем как отрицательное поглощение веществ. Отрицательная сорбция этого аниона обусловлена снижением ее концентрации во внутренней части сорбционной пленки, за счет чего концентрация анионов в более рыхло связанных, а следовательно, и в более подвижных слоях водной пленки возрастает /2/. Нитратный азот не образует в почве каких-либо малорастворимых солей и не поглощается отрицательно заряженными почвенными коллоидами, поэтому нитраты находятся преимущественно в почвенном растворе /3/.

В степной зоне определения морфологических элементов генетических горизонтов почвенного профиля имеют дополнительные трудности, которые связаны с тем, что показатели генетических горизонтов менее конкретны при их морфологическом описании из-за того, что «языковатость» сглаживает дифференциацию, как самого горизонта, так и его элементов.

Еще сложнее описать функциональные связи, как между генетическими горизонтами почвы, так и природными компонентами почвы. Эта потребность была удовлетворена только после большого и противоречивого анализа данных по содержанию нитратного азота в различных почвах. Содержание нитратного азота в различных почвах была разной по величине – как по времени изучения, так и по глубине залегания в слоях почво-грунтов. Такая миграционная динамика нитратного азота привела нас к новым положениям трактовки морфологии профиля трещиноватых почв.

Как известно /3/, разложение органических азотистых соединений в почве в общем виде представляют схемой:

белки, гуминовые вещества → аминокислоты, амиды → аммиак →
→ нитриты → нитраты.

В основе нитрификации лежит дегидрирование аммиака, осуществляемое дегидрогеназой, и соединение азота с кислородом при посредстве соответствующих оксидаз. Нитрификация является многоэтапным процессом /3/. Аммоний вначале окисляется до гидроксиламина, а последний через ряд промежуточных продуктов до HNO_2 , которая затем окисляется до HNO_3 . При хорошем доступе воздуха, влажности почвы 60-70 % капиллярной влагоемкости, температуре 25-32 °С и рН 6,2-8,2 нитрификация протекает интенсивно и основная масса аммиачного азота быстро окисляется до нитратов /3/. Эти процессы происходят и в пахотном горизонте почв степной зоны.

Определение нами нитратного азота ионоселективными электродами (методом потенциометрии) в почвах южных карбонатных показывает их накопление. В таблице приведено среднее содержание и запасы нитратного азота в почвенных и почво-грунтовых слоях полей, на которых возделывают зерновые культуры. Например, за период от всходов (11.6.) до колошения пшеницы (08.8.) в 0-50 см слое накапливается нитратного азота в среднем от 17,7 до 28,2 мг/кг почвы. При этом в фазу трубкования пшеницы находилось максимальное количество нитратов. Только к 24 августа идет уменьшение нитратного азота в среднем до 13,4 мг в 0-50 см слое почвы. В других же слоях этой закономерности не наблюдается. На поле Р-1ФШ в слое 150-200 см максимальное содержание нитратного азота, по сравнению со всеми остальными (таблица). На посевных полях

пшеницы «Канкринка» нитратного азота меньше, чем на поле Р-1ФШ (за исключением срока 24.06), но и здесь наблюдается их миграция по слоям почвы.

На большей части освоенных почв степной зоны Казахстана происходит перемещение основного количества нитратного азота за пределы корнеобитаемого слоя. При этом часто возникает, так что слой 50-100 см содержит его меньше всего (таблица). Причины такого перемещения связаны с климатом и строением почвы. Один из элементов, характеризующийся как продукт минерализации органического вещества почвы, так и имеющий наибольшую подвижность в почве - нитратный азот способен показать, как функционирует и трещина, и межтрещинное пространство (МП).

Запасы нитратного азота на черноземе южном карбонатном в слое 0-300 см достигают от 330 до 970 кг/га (таблица), какая-то часть из них просачивается глубже 3-х м слоя. Следует иметь ввиду и то, что в процессе денитрификации часть азота переходит в газообразную форму (NO, N₂O, N₂) и улетучивается. Накопление нитратного азота в различных слоях за такой период времени в таком количестве имеет удовлетворительное объяснение их миграции в почво-грунты. Миграция большого количества нитратов в почво-грунты позволила по-новому взглянуть на морфологию почвы тяжелого механического состава степной зоны. В данном случае количественное распределение нитратов в почво-грунтах является индикатором, который показывает, что изучать строение и функции этих почв в летний период следует новым способом.

Таблица – Содержание (мг/кг) и запасы (кг/га) нитратного азота в различных слоях почвы в разное время определения (длительное использование пашни – 50 лет)

Слой, см	Посевные поля пшеницы «Р-1ФШ»					Посевные поля пшеницы «Канкринка»			
	1988 г.	1989 г.				1988 г.	1989 г.		
	26.06	11.06	27.06	08.08	24.08	24.06	11.06	27.06	20.07
	Содержание					Содержание			
0-50	2,5	17,7	28,2	16,5	13,4	6,0	6,0	2,0	8,4
50-100	1,9	5,1	5,8	4,1	3,2	16,8	2,7	2,5	5,3
100-150	12,2	18,2	21,9	20,4	16,6	20,2	24,0	22,5	18,6
150-200	30,2	28,0	44,8	32,3	38,5	20,5	7,8	5,7	12,6
200-250	16,8	10,8	18,8	18,2	17,9	11,4	6,2	4,6	12,1
250-300	7,7	16,1	9,1	8,2	14,9	16,6	4,6	3,8	10,8
0-100	2,2	11,4	17,0	10,3	8,3	11,4	4,4	2,2	6,8
100-200	21,2	23,1	33,0	26,4	27,5	20,4	15,9	14,1	15,6
200-300	12,2	13,5	13,9	10,2	16,2	14,0	5,4	4,2	11,5
0-300	11,9	16,0	21,3	15,6	17,3	15,3	8,6	6,8	11,3
	Запасы					Запасы			
0-100	30	150	220	130	110	150	60	30	90
100-200	340	370	530	420	440	330	250	230	250
200-300	200	220	220	160	260	220	90	70	180
0-300	570	640	970	710	810	600	400	330	520

Р-1ФШ и «Канкринка» - обозначения полей

Только путем определения взаимосвязей разрозненных данных сложные почвенные процессы степной зоны, которые схожи с аномальными, могут быть объяснены научно. Эти соли (нитраты) показывают о взаимосвязях, возникающих между почвенными процессами, функциями трещин и климатом. Роль климата делится влиянием:

- на интенсивное испарение, как на поверхности, так и в трещинах, за счет чего происходит и боковая диффузия газов, содержащих различные элементы, и боковое движение влаги обогащенных различными солями;

- на выпадение различного количества и интенсивности осадков, которые могут вызвать просачивание влаги по трещинам с вымыванием или перемещением элементов и веществ вниз (вглубь почво-грунтов) или без вымывания элементов;

- на снабжение теплым или холодным воздухом, а также влагой поверхности почвы и МП через трещины.

Если интенсивное испарение вызывает движение влаги, а вместе с ним и нитратов, к поверхности и краям трещин, то гравитационное движение влаги вызывает их перемещение в обратном направлении. Поэтому мы определяем разное количество нитратов в слоях почво-грунтов. Обычно же считается, что в паровом поле увлажненных районах обнаруживаются заметные потери нитратов. Или оно происходит в основном весной и осенью в отсутствие растений. Заметные потери нитратов за счет вымывания происходят при орошаемом земледелии на почвах легко механического состава /3/. Район нашего изучения не относится ни к увлажненным, ни к орошаемым, а относится к засушливому, не орошаемому и почвы здесь тяжелого механического состава.

При гипотетико-дедуктивном методе построения научной теории гипотезы различной логической силы объединяются в единую дедуктивную систему, в которой гипотезы логически менее сильные выводятся из гипотез более сильных /4/. Более сильной гипотезой следует взять особенности геосистем: миграцию нитратного азота в почво-грунты, которая показала возможный путь миграции веществ и энергии – по трещинам почвы. Эта гипотеза приводит к признанию существенной и различной роли, как трещин, так и межтрещинных пространств /5/.

Таким образом, миграционные свойства нитратов оказались в роли индикатора функционирования почвы в летний период. Этот взгляд позволит систематизировать, прогнозировать и управлять состоянием природной и природно-антропогенной среды. Еще раз подчеркнув выражение «возможности химии как связующего звена между отдельными дисциплинами», которая приведена в работе /1/.

Литература

1. Сармурзина А.Г. Экологическая химия: область науки и учебная дисциплина. – Экологическая химия/Сборник учебных программ и методических материалов для обучения студентов и аспирантов химического факультета в университетах. – Алматы «Қазақ университеті», 2007. – С.6-14.
2. Почвоведение в 2 частях/под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
3. Агрохимия/под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1989. – 655 с.
4. Мукистанов Н.К. Методологические проблемы теоретизации географии. – Алматы: Наука, 1979. – 187 с.
5. Рыспеков Т.Р. Функциональная структура экосистем степной зоны Казахстана // Промышленность Казахстана. - Алматы. – 2010. - № 6. – С. 45-47.

НИТРАТТАРДЫҢ МИГРАЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ҚАЗАҚСТАННЫҢ ДАЛА ЗОНАСЫ ТОПЫРАҚТАРЫ ҚЫЗМЕТІНІҢ ИНДИКАТОРЫ РЕТІНДЕ

Т.Р. Рыспеков

Зерттелген территорияда булану процесі басым, дымқылдану режимі жуылмайтын болып сипатталады. Бірақ нитратты азоттың топырақ грунттында жиналуы және олардың ол жерде топырақ ылғалының булануынан ұзағырақ болуы бұл топырақтардың «локальды» жуылатын режимін көрсетеді.

MIGRATORY FEATURES OF NITRATES AS INDICATOR OF FUNCTIONING OF STEPPE ZONE OF KAZAKHSTAN

T.R. Ryspekov

Evaporative process dominates on the researched territory, and wetting regime characterized as nonflushing. However, stocking of nitrate nitrogen in soil-ground and its staying there longer than evaporation of soil moisture shows a “local” wash regime of this soil.

УДК: 546.47

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ

Н.В.*Серая, А.М.Шалдыбаева, Е.А.***Мамбетказиев**

***Восточно-Казахстанский государственный технический университет, г. Усть-Каменогорск, Казахстан, NSeraya@mail.ru**

****Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан**

*****Казахстанско-американский свободный университет, г. Усть-Каменогорск, Казахстан**

Выделен из раствора в твердом виде однородный дипиридилный комплекс цинка состава $ZnDipy$. Индивидуальность синтезированного комплекса подтверждена современным физико-химическим методом анализа (рентгенофазовым).

В качестве исходных веществ для получения однородных комплексов цинка(II) с 2,2'-дипиридиллом брали шестиводный кристаллогидрат азотнокислого цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 2,2'-дипиридил ($C_5H_4N_2$). Следует отметить, что $Dipy$ не растворяется в воде в заметных количествах, поэтому в качестве растворителя для $Dipy$ был выбран этиловый спирт на основании литературных данных.

Синтез дипиридилатов цинка(II) (состава 1:1) осуществлен двумя способами. Для синтеза дипиридилного комплекса первым способом на первой стадии навески $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,4850 г, 1,0 ммоль) и 2,2'-дипиридила (0,7800 г, 1,0 ммоль) растворили в 50 мл дистиллированной воды и в 50 мл этилового спирта соответственно, при комнатной температуре. Затем растворы нагрели на водяной бане до $t = 60-70^{\circ}C$ и слили их в горячем виде. Полученный прозрачный раствор выдерживали в термостате в течении 12 часов, медленно упаривали, не доводя до кипения. Выпавшие кристаллы светло-желтого цвета отфильтровывали, промывали несколько раз малыми порциями спирта. При синтезе вторым способом навеску 1,485 г нитрата цинка растворяют в 50 мл дистиллированной воды. После полного растворения соли цинка в раствор добавили растворенную в ацетоне навеску 2,2'-дипиридила, взятую в мольном отношении к цинку (1:1). Из прозрачного раствора при быстром испарении выпали светло-желтые кристаллы, которые промывали ацетоном.

Контроль за фазовым составом продуктов синтеза проводили рентгенографически (CoK_{α} -излучение). На основании экспериментально полученных дифрактограмм (рисунок 1-2), были рассчитаны рентгенографические характеристики индиферирования порошков исходных компонентов – нитрата цинка и 2,2'-дипиридила, а также синтезированных на их основе комплексных соединений состава 1:1, полученных разными способами (таблица 1-2).

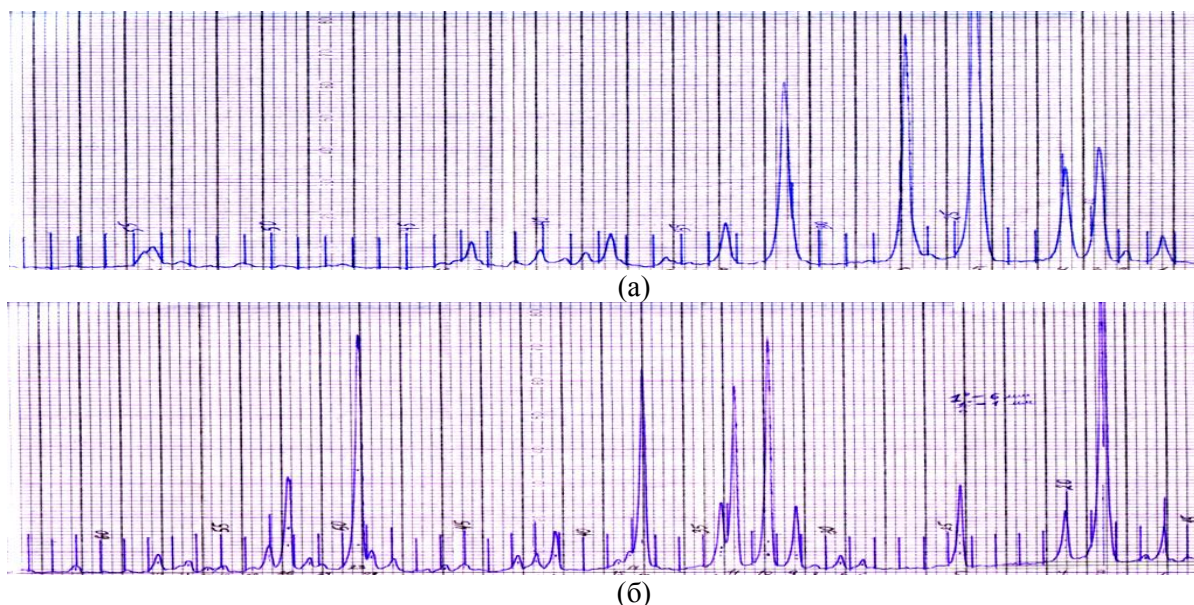


Рисунок 1 – Дифрактограммы (Co -излучение): (а) - 2,2'-дипиридил; (б) - $Zn(NO_3)_2$

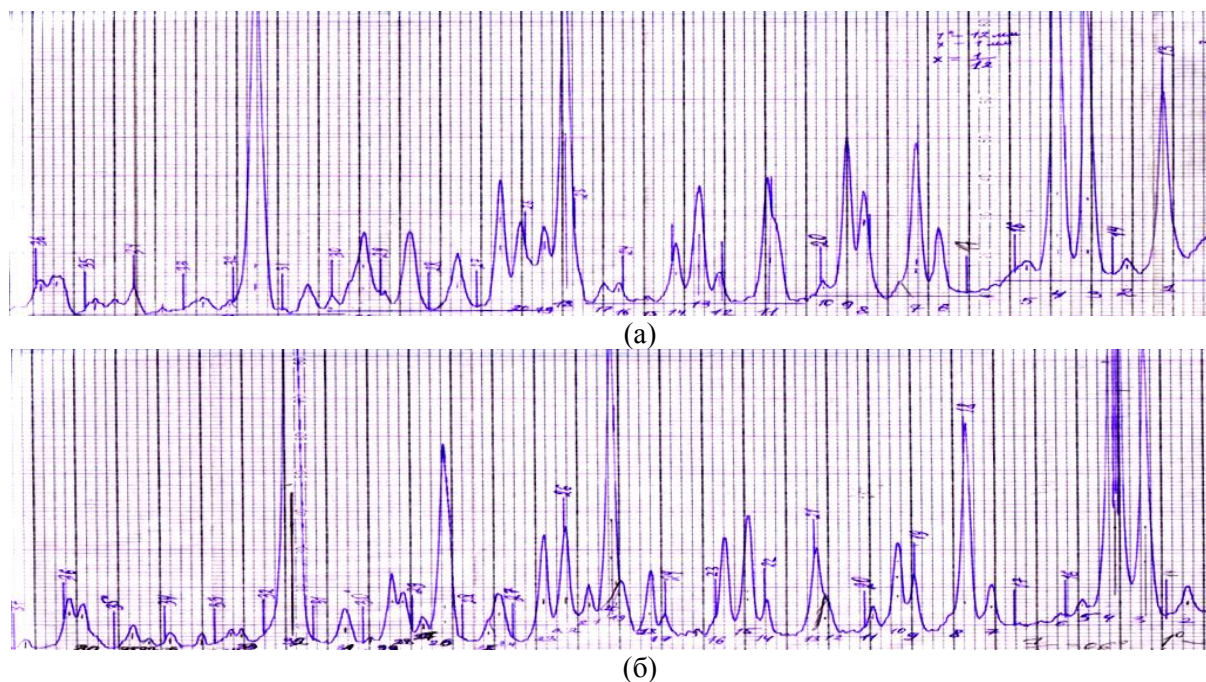


Рисунок 2 – Дифрактограммы дипиридинного комплекса цинка (состав 1:1) (Со-излучение):
(а) - растворитель- ацетон; (б) - растворитель – этанол

Таблица 1 - Рентгенографические характеристики нитрата цинка и 2,2'-дипиридила (СоK α -излучение)

$Zn(NO_3)_2$					<i>Dipy</i>				
2θ	θ	$\sin\theta$	$d, \text{Å}$	$J, \%$	2θ	θ	$\sin\theta$	$d, \text{Å}$	$J, \%$
16	8	0,1392	6,432	10	17,37	8,68	0,151	5,928	11
16,8	8,4	0,1461	6,127	2	18,7	9,35	0,162	5,510	6
18,5	9,25	0,1607	5,568	100	19,77	9,885	0,1717	5,214	51
20,08	10,04	0,1743	5,134	18	20,92	10,46	0,1815	4,930	39
24,5	12,25	0,2122	4,219	26	24,17	12,085	0,2094	4,275	100
28,5	14,25	0,2462	3,636	4	25,83	12,915	0,2235	4,005	6
29,4	14,7	0,2536	3,527	5	26,77	13,385	0,2315	3,867	84
30,46	15,23	0,2627	3,407	1	31,2	15,6	0,2689	3,329	91
31,2	15,6	0,2689	3,329	20	32,93	16,465	0,2834	3,158	3
32,37	16,185	0,2787	3,211	67	33,8	16,9	0,2907	3,079	6
33,67	16,835	0,2896	3,091	54	34,7	17,35	0,2982	3,002	2
34,33	17,165	0,2951	3,033	20	35,5	17,75	0,3049	2,936	3,4
37,58	18,79	0,3221	2,779	58	37,48	18,74	0,3213	2,786	9
38,08	19,04	0,3262	2,744	6	38,25	19,125	0,3276	2,732	2
38,53	19,265	0,3299	2,713	4	38,53	19,265	0,3299	2,713	3
41,17	20,585	0,3516	2,546	11	39,25	19,625	0,3359	2,665	2,5
42	21	0,3584	2,498	5	39,87	19,935	0,3410	2,625	4
42,75	21,375	0,3645	2,456	5	40,17	20,085	0,3434	2,606	3,7
45	22,5	0,3827	2,339	2,5	41,0	20,5	0,3502	2,556	3
48	24	0,4067	2,201	4	43,17	21,585	0,3679	2,433	3,7
48,83	24,415	0,4133	2,166	7	44,67	22,335	0,380	2,355	1,5
49,33	24,665	0,4173	2,145	70	47,33	23,665	0,4014	2,230	2
50,83	25,415	0,4292	2,086	2,5	49,57	24,785	0,4192	2,135	2
52,25	26,125	0,4403	2,033	28	51,27	25,635	0,4326	2,069	4
53	26,5	0,4462	2,006	8	53,25	26,625	0,4481	1,997	12

Таблица 2 – Рентгенографические характеристики комплекса [ZnDipy] (CoK α -излучение)

[ZnDipy]									
(растворитель – этанол)					(растворитель – ацетон)				
2 θ	θ	sin θ	$d, \text{Å}$	J, %	2 θ	θ	sin θ	$d, \text{Å}$	J, %
12,83	6,415	0,1117	8,011	10	13,0	6,5	0,1132	7,907	45
13,5	6,75	0,1175	7,615	8	13,71	6,855	0,1194	7,499	12
14,42	7,21	0,1255	7,132	41	14,5	7,25	0,1262	4,093	67
15,0	7,5	0,1305	6,858	100	15,12	7,56	0,1316	6,804	100
15,67	7,835	0,1363	6,566	7	15,75	7,875	0,1370	6,533	12
16,1	8,05	0,1400	6,392	5	17,56	8,78	0,1526	5,864	18
17,47	8,735	0,1519	5,894	9	18,04	9,02	0,1568	5,709	35
18,0	9	0,1564	5,722	30	19,12	9,56	0,1661	5,390	25
19,0	9,5	0,1650	5,423	10	19,46	9,73	0,169	5,296	37
19,33	9,665	0,1679	5,332	15	19,96	9,98	0,1733	5,165	7
19,83	9,915	0,1722	5,198	6	21,04	10,52	0,1826	4,903	28
20,78	10,39	0,1803	4,963	7	22,05	11,025	0,1912	4,681	9
21,0	10,5	0,1822	4,912	14	22,46	11,23	0,1947	4,596	27
22,0	11	0,1908	4,691	7	22,96	11,48	0,199	4,497	15
22,35	11,175	0,1938	4,619	18	23,5	11,75	0,2036	4,395	4
22,82	11,41	0,1978	4,525	15	24,08	12,04	0,2086	4,291	7
24,0	12	0,2079	4,305	5	24,4	12,2	0,2113	4,236	7
24,32	12,16	0,2106	4,249	11	25,12	12,56	0,2175	4,116	73
24,92	12,46	0,2158	4,149	9	25,62	12,81	0,2217	4,037	18
25,08	12,54	0,2171	4,123	41	26,08	13,04	0,2256	3,967	20
25,55	12,775	0,2211	4,048	9	26,5	13,25	0,2292	3,905	27
26,0	13	0,225	3,979	16	27,42	13,71	0,237	3,777	13
26,42	13,21	0,2285	3,917	16	28,38	14,19	0,2451	3,651	17,5
27,27	13,635	0,2357	3,797	8	28,9	14,45	0,2495	3,587	6
27,5	13,75	0,2377	3,766	5	29,37	14,685	0,2535	3,531	17,5
28,35	14,175	0,2449	3,655	27	30,0	15	0,2588	3,458	4
28,79	14,395	0,2486	3,601	5	30,47	15,235	0,2628	3,406	7
29,17	14,585	0,2518	3,555	8	31,54	15,77	0,2718	3,294	78
29,38	14,69	0,2536	3,530	10	32,07	16,035	0,2762	3,240	4
29,87	14,935	0,2577	3,473	2	32,58	16,29	0,2805	3,191	4
30,35	15,175	0,2618	3,419	6	33,42	16,71	0,2875	3,113	2
31,42	15,71	0,2708	3,306	80	34,0	17	0,2924	3,062	6
32,47	16,235	0,2796	3,202	3	34,42	17,21	0,2959	3,025	4
32,67	16,335	0,2813	3,183	3	34,79	17,395	0,299	2,994	4
33,25	16,625	0,2861	3,129	2	35,57	17,785	0,3054	2,930	9
33,9	16,95	0,2915	3,07	3	35,9	17,95	0,3082	2,904	8
34,3	17,15	0,2949	3,036	2	36,88	18,44	0,3163	2,830	3
34,65	17,325	0,2978	3,006	3	37,35	18,675	0,3202	2,795	3
35,64	17,82	0,306	2,925	6	38,88	19,44	0,3328	2,689	5
35,89	17,945	0,308	2,905	7	39,46	19,73	0,3376	2,651	2
36,75	18,375	0,3152	2,839	2	40,32	20,16	0,3446	2,597	11
37,18	18,59	0,3188	2,808	1	42,0	21	0,3584	2,498	11

Штрихрентгенограмма исходного 2,2'-дипиридила характеризуется восьмью линиями, три из которых очень интенсивные и находятся при 12,085⁰, 13,385⁰ и 15,6⁰ соответственно (рисунок 3б). Штрихрентгенограмма исходного нитрата цинка характеризуется набором линий, одна из которых очень интенсивная и является для этого соединения характеристической, находится при угле отражения 9,25⁰ (рисунок 3а). Штрихрентгенограмма синтезированного дипиридилного комплекса состава 1:1 отличается от штрихрентгенограмм исходных компонентов (2,2'-дипиридила и Zn(NO₃)₂)

и характеризуется целым набором собственных межплоскостных расстояний, собственными углами отражения, подтверждая его индивидуальность. Полученное комплексное соединение $[ZnDipy]$ (растворитель – этанол) имеет дифрактограмму, подобную дифрактограмме $[ZnDipy]$ (растворитель – ацетон). Причем, наиболее интенсивные линии на штрихрентгенограммах комплекса цинка(II) с 2,2'-дипиридилем состава 1:1, полученного разными способами, практически совпадают и находятся при углах отражения $7,21^{\circ}$, $7,5^{\circ}$, 9° , $12,54^{\circ}$, $15,71^{\circ}$ и $7,25^{\circ}$, $7,56^{\circ}$, $9,02^{\circ}$, $12,56^{\circ}$, $15,77^{\circ}$ соответственно (рисунок 3в, 3г).

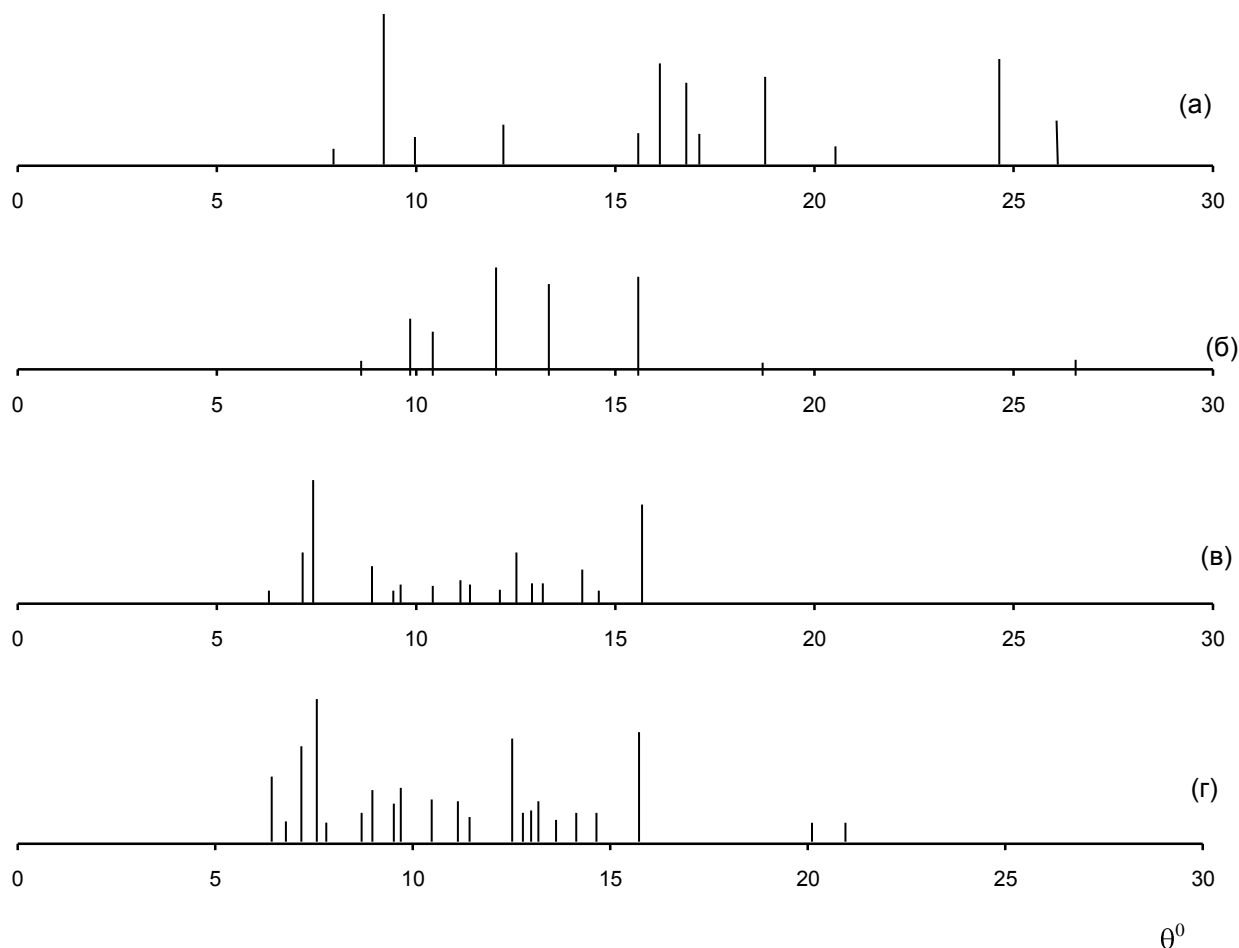


Рисунок 3 – Штрихрентгенограммы образцов: (а) – $Zn(NO_3)_2$; (б) – Dipy; (в) – $[ZnDipy]$ (этанол); (г) – $[ZnDipy]$ (ацетон).

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать об образовании комплексного соединения состава $[Zn(C_5H_4N)_2]$. Одинаковый состав одноименного комплекса, синтезированного разными способами, свидетельствует об его индивидуальности.

МЫРЫШТЫҢ (II) 2,2-ДИПИРИДИЛМЕН БІРТЕКТІ КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫН РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Н.В. Серая, А.М. Шалдыбаева, Е.А. Мамбетказиев

Ерітіндіден мырыштың дипиридилді комплексі $ZnDipy$ қатты түрде бөлініп алынды. Синтезделген комплекс даралылығы физика-химиялық әдістермен (рентгенофазалық) дәлелденді.

X – RAY RADIOGRAPHIC EXAMINATION OF ZINC (II) HOMOGENEUS COMPLEXES WITH 2,2' – BIPYRIDIL

N.V. Seraya, A. M. Shaldybayeva, E.A. Mambetkazyev

Dipyridil complex of zinc $ZnDipy$ were isolated from solutions in a solid state. Individuality of synthesized complex was confirmed by modern physico-chemical method (X-ray-phase).

УДК541.138.3; 661.12; 661.725-11/-12.63

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ШУНГИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ

Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тилепберген, О. Ахмет, Ж. Утеулиев

КазНУ им. аль-Фараби, АО: «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

Современные подходы к исследованию минерального сырья, в том числе углеродсодержащих пород, основаны на поиске принципиально новых направлений использования, особенно в наукоемких технологиях, дающих наибольший экономический эффект. Перспективными в этом плане являются шунгитовые породы, уникальные по генезису, минеральному составу и проявлениям углеродистого вещества. Их свойства определяются структурой, распределением углерода и характером полиминерального структурообразования.

Перспективным направлением создания нового поколения электродов с широкими функциональными возможностями является формирование микро- и наноструктурированных модифицирующих слоев. Известно [1-4], что организованные наноструктурированные системы могут быть получены в нанопорах и на микроповерхностях. Большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения представляет изучение условий формирования и свойств эффективных и дешевых экологически безвредных композиционных электродов, на основе которых становится возможным создание высокочувствительных сенсоров.

Отсюда, со всей очевидностью, вытекает актуальность исследования, посвященного развитию научных и методологических основ целенаправленного изменения состава и структуры шунгитсодержащих поверхностей для создания высокочувствительных, селективных и нетоксичных электродов, датчиков информации, а также методик контроля состояния окружающей среды, обеспечивающих проведение лабораторного, внелaborаторного (полевого) и автоматического проточно-дискретного анализа.

Методы исследования и техника электрохимических измерений описаны в работе [6]. В исследованиях использован угольно-пастовый электрод (УПЭ) из спектрально чистого углерода в смеси с Коксуйским шунгитом в соотношении 3:1.

Методом рентгенофазового анализа были проведены исследования образцов модифицированных шунгитов, полученных в токе аргона и водорода при 400⁰С. На рисунке 1 представлена диаграмма РФА для образца восстановительного модифицирования шунгита с 10% Cd(CH₃COO)₂.

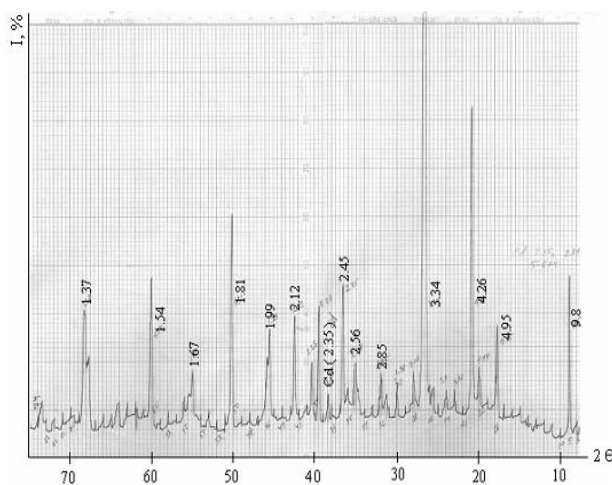


Рисунок 1 – РФА шунгита модифицированного Cd⁺² (10%) при t = 250⁰С (2 ч.)

Обнаружено, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы, характерные для α-кварца и мусковита, которые присутствуют в исходном образце шунгита, также имеется рефлекс при 2,35 для (ASTM 5 – 674), что указывает на наличие дисперсных частиц кадмия в исследуемом образце.

Методом рентгенофазового анализа были проведены исследования образца шунгита модифицированного $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (10%), полученного в токе аргона и водорода при 400°C . На рисунке 2 представлена его диаграмма РФА.

Обнаружено, что наряду с рефлексами, характерными для α -кварца и мусковита, которые присутствуют в исходном образце шунгита, также имеется рефлекс при $2,02$ для Ni при $2,02$ (ASTM 4-850), указывающий на наличие дисперсных частиц никеля в полученном образце.

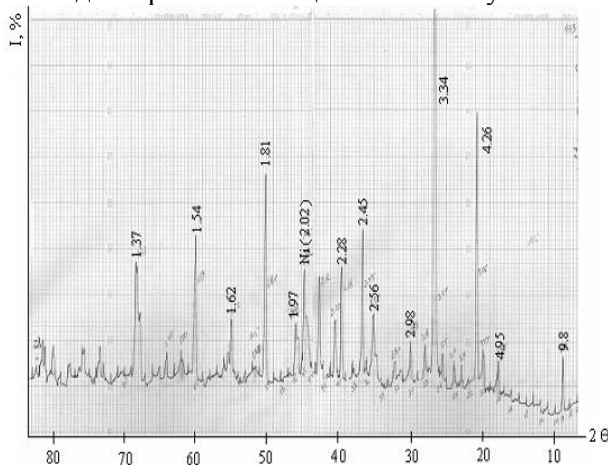
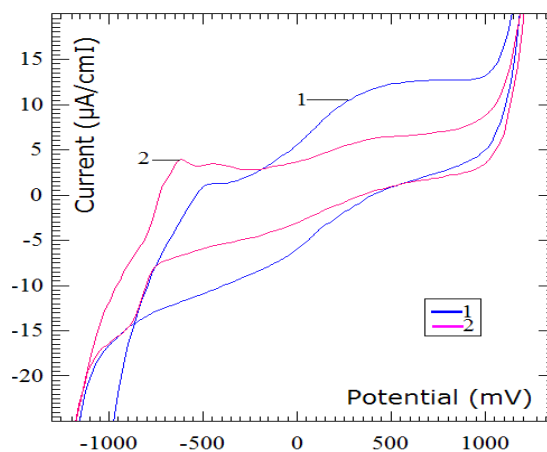


Рисунок 2 – РФА шунгита модифицированного Ni^{+2} (10%)

На рисунке 3 приведены сравнительные ЦВА исходного шунгита (кривая 1) и шунгита модифицированного (кривая 2) Cd^{+2} (10%), снятые в буферном растворе ($\text{pH}=1,65$). ЦВА снимались от $E_{\text{нач.}} = -1250$ мВ до анодного потенциала 1200 мВ.

Как следует из рисунка, необратимое электрохимическое окисление Cd на композиционном электроде протекает при потенциале -750 мВ. На вольтамперограммах заметно уменьшение токов окисления железа, содержащихся в исходном шунгите (кривая 1). Катодная ветвь исследуемого композита характеризуется наличием волны восстановления растворенного кадмия при потенциалах отрицательнее 1000 мВ. На основании результатов ЦВА можно предположить возможность электрохимического модифицирования поверхности шунгита.



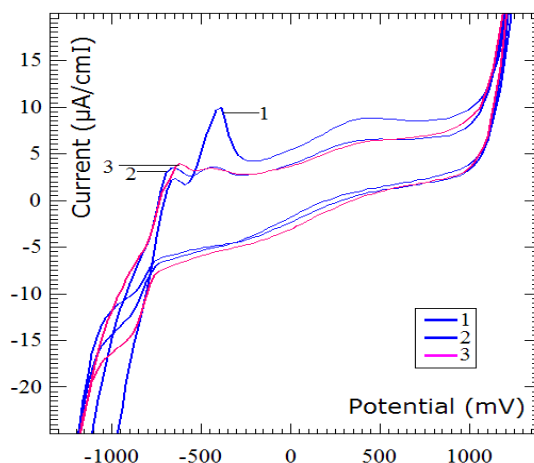
Обозначения: 1 - шунгит; 2 - шунгит модифицированный 10 % Cd^{+2} $V=1500$ мВ/мин, $\text{pH}=1,65$

Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы шунгита, снятые в буферном растворе

Циклические вольтамперограммы шунгита с 10% Cd^{+2} в условиях циклирования, снятые при $\text{pH}=1,65$ и $V=1000$ мВ/мин показаны на рисунке 4. Вольтамперограммы начинали регистрировать от -1200 мВ до 1200 мВ. Затем меняли направление развертки потенциала и регистрировали анодную ветвь ЦВА от 1200 мВ до -1200 мВ. Завершали вольтамперограмму регистрацией катодной части кривой от 1200 мВ до -1200 мВ. Как видно из рисунка, в интервале от -1200 до 1200 мВ анодной ветви наблюдаются три волны; волна при -750 мВ, подъем анодного тока при $E=-400$ мВ (2-я волна) и горбообразная волна в интервале потенциалов от $400 \div 700$ мВ. Причем, анодные пики при -750 мВ

имеют тенденцию монотонного роста с увеличением числа циклов, а пики при $E=-400$ мВ и $E=400 \div 700$ мВ уменьшаются. При обратном ходе ЦВА от 1200 до -1200 имеется одна растянутая волна (пик 4), которая проявляется около 1000 мВ. Природа катодного пика, по-видимому, связана с восстановлением Cd^{+2} . Заметным является смещение волны восстановления в анодную область, что указывает на облегчение процесса восстановления с ростом числа циклов. На этом основании можно предположить образование стабильной поверхности шунгита модифицированного частицами кадмия.

Слабо выраженный рост тока в анодной области поляризации, по-видимому, является следствием влияния состава буферного раствора, который препятствует образованию гидрокомплексов.

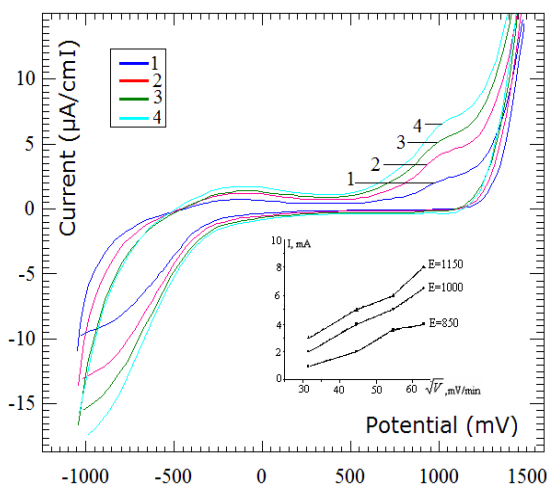


Обозначения: 1-N=1, 2- N=2, 3-N=3; $V=1000$ мВ/мин, $pH=1,65$

Рисунок 4 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 10% Cd^{+2} в буферном растворе

В последнее время в органическом электросинтезе применяется оксидно-никелевый электрод (ОНЭ), что обусловлено сравнительно высокой селективностью процессов на ОНЭ и их эффективностью, относительной дешевизной и возможностью модифицирования свойств ОНЭ посторонними компонентами, простотой технологии его изготовления [6]. Несомненный интерес представляет применение ОНЭ в электрокаталитических процессах, что определили задачи исследовании электрохимического поведения модифицированного никелем шунгита.

Далее мы исследовали кинетику электродных реакций на шунгите модифицированном 5% Ni. Выбор природы электролита, прежде всего, обусловлен с предотвращением возможного образования нерастворимых соединений никеля при его поляризации. На рисунке 5 показана ЦВА шунгита модифицированного 5% $Ni(CH_3COO)_2$ при различных скоростях развертки потенциала. Природу лимитирующей стадии, согласно критериям предложенным в [7, 8], можно установить, измеряя разность потенциалов максимума катодной и анодной кривой, а также по зависимости тока при потенциалах максимума катодной кривой от скорости развертки потенциала (V). Полученные зависимости максимума катодной кривой от $V^{1/2}$, мВ/мин приводятся во вставке рис. 5. По этим данным можно констатировать протекание реакций в диффузионной области при приведенных условиях эксперимента.



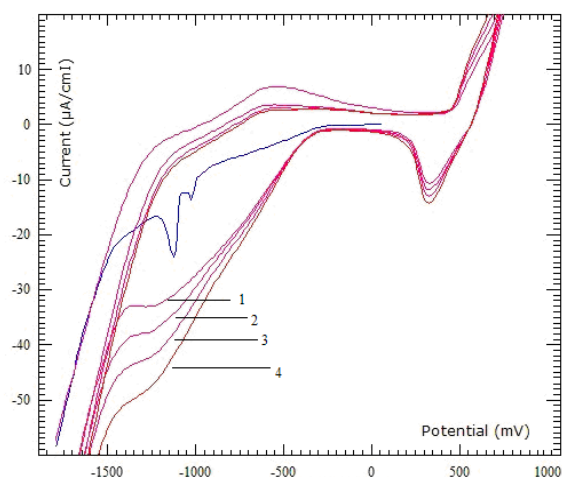
Обозначения: Фон-0,5M NaNO₃; 1-1000 мВ/мин; 2-2000мВ/мин; 3- 3000мВ/мин; 4-4000мВ/мин
Рисунок 5 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 5% Ni⁺²

На никеле в щелочной среде возможны редокс-переходы $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$ с образованием высшего оксида NiOOH. При определенных условиях поляризации образуется ОНЭ. Одной из задач данной работы является исследование электрохимического окисления и восстановления γ -пиперидинов, которые являются важнейшими синтонами в синтезе лекарственных и ряда биологически-активных веществ. Важное значение имеет интенсификация электрохимических процессов с применением новых электродных материалов. Новые композиционные материалы в качестве электродов могут быть получены и на основе ОНЭ, которые свои электрокаталитические свойства проявляют, прежде всего в щелочных средах.

На рисунке 6 приведены результаты вольтамперометрических исследований УПЭ на основе шунгита модифицированного Ni⁺² (5%) на фоне 0,1 М NaOH при количестве циклов N=4. Вольтамперограммы начинали регистрировать от 100 мВ до -1800 мВ. Затем меняли направление развертки потенциала и регистрировали анодную ветвь ЦВА от -1800 мВ до 900 мВ. Завершали вольтамперограмму регистрацией катодной части кривой от 900 мВ до -1200 мВ. Как видно из рисунка, в интервале от -1800 до 900 мВ на анодной ветви наблюдаются три волны; волна при -1200 мВ, растянутая волна при E=-750 мВ и анодная волна при E=750 мВ. Причем, анодные пики при E=750 мВ имеет тенденцию монотонного роста с увеличением количества циклов. При обратном ходе ЦВА от 900 до -1800 имеется одна волна (пик 4), которая проявляется при E=400 мВ. Растянутая катодная волна при значениях E отрицательнее -1200 мВ, по-видимому, имеет диффузионную природу и соответствует восстановлению Ni(II). Заметным является смещение волны восстановления в анодную область, что указывает на облегчение процесса восстановления с ростом количества циклов. На этом основании можно предположить образование стабильной поверхности модифицированного шунгита с частицами никеля. Первая волна обусловлена обратимым окислением никеля (E=-1200 мВ), вторая волна соответствует окислению железа с проявлением области пассивации при положительных потенциалах.

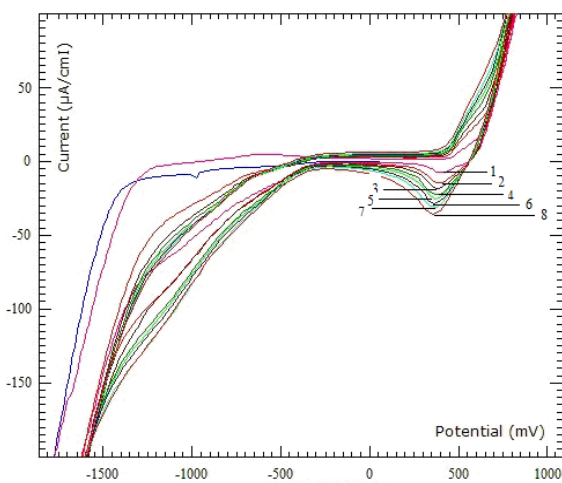
Наличие квазиобратимой редокс пары Ni(II)/Ni(III) в области анодных потенциалов 500 ÷ 750 мВ показывает перспективность использования такой системы для осуществления электрокаталитического окисления органического субстрата.

На основании этих данных можно считать установленным механизм реакции, протекающей на модифицированном никелем композитных электродах. Причем для катодного процесса лимитирующей стадией является диффузия никеля.



Обозначения: Фон-0,1М NaOH; 1- N=1, 2- N=2, 3- N=3, 4 - N=4; V=1000мВ/мин
Рисунок 6 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 5% Ni⁺²

Циклические вольтамперные кривые шунгита, модифицированного Ni⁺² (5%) на фоне 0,1М NaOH при различных скоростях развертки потенциалов представлены на рисунке 7. Интервал изменения скоростей от 500 мВ/мин до 2000 мВ/мин. Вольтамперограммы начинали регистрировать от 100 мВ до -1800 мВ при V=500 мВ/мин. Затем меняли направление развертки потенциала и регистрировали анодную ветвь ЦВА от -1800 мВ до 900 мВ. Завершали вольтамперограмму регистрацией катодной части кривой от 900 мВ до -1200 мВ. Как видно из рисунка, полученные результаты идентичны рассмотренным на рисунке 6 для выбранного масштаба аналитического сигнала (АС).



Обозначения: Фон-0,1N NaOH; 1-500 мВ/мин; 2-1000 мВ/мин; 3- 1200 мВ/мин; 4-1400мВ/мин; 5-1600 мВ/мин; 6-1800 мВ/мин; 7-2000 мВ/мин
Рисунок 7 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 5% Ni⁺²

На основании этих данных зависимостей АС (тока максимума) от V^{1/2} можно предположить диффузионную кинетику при умеренных скоростях развертки потенциалов с переходом к кинетическому контролю при высоких скоростях (выше 1600 мВ/мин).

Полученные экспериментальные данные показали, что природный шунгит модифицированный ионами кадмия и никеля обладает специфическими электрохимическими свойствами:

- кадмий и никель стабилизированные на поверхности шунгита в мелкодисперсном состоянии проявляют электрохимическую активность в соответствующих областях потенциалов;
- шунгит модифицированный незначительным количеством ионов кадмия и никеля могут найти применение как аналитически сенсор, а никель для осуществления электрокаталитических реакций с участием в растворе органических соединений.

Литература

- 1 Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. - 2002. - Т. XLVI, № 5. - С.64-73,
- 2 Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Усп. химии.-2000.- Т.69(1).- С.60-89.,
- 3 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000.- 672 с.,
- 4 Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. - 253с.
- 5 Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Тілепберген Ж., Камысбаев Д.Х., Манчук З.Н. Электрохимия Коксуйского шунгита и его модифицированных форм // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия химическая, 2010.- №2 (58). – С. 271 – 276.
- 6 Петрий О.А., Смирнова Н.В, Аминов А.Ю. Электроокисление этиленгликоля и его гомологов на оксидно-никелевом электроде // Электрохимия. - 1998.- Т.34. №10. - С.1124-1131.
- 7 Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
- 8 Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа – М.: Мир, 1974.– 552 с.

КАДМИЙ ЖӘНЕ НИКЕЛЬ ИОНДАРЫМЕН ӨЗГЕРТІЛГЕН ШУНГИТТИҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТӘЛІМІ

Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, Ө. Ахмет, Ж. Өтеулиев

Мақалада Көксу шунгиті негізінде алынған көмір пасталық электродтардың (КПЭ) электрохимиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Табиғи шунгит пен оның кадмий және никель металдармен түрлендірілуі негізінде алынған электродтардың электрохимиялық қасиеттері салыстырылып зерттелген.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SHUNGITE MODIFIED WITH IONS OF CADMIUM AND NICKEL

B.A. Serikbayev, D.H. Kamisbaev, Z.Z. Tilepbergen, O. Ahmet, Z. Uteuliev

The article presents the results of electrochemical studies obtained on carbon paste electrodes (CPE) from Koksui shungite (III). The electrochemical and electro-catalytic properties of shungite with the presence of divalent Cd and Ni salts are compared.

УДК541.138.3; 661.12; 661.725-11/-12.63

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Fe, Co и Ni) ШУНГИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ

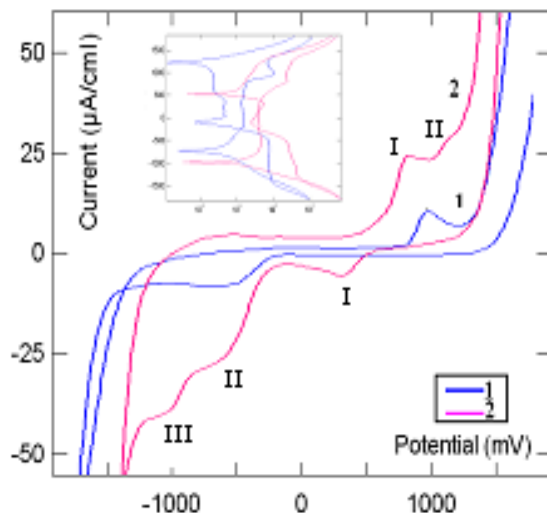
Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, О. Ахмет

**КазНУ им. аль-Фараби, АО: «Институт органического катализа и электрохимии
им. Д.В. Сокольского», г. Алматы**

Создание новых катализаторов на основе наночастиц металлов и их оксидов, обладающих высокой активностью и селективностью, является приоритетным направлением развития современных каталитических технологий в целом, и электрокаталитических систем, в частности. Методы построения структур из микрогранул лучше разработаны, ими легче манипулировать, чем малыми наночастицами. Другая сторона интереса к таким частицам связана с тем, что покрытие микрогранул наночастицами может существенно изменить их физические и химические свойства; это может обусловить их новые практические применения в создании каталитических систем и решения других задач [1].

Помимо стабилизации наночастиц в объеме матриц, в настоящее время получила развитие стабилизация наночастиц на поверхности микроносителей, поскольку такие наночастицы остаются доступными для реагентов извне и сохраняют основные физические характеристики. На основе стабилизированных на поверхности твердых носителей наночастиц, можно получить такие системы, которые могут найти применение в качестве электродов для сенсорики и для осуществления электрокаталитических процессов синтеза биологически активных соединений [2-6].

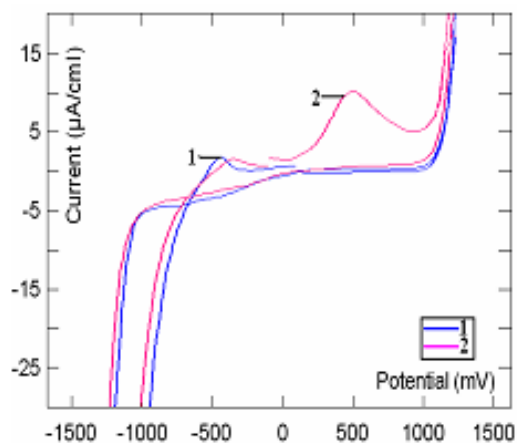
Циклические вольтамперограммы электрохимических реакций, протекающих на шунгите, модифицированном частицами Fe, Co и Ni, снятые на фоне 0,5M Na₂SO₄ представлены на рисунке - 1. Условия регистрации заключались в следующем: для кривой 1, где показаны циклические вольтамперограммы (ЦВА) природного шунгита ($E_{нач.}=150$ мВ; $E_{кон.}=1800$ мВ, полцикла) и ($E_{нач.}=1800$ мВ; $E_{кон.}=-1800$ мВ, полный цикл). Для кривой 2, где представлены ЦВА модифицированного шунгита ($E_{нач.}=-500$ мВ; $E_{кон.}=1800$ мВ, полцикла) и ($E_{нач.}=1800$ мВ; $E_{кон.}=-1800$ мВ, полный цикл). На анодной ветви кривой-2 регистрируются две волны, соответствующие электрохимически активным группам в модифицированном шунгите: пик I при $E \approx 800 \div 10$ мВ; пик II при $E \approx 1100 \div 10$ мВ. Пик I относится к окислению $Ni \rightarrow Ni^{+2}$, пик II, по-видимому, является волной окисления железа, с возможным образованием их высших оксидов, которые могут способствовать каталитическому окислению молекул органического субстрата. Обратный ход циклограммы характеризуется наличием выраженных трех волн восстановления окисленных форм электроактивных составляющих композита.



Обозначения: Фон-0,5M Na₂SO₄; 1-природный шунгит (100 °С); 2- шунгит модифицированный Fe; Ni; Co;; V=1000мВ/мин

Рисунок 1 – Сравнительные циклические вольтамперограммы шунгитов

Исследование триметаллической композиционной системы, полученной путем модифицирования шунгита Fe, Co и Ni, проводилось в буферном растворе тетраоксалата калия (рН=1,65). Результаты вольтамперометрических измерений приведены на рисунке - 2 . На рисунке показаны сравнительные данные шунгита, высушенного при 100⁰С (кривая 1) и его модифицированной формы (кривая 2). Начало снятия циклограммы для кривой 1 осуществлялось путем поляризации электрода в анодную область при значении $E_{нач.}=100$ мВ до $E_{кон.}=1800$ мВ. Далее отдельным циклом снималась ЦВА путем поляризации в катодную сторону при значении $E_{нач.}=100$ мВ до $E_{кон.}=-1800$ мВ. При анодной поляризации на кривой 2 наблюдается широкая волна окисления иммобилизованных ионов в широкой области анодных потенциалов (от 400 мВ до $E = 800$ мВ). По сравнению с кривой 1 для шунгита, при выбранной чувствительности регистрации ЦВА, на модифицированном шунгите наблюдается заметный анодный ток. Это свидетельствует об информативности электрохимического метода для оценки содержания электрохимически активных групп на композитном электроде.

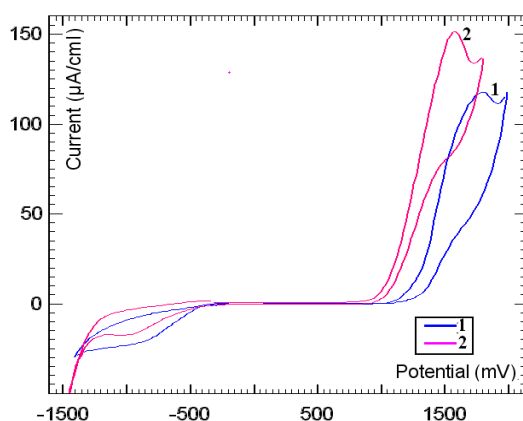


Обозначения: Фон-буферный раствор с $\text{pH}=1,65$; 1- шунгит ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2- шунгит модифицированный с Fe; Ni; Co; $V=1000\text{ мВ/мин}$

Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

Результаты катодного цикла ЦВА, показали едва заметный подъем тока при обратном ходе в области потенциалов $E = -500\text{ мВ}$, что, вероятно, относится к электроокислению металлического железа (кривая 1). На кривой 2, при этих же условиях, имеется волна окисления кобальта при $E = -100\text{ мВ}$, одновременно, наблюдается смещение волны окисления железа в положительную область потенциалов.

На рисунке - 3 приведены сравнительные результаты исследований шунгита, высушенного при температуре 100°C , (кривая 1) и модифицированного Fe, Ni, Co на фоне боратного буферного раствора с $\text{pH}=9,18$ (кривая 2). Условия регистрации ЦВА для кривой 1: $E_{\text{нач.}} = 100\text{ мВ}$ до $E_{\text{кон.}} = 1800\text{ мВ}$ и $E_{\text{нач.}} = 100\text{ мВ}$ до $E_{\text{кон.}} = -1800\text{ мВ}$, для кривой 2: $E_{\text{нач.}} = -400\text{ мВ}$ до $E_{\text{кон.}} = 1800\text{ мВ}$ и $E_{\text{нач.}} = -400\text{ мВ}$



Обозначения: Фон-Буферный раствор с $\text{pH}=9,18$; 1- шунгит ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2- шунгит модифицированный с Fe ; Ni; Co; $V=1000\text{ мВ/мин}$

Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы шунгита при $\text{pH}=9,18$ (УПЭ)

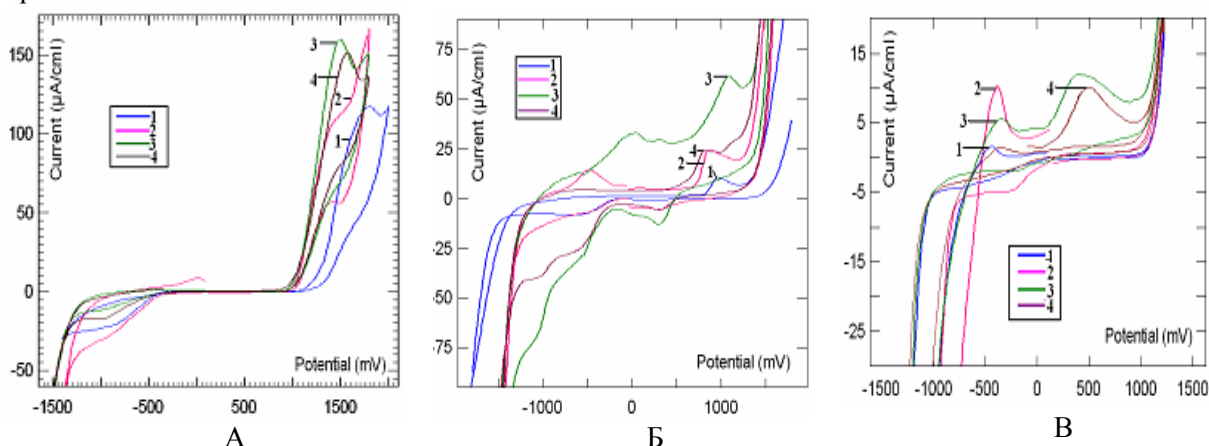
до $E_{\text{кон.}} = -1800\text{ мВ}$. Как следует из рисунка, полученные зависимости не отличаются по форме, и характеризуются заметной пассивацией поверхности электрода при выбранном значении pH буферного раствора. В случае модифицированного шунгита анодная волна смещена в отрицательную сторону, что указывает на облегчение каталитического эффекта в биметаллической системе.

Сравнительные данные результатов исследований циклических вольтамперограмм, снятые на УПЭ показаны рисунках 4А, 4Б, и 4В. Приводимые на рисунках графические данные позволяют провести качественную оценку электрохимического поведения синтезированных композитных материалов, полученные при различных значениях pH среды. На рисунке 4А сгруппированы результаты ЦВА, полученные при $\text{pH} = 1,65$ для: 1- природного шунгита (100°C); 2- шунгита модифицированного Fe и Co; 3- шунгита модифицированного с Fe и Ni; 4- шунгита модифицированного Fe, Co и Ni. Как следует из графиков, в анодной области в интервале $E = 1000\div 1600\text{ мВ}$ на всех образцах проявляется волна каталитического выделения кислорода. Волна каталитического выделения кислорода на природном шунгите имеет максимум тока при $E_a = 1600\text{ мВ}$

(кривая 1). На остальных циклограммах (кривые 2,3,4) наблюдается значительное смещение потенциалов окисления в катодную область. Причем, на модифицированных образцах значения токов окисления заметно превышают анодный каталитический ток исходного шунгита. Каталитический эффект триметаллической системы (Fe; Co; Ni;) находится на уровне эффекта биметаллической системы с Fe; Ni. Вместе с тем можно отметить незначительное смещение потенциала максимума тока в катодную область в последнем случае (кривая 3, рисунок 4А).

На рисунке - 4Б приведены аналогичные данные, полученных экспериментальных кривых ЦВА на фоне 0,5М Na₂SO₄. Ход зависимостей анодных кривых показывает определенную установленную закономерность для ЦВА, снятых при pH = 9,18. Она заключается в смещении потенциалов выделения кислорода в катодную область на модифицированных системах по сравнению с природным шунгитом (кривая 1, рисунок 4Б). Оценка катодной области циклирования показала существенный вклад модифицирующих добавок в шунгит на выделение водорода, а именно, на смещение потенциала разряда водорода в анодную сторону (деполяризация). Важным является тот факт, что на ЦВА наблюдаются устойчивые волны восстановления ионов Fe; Co и Ni в катодной области потенциалов, которые легко идентифицируются. На основании этих данных можно ожидать применимость метода ЦВА для идентификации или качественной оценки содержания металлов в синтезируемых каталитических системах.

Интересное поведение исследуемых композиционных систем обнаружено при исследовании их в кислых растворах. Полученные результаты при pH = 1,65 в виде сравнительных кривых показаны на рисунке 4В. При значении pH = 1,65 на анодной ветви ЦВА волны окисления железа и кобальта идентифицируются в интервале потенциалов E = -400 ÷ -550 мВ, без заметной пассивации поверхности (влияние pH). По мере сдвига потенциала в анодную сторону фиксируется широкая волна окисления при E ≈ 350 ÷ 650мВ, которая соответствует совместному окислению модифицирующих компонентов с образованием их высших оксидов. Наличие широкой области окисления импрегнированных в матрицу шунгита металлов переменной валентности показывает перспективность данной электрокаталитической системы для окисления трудноокисляемых органических молекул, в частности при очистке сточных вод от растворенных нефтяных загрязнений.



Обозначения: Фон для А – буферный раствор pH=9,18; для Б - 0,5М Na₂SO₄; для В - буферный раствор с pH= 1,65; 1 - шунгит (100 °С); 2 - модифицированный с Fe ; Co; шунгит; 3 - модифицированный с Fe ; Ni; шунгит; 4 - модифицированный с Fe ; Co; Ni; шунгит; V=1000мВ/мин

Рисунок 4 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ), снятые в буферном растворе

На основании полученных результатов можно сделать следующее заключение:

- показана возможность электрохимической идентификации состава модифицированной металлами шунгита, где электрохимически активные компоненты дают хорошо разрешимые волны окисления и восстановления;
- установлено проявление заметного каталитического эффекта разложения воды в модифицированной триметаллами форме шунгита, причем этот эффект сильно зависит от pH раствора.

Литература

- 1 Г.Ю. Юрков, С. П. Губин Наночастицы на микрогранулах (обзор), 2-Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007», 13-16 марта 2007 г., Новосибирск, стр.
- 2 Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. Механизм электродных реакций органических интермедиатов с участием и без участия донора / акцептора продуктов // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.В. Менделеева. – 2005. - Т. Х41Х, № 5. - С. 17-28.
- 3 Будникова Ю.Г. Электросинтез органических соединений. Экологически чистые процессы и дизайн новых синтетических методов // Рос. хим. ж. – 2005. -Т. XLIX, №5.- С.17
- 4 Шайдарова Л.Г. Определение глюкозы по электрокаталитическому отклику графитового электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата (II) никеля (III) / Шайдарова Л.Г., Давлетшина Л.Н., Дружина Е.А., Будников Г.К. // Ученые записки Каз. гос. ун-та. Естественные науки. - 2005. - Т. 147, № 3. - С. 73-80.
- 5 Шайдарова Л.Г., Тихонова Л.Н., Будников Г.К. Электрокаталитическое окисление некоторых витаминов на электроде, модифицированном пленкой из гексацианорутената рутения // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докл. - Казань, 2003. - С.496.
- 6 Шайдарова Л.Г., Давлетшина Л.Н., Дружина Е.А., Будников Г.К. Электрокаталитическое окисление углеводов на графитовом электроде, модифицированном гексацианоферратом никеля // VI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2004": Тезисы докл. - Уфа, 2004. - С.49-50.

**Fe, Co ЖӘНЕ Ni ҮШМЕТАЛЫ ҚОСЫЛҒАН ШУНГИТ КОМПОЗИТІНІҢ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, Ө. Ахмет.

Мақалада Көксу шунгиті негізінде алынған көмір пасталық электродтардың (КПЭ) электрохимиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Табиғи шунгит пен оның темір кобальт және никель үшметалымен түрлендірілуі негізінде алынған электродтардың электрохимиялық және электрокаталитикалық қасиеттері салыстырылған.

ELECTRO-CATALYTIC PROPERTIES OF TRI-(Fe, Co and Ni) SHUNGITE COMPOSITES

B.A. Serikbayev, D.H. Kamisbaev, Z.Z. Tilepbergen, O. Ahmet, Z. Uteuliev

The article presents the results of electrochemical investigations obtained on carbon paste electrodes (CPE) of shungite from the land Koksui. Electrochemical and electro-catalytic properties of shungite modified with iron, cobalt and nickel were compared.

УДК541.138.3; 661.12; 661.725-11/-12.63

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Fe,Co)
ШУНГИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ**

Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, О. Ахмет, Ж. Утеулиев

КазНУ им. аль-Фараби, АО: «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

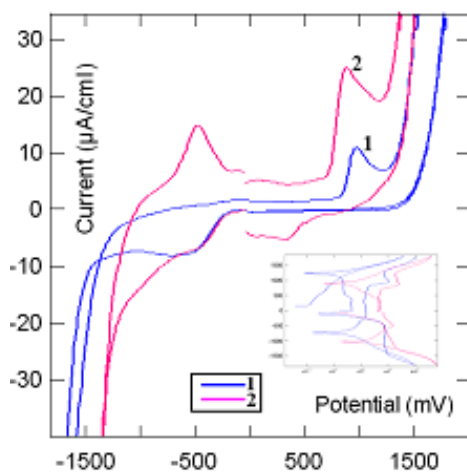
В статье приведены результаты электрохимических исследований, полученные на угольно пастовых электродах (УПЭ) из Коксуйского шунгита. Сопоставлены электрохимические и электрокаталитические свойства электрода на основе природного шунгита и его модифицированного с железом и кобальтом формы.

Развитие нанотехнологии открыло возможности для проведения исследования в области композиционных наноматериалов и в настоящее время позволило перейти к созданию и использованию перспективных материалов для сенсоров, катализа, наноэлектроники и др. [1].

Большие перспективы для получения химически модифицированных электродов отводятся природным минералам, которые уже имеют уникальные свойства по сорбции различных соединений. Для обеспечения селективности, химической и температурной устойчивости электроаналитического отклика электрода его иммобилизуют в различные глины, угли, цеолиты, оксиды металлов, силикаты. В нашем случае иммобилизатором служит природный минерал – шунгит (таурит) Коксуйского месторождения (Казахстан).

На рисунке – 1 приведены сравнительные результаты циклических вольтамперограмм шунгит – графитового композита в соотношении (1:3), снятые на фоне 0,5М Na₂SO₄ при скорости развертки потенциалов равной 1000 мВ/мин исходного шунгита (кривая 1) и модифицированного биметаллической системой (Fe- 5%, Co-5%) шунгитового композита (кривая 2). Из рисунка (кривая 1) видно, что анодная ветвь характеризуется двумя волнами окисления в области потенциалов 1000 и 1600 мВ. Первая волна (1000 мВ) связана с электроокислением железа (II), а волну при E=1600 мВ можно отнести к каталитическому выделению кислорода. При положительных потенциалах образуются частицы оксидов и гидроксидов железа, которые способны катализировать процесс выделения кислорода [2, 3]. На обратном ходе ЦВА имеет место электровосстановление ионов Fe⁺², Fe⁺³ и ионов кобальта, которые в незначительных количествах содержатся в исходном шунгите. Продолговатая форма кривой восстановления, при катодных потенциалах -500 ÷ -800 мВ, по-видимому, связана с действием связующего в УПЭ (вазелиновое масло), так аналогичная волна наблюдается и на УПЭ из графита (рисунок 2). Окисленные формы железа при катодных потенциалах -500 мВ, восстанавливаясь способны катализировать процесс выделения водорода (~1000 мВ), что подтверждается значительной деполяризацией выделения водорода, по сравнению с чистым графитом. Более подробное обсуждение электрохимического поведения шунгита приведено в статье [3].

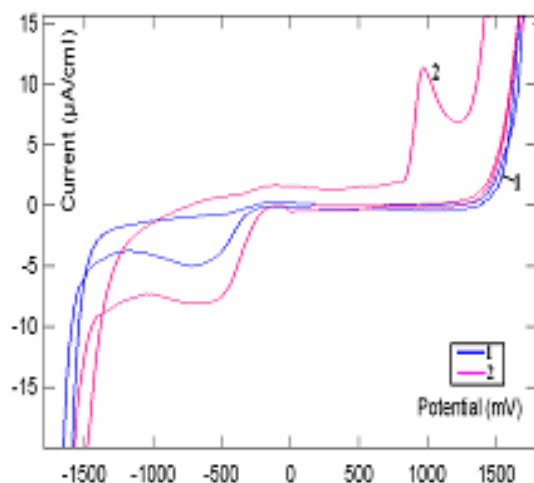
Вольтамперограммы модифицированной биметаллами шунгита регистрировались в промежутках от E= -40 мВ до E= ± 1800 мВ (кривая 2), причем начало регистрации циклограмм в катодной и в анодной области осуществлялось с задержкой потенциала (2 мин.) при E= -40 мВ. Такая методика позволила зарегистрировать волну окисления кобальта на анодной ветви при E= -500 мВ. Обычно считают, что на таких образцах, где имеются восстановленные формы металлов при потенциалах от начала анодного процесса и до выделения кислорода образуются монослои хемосорбированных радикалов OH и O. Фазовые оксиды на этих металлах образуются и при высоких анодных потенциалах одновременно с выделением кислорода. Однако нельзя отрицать и возможность окисления поверхностных наночастиц железа до формирования их гидроксидов, играющих важную роль в электрокаталитических процессах. Анализ экспериментальных данных показывает наличие электрохимически активных форм кобальта и железа, которые усиливают электрокаталитический эффект выделения, как кислорода, так и водорода, в соответствующих областях потенциалов. Эти данные хорошо отражаются во вставке рисунка 1, где отражены тафельевские зависимости.



Обозначения: Фон-0,5MNa₂SO₄; 1-шунгит; 2-шунгит, модифицированный Fe и Co; V=1000мВ/мин

Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

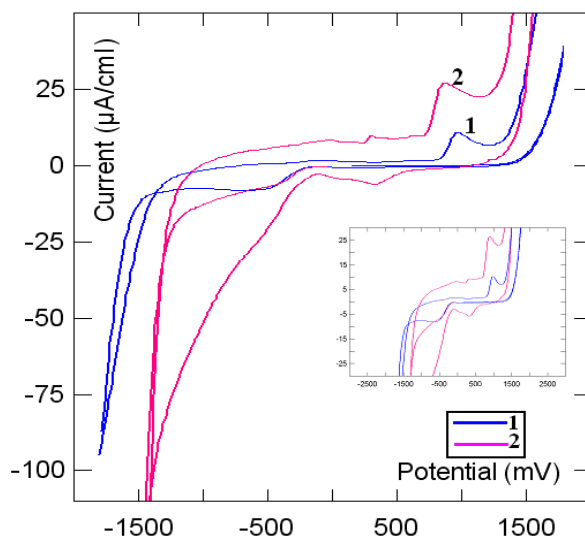
Результаты ЦВА графита, термообработанного при температуре 1000⁰С в токе Ag на фоне 0,5М Na₂SO₄ (кривая 1) и, шунгита высушенного при 100⁰С (кривая 2), снятые в области изменения потенциалов от E_{нач.}= -40мВ до E= ± 1800мВ приведены на рисунке-2. Методика регистрации заключалась в первоначальной развертке от E_{нач.}= 150 мВ до E=1800 мВ (половина цикла), с дальнейшим осуществлением полного циклирования в промежутке E=1800 и E= -1800 мВ. При регистрации полного цикла на шунгите в области анодного потенциала E= ~1000 мВ появляется волна окисления железа. При этом на катодной ветви протекает электрохимическое восстановление при потенциале E=-1000 мВ, по-видимому, с адсорбционными осложнениями на поверхности



Обозначения: Фон-0,5M Na₂SO₄; 1- графит(1000 °C); 2- шунгит (100 °C); V=1000мВ/мин
Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы графита и шунгита (УПЭ)

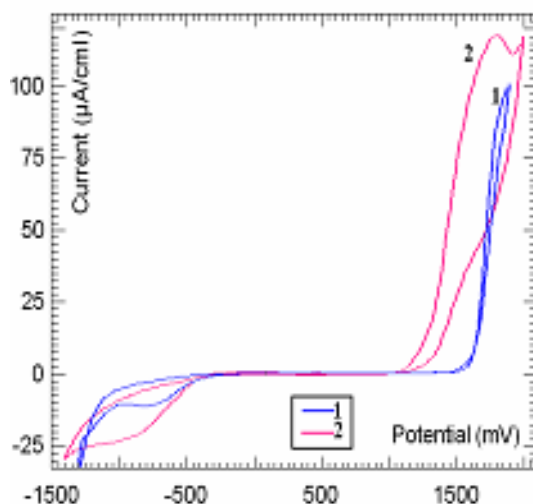
шунгита. Каталитический эффект выражается заметной деполаризацией выделения кислорода в области анодных потенциалов вправо от волны окисления железа $E > 1200$ мВ.

Вольтамперограммы, снятые на фоне 0,5M Na₂SO₄ в области изменения потенциалов от $E_{нач.} = -40$ мВ до $E = \pm 1800$ мВ приведены на рисунке 3 для исходного шунгита (кривая 1) и для модифицированного шунгита (кривая 2). При такой методике регистрации практически отсутствует волна окисления кобальта, что, по-видимому, связано с диффузионными явлениями на поверхности при наличии выраженных адсорбционных сил. Особенность полученных результатов заключается в том, что в случае присутствия в растворе двухвалентных ионов кобальта протекает их окисление с образованием его высших оксидов, которые усиливает каталитический эффект выделения кислорода по сравнению с исходным шунгитом.



Обозначения: Фон-0,5M Na₂SO₄; 1 - исходный шунгит (100 °C); 2 - шунгит модифицированный Fe (5%) и Co (5%) шунгит; V=1000 мВ/мин
Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы (УПЭ)

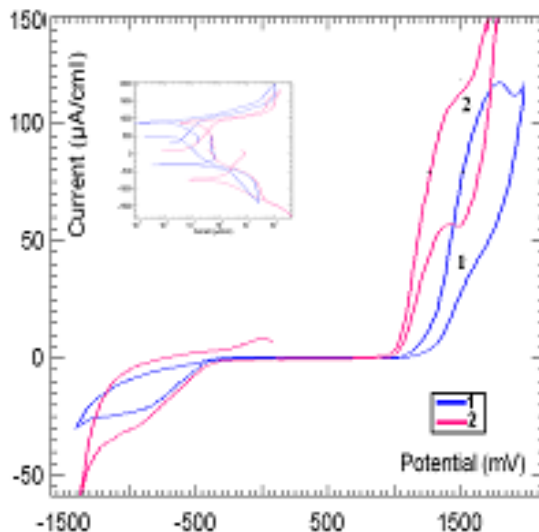
Вольтамперограммы, снятые на фоне тетрабората натрия (Na₂B₄O₇·10 H₂O; – рН=9,18) в области изменения потенциалов от $E_{нач.} = -40$ мВ до $E = \pm 1800$ мВ приведены на рисунке-4 для природного шунгита (кривая 1) и для модифицированного шунгита (кривая 2).



Обозначения: Фон-буферный раствор с рН=9,18; 1 - графит(1000 °С); 2 - шунгит(100 °С); V=1000 мВ/мин

Рисунок 4 - Циклические вольтамперограммы графита и шунгита (УПЭ)

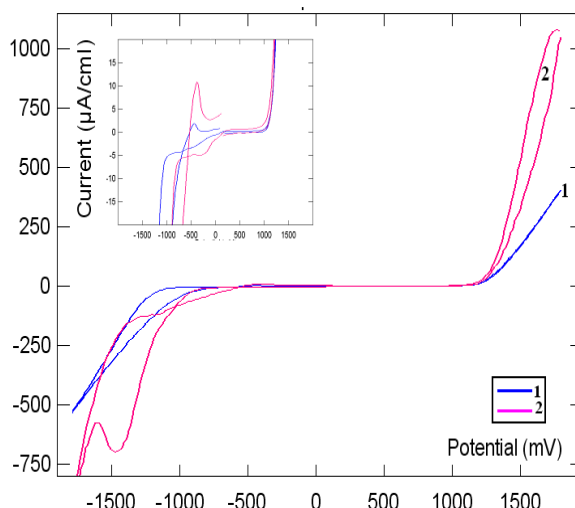
На рисунке 5 приведена ЦВА графит+шунгита на фоне буферного раствора с рН=9,18 (кривая 1) и шунгита, модифицированного (кривая 2) биметаллической системой (Fe- 10%, Со-10%), снятые в области потенциалов от $E_{нач.} = 100\text{мВ}$ до $E = \pm 1800\text{мВ}$. Полученные результаты указывают на то, что в случае наличия в шунгите модификаторов Fe и Со каталитическое выделение кислорода протекает легче, чем исходном шунгите. По-видимому, при этих потенциалах имеет место совместное протекание двух реакций, таких как образование активных форм оксидов и каталитическое разложение воды. Обратный ход ЦВА практически не отличается от кривой 1. Заметным является размытость анодной волны и её смещение в положительную область.



Обозначения: Фон-буферный раствор с рН=9,18; 1 - шунгит; 2 - модифицированный Fe и Со шунгит; V=1000мВ/мин

Рисунок 5 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

Исследование композиционной системы, полученной путем пропитки шунгита Fe- 10%, Со-10% проводилось в буферном растворе тетраоксалата калия (рН=1,65). Результаты вольтамперометрических измерений приведены на рисунке 6. Начало снятия циклограммы осуществлялось путем поляризации электрода в катодную область при значении $E_{нач.} = 100\text{ мВ}$ до $E_{кон.} = 1800\text{ мВ}$.



Обозначения: Фон-буферный раствор с pH= 1,65; 1- шунгит(100 °C);
2- шунгит+Fe; Co; V=1000мВ/мин

Рисунок 6 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

Как видно из ЦВА на анодной ветви наблюдаются две волны окисления, которые соответствуют потенциалам -400 мВ (для кобальта) и 400 мВ (для железа). Причем, анодный пик, соответствующий 400 мВ, имеет форму горба, что может быть связано с дальнейшим окислением Co^{+2} , наряду с окислением железа, присутствующего в природном шунгите. При значениях потенциалов выше 1000 мВ могут протекать реакции окисления железа и разложения воды. Обратный ход ЦВА характеризуется наличием трех катодных пиков при потенциалах 400 мВ, 100 мВ и -400 мВ, которые могут быть отнесены к восстановлению высших оксидов кобальта (пики при 400 мВ и 100 мВ) и восстановлению Co^{+2} (пик при -400 мВ).

Литература

1. Юрков Г.Ю., Губин С.П. Наночастицы на микрогранулах (обзор), 2-Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007», 13-16 марта 2007 г., Новосибирск, стр.
2. Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Тілепберген Ж.Ж., Камысбаев Д.Х., Манчук З.Н. Электрохимия Коксуйского шунгита и его модифицированных форм // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. – 2010.- № 2. – 271 с.
3. Отчет по НИР, тема: Разработка эффективных электрохимических методов синтеза биологически-активных веществ с применением новых редокс-систем, № госрегистрации 0109РК00439 - 2010 г.

ТЕМІР ЖӘНЕ КОБАЛЬТ БИМЕТАЛДАР ҚОСПАЛЫ ШУНГИТ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІҢ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, Ө. Ахмет, Ж. Өтеулиев

Мақалада Көксу шунгиті негізінде алынған көмір пасталық электродтардың (КПЭ) электрохимиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Табиғи шунгит пен оның темір және кобальт қосметалымен түрлендірілуі негізінде алынған электродтардың электрохимиялық және электрокаталитикалық қасиеттері салыстырылған.

ELECTRO-CATALYTIC PROPERTIES OF BI-(Fe and Co) SHUNGITE COMPOSITES

B.A. Serikbayev, D.H. Kamisbaev, Z.Z. Tilepbergen, O. Ahmet, Z. Uteuliev

The paper presents the results of electrochemical studies obtained on carbon paste electrodes (CPE) from Koku shungite (Ш). The electrochemical and electro-catalytic properties of electrode are compared based on a natural shungite and its modified form with iron and cobalt.

УДК 665.6.03

РЕЗЕҢКЕ ҮГІНДІЛЕРІН АСФАЛЬТБЕТОН ҚОСПАСЫН АЛУҒА ПАЙДАЛАНУ

Е. Тілеуберді, С. Қозбакарова, Е.Қ. Оңғарбаев, Б.К. Төлеутаев, З.А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Бұл жұмыста ескірген автокөлік дөңгелектерінен алынған резеңке үгінділерін резеңкебитумды композициялық материалдар дайындауға пайдаланып, композициялық материалды асфальтбетон қоспасын алуға пайдалану жолдары қарастырылған.

Кіріспе

Асфальтбетонды жабындының транспорттық-эксплуатациялық сипаттамаларына қойылатын талаптардың көбеюі қозғалыс жылдамдығы мен ауыр және өте ауыр көліктердің артуына байланысты болып отыр. Соның салдарынан, қазіргі таңда магистральді жолдардың жол битумдарының сапасы айтарлықтай деңгейде емес екендігі белгілі. Еліміздің мұнай өңдейтін зауыттары өндіретін битумдар қасиеттері бойынша қалыптасқан жағдайға орай талаптарды қанағаттандыра алмайды. Нәтижесінде асфальтбетонды жабындының қызмет көрсету уақыты қысқарады, қарқынды қозғалыс, илгіштік деформациясы, сызаттар түзілу салдарынан асфальтбетонды жабындының алдын-ала істен шығу уақыты жылдамдайды. Қоршаған ортаның агрессивті шарттарының әсері, сонымен қоса техногенді және климаттық факторлар да айтарлықтай нұқсан келтіреді. Сондықтан асфальтбетонды жабындының қызмет көрсету уақыты мен сапасын арттыру үшін кешенді тұтқырғыш материалдарды әзірлеу мәселесіне үлкен мән беріліп отыр.

Жол битумына түрлендіргіш қоспаларды қосу арқылы оның стандартты илгіштік интервалын +60 және -40 °С аралыққа арттыруға да болады, бірақ бұл асфальтбетонды жабындысы бар жолдарға өңдеу жүргізу уақытын ұзартуға толық кепілдік бере алмайды. Битумды түрлендірумен қоса асфальтбетонды түрлендіру мәселелері туындап отыр. Осы саладағы зерттеу жұмыстары жалғасуда [1-2]. Соңғы жылдары жол нарығында әртүрлі түрлендіргіштер мен қоспаларды пайдалану қарқынды дамып келеді: әртүрлі полимерлер, термоэластопласттар, каучуктер, резеңке үгінділері және т.б. Осы түрлендіргіштердің арқасында асфальтбетонды жабынды біршама бағалы қасиеттерге ие болады. Айталық, оның илгіштігі, температуралық әсерлерге және қайтымды деформацияға тұрақтылығы, эксплуатациялық уақыты артады.

Ескірген көлік дөңгелектері мен эксплуатациядан шыққан резеңке техникалық бұйымдарды қайта өңдеу бүкіл дамыған елдерде экологиялық және экономикалық мәселелерді туындатып отыр. Ескірген көлік дөңгелектерін пайдалану бағытының бірі – ұнтақтау арқылы алынған резеңке үгінділерінен жол құрылысына, оқшаулағыш қаптамалар және басқада салаларда қолдануға мүмкіндігі бар түрлендірілген битумды материалдар алуға болады [3-5]. Резеңке үгіндісін жол құрылысында екіншілік композициялық шикізат ретінде пайдалану битумды үнемдеу, ескірген резеңке техникалық бұйымдарды жою және соған қатысты қоршаған ортаны қорғау мәселесін шешуге мүмкіндік береді.

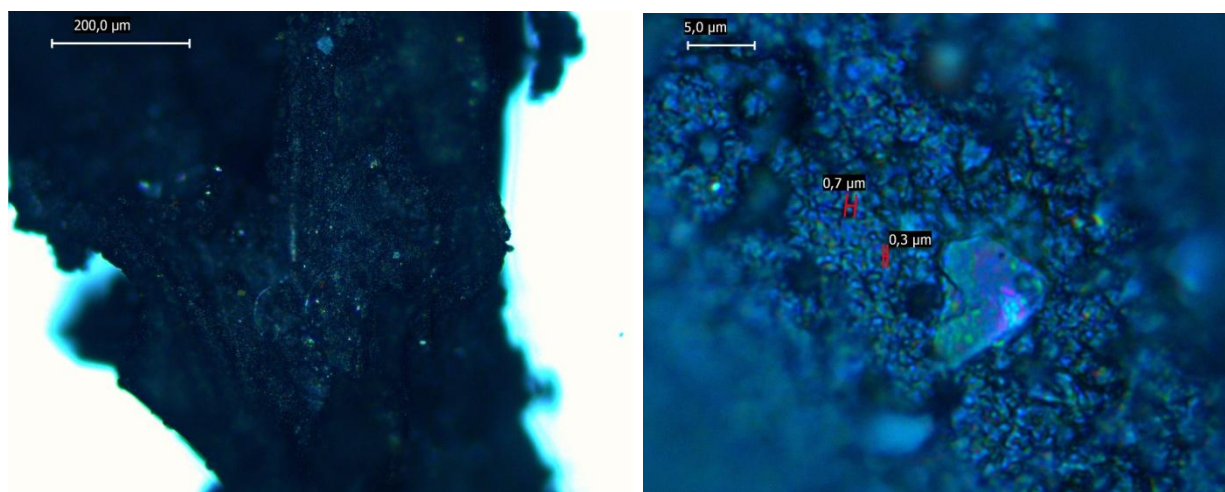
Бұл жұмыста стандартты жол битумына ескірген автокөлік дөңгелектерінен алынған резеңке үгінділерін қосу арқылы резеңкебитумды композициялық материалдар алу, оны ары қарай асфальтбетон қоспасын дайындауға пайдалану жолдары зерттелді. Сондай-ақ битумның физика-механикалық сипаттамаларын жақсарту мақсатында істетілген мотор майының қалдығы пайдаланылды.

Эксперименттік бөлім

Бұл жұмыста зерттеу нысаны ретінде БНД 60/90 маркалы стандартты жол битумы, шағылтасты-минералды қоспалар, Kazakhstan Rubber Recycling LLP (Астана қ.) зауытынан алынған өлшемдері 0,6-1,0 мм болатын ескірген автокөлік дөңгелектерінен алынған резеңке үгінділері және мотор майының қалдығы пайдаланылды. 1-суретте резеңке үгінділерінің морфологиялық құрылымы көрсетілген. Суреттер әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университетінің Ұлттық нанотехнология лабораториясында Leica DM 6000 M оптикалық микроскобы көмегімен жарықты шағылыстыру арқылы түсірілген болатын.

Жұмыс барысында дайын жол битумын 160-170°С қыздырып, оған біртіндеп 15-25% дейінгі мөлшерде резеңке үгіндісі мен май қоспасы қосылды. Резеңке-май қоспасы 5:6, 1:1, 3:2 қатынасында

алдын-ала дайындалды. Қоспаның температурасын 5 минут тұрақты араластыру арқылы 165-180⁰С дейін жеткізген. Үлгі суығаннан кейін олардың физика-механикалық көрсеткіштері анықталды.



1-сурет. Бөлшектерінің өлшемі 0,6-1,0 мм болатын резеңке үгінділерінің суреті

Асфальтбетон қоспасы арнайы қондырғыда дайындалды. Анализ талаптары бойынша шағылтасты-минералды қоспаның массасы 7 кг болды. Оның құрамы масса пайызы бойынша: шағылтас -35 мас. %, електен өткізілген ұнтақ тас – 58 мас. %, минералды ұнтақ – 7 мас. %-ды құрайды. Осы қоспаға 500 г битум қосылып, резеңке-май қоспасы мақсатты мөлшер бойынша қосымша алынды.

Тәжірибе барысында шағылтасты-минералды қоспаның қажетті мөлшері қондырғыда әбден араластырылып, 180 ⁰С-ға дейін қыздырылды. Сосын оның үстіне 160-170 ⁰С температурада дайындалған резеңке-битумды композициялық материалды құйып, біртұтас қара түске жеткенше толық араластырылып асфальтбетон қоспасы дайындалды.

Нәтижелер мен оларды талдау

БНД 60/90 маркалы стандартты жол битумына өлшемі 0,6-1,0 мм болатын резеңке үгінділерін және пайдаланылған мотор майының қалдығын қосу арқылы дайындалған резеңке-битумды тұтқырғыштардан (РБТ) таңдап алынған үлгілердің физика-механикалық сипаттамалары 1-кестеде көрсетілген. Көрсеткіштер ТШ 5718-004-05204776-01 талаптарымен салыстырылды.

1-кесте. Резеңке-битумды тұтқырғыштардың физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	БНД 60/90	Резеңке-май қоспасы қосылған битум			Битум үшін норма		
		№1	№2	№3	РБТ 130/200	РБТ 90/130	РБТ 60/90
		Р:М=5:6 25 %	Р:М=1:1 15 %	Р:М=3:2 20 %			
25 °С-тағы иненің ену тереңдігі, 0,1мм	78	127	71	195	131-200	91-130	61-90
Жұмсару температурасы, °С	47	48	59	45	44-ден төмен емес	48-ден төмен емес	52-ден төмен емес
Созылғыштығы, см	96	17	13,5	18	18-ден аз емес	14-ден аз емес	12-ден аз емес

1-кестеде көрініп тұрғандай резеңке үгіндісі мен мотор майының қатынасы 1:1, битумның 15 мас.% болатын резеңке-май қоспасы қатысындағы үлгі РБТ 60/90 стандарт талаптарына сай келеді. Ал, резеңке-май қоспасы 3:2, битумның 20 мас.% болатын қоспа қатысындағы үлгі РБТ 130/200 маркасына жатады. Сондай-ақ Р:М=5:6 болғандағы 25 мас.% резеңке-май қоспасы қатысындағы өнім РБТ 90/130 стандарт талаптарына сай келеді.

Дайындалған асфальт-бетон қоспасының физика-механикалық сипаттамалары «Асфальтобетон-1» ЖШС сынақ зертханасында анықталды. Анализ төмендегідей шарт-жағдайда жүргізілді: температура - 22⁰С, дымқылдық - 69%, қысым – 93,3 кПа. Үлгілердің көрсеткіштері 2-кестеде берілген.

2-кесте. Асфальтбетон қоспаның физика-механикалық сипаттамалары

Көрсеткіштің атауы	РБТ қатысындағы асфальтобетон қоспалары			Стандарт талаптары
	№1	№2	№3	
Орташа тығыздығы, г/см ³	2,30	2,31	2,28	мөлшерленбейді
Суға қанығуы, %	1,3	2,4	3,0	тығыз түрлер үшін 1,5-тен 4,0-ке дейін
20 °С температурада суға қаныққанда сығымдалу кезіндегі беріктілік шегі, МПа	1,5	2,3	2,1	мөлшерленбейді
50 °С температурада сығымдалу кезіндегі беріктілік шегі, МПа	0,6	0,8	0,8	тығыз типтері үшін, МПа, кем емес: А – 1,5; Б – 1,8
0 °С температурада сығымдалу кезіндегі беріктілік шегі, МПа	3,6	6,8	6,7	асфальтбетонның А, Б типтері үшін МПа, 13,0-тен артық емес:
Суға тұрақтылығы	0,88	0,96	0,78	0,9-дан кем емес
Ұзақ уақыт суға қанықтырған кездегі суға тұрақтылығы	1,0	1,2	0,93	0,8-ден кем емес

Кестедегі мәліметтер бойынша барлық үлгілердің орташа тығыздығы негізінен бірдей. Бірақ, №2 және №3 үлгіге қарағанда №1 үлгінің суға қанығуы төмен болды. 50⁰С және 0⁰С температурада сығымдалу кезіндегі беріктілік шегінде №1 үлгінің мәні басқаларынан төмен. Барлық үлгілердің ұзақ уақыт суға қанықтырған кездегі суға тұрақтылығы стандарт талаптарына сай келгенімен, тек №2 үлгінің суға тұрақтылық көрсеткіші стандартқа келеді.

Қорытынды

Асфальтбетон қоспан дайындауға резеңке-битумды тұтқырғыштардың үш түрлі стандарт талаптарына сай келетін өнім таңдап алынды. Асфальтбетон қоспаның физика-механикалық сипаттамалары бойынша №2 үлгінің көрсеткіштері басқаларынан жақсы екені анықталды. Қорыта айтқанда бұл жұмыс сапалы жол жабындыларына қол жеткізіп қана қоймастан, сонымен қатар ескірген автокөлік дөңгелектері мен мотор майының қалдығын залалсыздандырып, экологиялық мәселелерді шешуге мүмкіндік береді.

Әдебиеттер

1. Методические рекомендации по строительству асфальтобетонных покрытий с применением дробленой резины. – Балашиха, 1985. -22с. ПредПринт.СоюздорНИИ.
2. Артемов В.М., Макаренкова Л.П., Купермидт М.Л. Изучение влияние природы резиновой крошки и температуры смешения на свойства резинобитумных композиций //Производство шин, резинотехнических изделий. -1983. №7. –С. 4-7.
3. D. G. Shunin, A. G. Filippova, N. A. Okhotina, A. G. Liakumovich, and Ya. D. Samuilov. Possibilities of Production and Use of Rubber-Bitumen Compounds. Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 75, No. 6, 2002, pp. 102031023.
4. Козбакарова С.М., Оңғарбаев Е.Қ., Тілеуберді Е. Ескірген автокөлік дөңгелектерінен алынған резеңке үгінділерін резеңкебитумды композиттер алуға пайдалану // Қазақстан Республикасы тәуелсіздігінің 20

жылдығына арналған жас ғалымдар мен студенттердің «Ғылым әлемі» халықаралық конференциясы. – Алматы, 2011 ж. 18-21 сәуір. 181-бет.

5. Austruy F., Tileuberdi Ye., Ongarbaev Ye., Mansurov Z. Use of rubber-oil mixture for production of rubber-bitumen compounds //Программа и научные материалы VI Международного симпозиума «Горение и плазмохимия», посвященного памяти академиков Н.Н.Семенова и Я.Б.Зельдовича. – 24-26 августа 2011 г. – С. 137-138.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Е. Тилеуберди, С. Козбакарова, Е.К. Онгарбаев, Б.К. Тулеутаев, З.А. Мансуров

В статье приведены экспериментальные данные по использованию резиновой крошки отработанных шин для приготовления резинобитумных вяжущих, композиционный материал использован для получения асфальтобетона.

USE OF RUBBER CRUMB FOR PREPARATION OF ASPHALT CONCRETE MIXTURES

Ye. Tileuberdi, S. Kozbakarova, Ye.K. Ongarbayev, B.K. Tuleutaev. Z.A. Mansurov

In this article use of rubber crumb from spent tire for preparation of rubber-bitumen compounds is investigated. Then the rubber-bitumen compositions are used in composition of asphalt concrete mixes .

УДК 621.762

ЭКОЛОГО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ СТЕКЛОБОЯ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Ж.Р. Торегожина, О.И. Пономаренко, Г.О. Турешева, А.Т. Омаров

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан,
ponomarenko_o@mail.ru**

Данная статья посвящена проблеме утилизации стеклобоя и выявлению экономической целесообразности использования стеклобоя как вторичного сырья. Эта проблема является достаточно актуальной, поскольку в Казахстане, и в частности в Алматы, до сих пор отсутствуют экологические программы экологически безопасного хранения и переработки бытовых отходов.

На обсуждение вынесены задачи, которые необходимо решить для внедрения новых экологически ориентированных технологий на примере г. Алматы.

Как известно, стеклобой является одним из наиболее крупных составляющих твердых бытовых отходов. Учитывая весомую долю стеклобоя в общем объеме твердых бытовых отходов (ТБО) - по некоторым оценкам, она достигает 20%, возникает необходимость разработки технологий по использованию стекольных отходов.

Стеклобой практически не разрушается в естественных условиях. Причем, в отличие от других компонентов твердых бытовых отходов, сроки его воздействия на окружающую среду практически не ограничены. В связи с выщелачиванием из стеклобоя ряда вредных веществ он негативно воздействует на окружающую среду и оказывает высокое травматологическое действие на живые организмы.

Проблема переработки стеклобоя в настоящее время стала одной из наиболее острых по следующим причинам:

во-первых, на производство стеклянной продукции требуются огромные энергозатраты;
во-вторых, стеклобой является одним из наиболее сложно утилизируемых отходов (наряду со сталью он может разрушаться десятки лет) и наносит значительный экологический ущерб.

Бытовые отходы европейских городов утилизируются в качестве вторичного сырья и продвигаются на рынок готовой продукции /1-2/. Вторичное сырье, полученное из бытовых отходов, представляют собой экологически чистые продукты и пользуются достаточно большим спросом

Однако, в таком густонаселенном городе Казахстана, как Алматы, до сих пор отсутствуют экологические программы экологически безопасного хранения и переработки бытовых отходов. Работы /3-4/, посвящены проблеме утилизации стеклобоя и выявлению экономической целесообразности

использования стеклобоя как вторичного сырья, с целью создания рынка товаров и услуг, что является для г. Алматы весьма актуальным.

Между тем, опыт других стран показывает, что применение стеклобоя оказалось эффективным при замене им традиционных сырьевых материалов при изготовлении изделий из керамики, бетона, пеностекла, а также в производстве асфальта, пластмасс. В настоящее время разработаны технология и оборудование для получения микроизделий (микрочастицы, микросферы, бисерные шарики), декоративно-облицовочных материалов (фасадные, интерьерные и тротуарные плитки), покрывных высоконаполненных композиций (стеклочерепица, лакокрасочные материалы, антикоррозионные мастики) и цементных растворов на основе стеклобоя. В частности, предложен антикоррозионный состав, в котором в качестве наполнителя битумной основы используются микроизделия из стеклобоя, предназначенный для обработки и восстановления покрытий днища и колесных арок кузова легковых автомобилей, а также для защиты химического и нефтегазового оборудования. За счет стеклянных наполнителей увеличивается гидрофобность и адгезионная способность, возрастает ударная прочность и термостойкость покрытия, повышается проникающая способность наносимого состава.

Приоритетным направлением применения стеклобоя (ввиду содержания в нем кремнезема, щелочных оксидов, Al_2O_3 и CaO) является получение вяжущих автоклавного и безавтоклавного твердения. Уже удалось получить несколько новых строительных материалов на основе этого вяжущего с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: мелкозернистый бетон (доля стеклобоя в составе материала достигает 95%) - изготавливается посредством минерализации пены порошком стеклобоя; шлакостекольное вяжущее вещество безавтоклавного твердения.

Наиболее перспективным направлением в данной области является производство пеностекла — высокопористого неорганического теплоизоляционного материала, получаемого спеканием тонкоизмельченного стекла и газообразователя. Сырьем для его производства может служить как стеклобой, так и стекломасса, сваренная из кварцевого песка, известняка, соды и сульфата натрия. При этом использование стеклобоя, из-за его низкой стоимости на казахстанском рынке, ведет к значительному удешевлению производства. Благодаря тому, что пеностекло практически на 100% состоит из стекла, оно имеет широкий температурный диапазон применения, является негорючим, стойким к агрессивным средам и не дает усадки. Поэтому и область его применения достаточно широка: от промышленного и гражданского строительства до атомной промышленности.

Таким образом, очевидно, что плюсов у материалов, изготовленных на основе стеклоотходов, много, проведенные испытания также показали, что материалы на основе стеклобоя не уступают, а в ряде случаев и превосходят, по технологическим и функциональным свойствам аналогичные традиционные материалы. Кроме того, рентабельность производства данных материалов весьма высока. Возникает вопрос: почему так мало производств, применяющих данные технологии? Ответ очевиден - для организации производства материалов на основе стеклобоя необходимы существенные капиталовложения в специализированное оборудование. К тому же, имеются проблемы с сырьем — несмотря на большие запасы и низкую стоимость стеклобоя в Казахстане, предприятий занимающихся его сбором и реализацией - единицы, соответственно, могут потребоваться дополнительные затраты на организацию собственного сбора стеклоотходов.

Как указывают авторы работы / 3-4 /, при реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать принципы ценообразования на стеклобой как на вторичный материал, требующий утилизации;
- выявить затраты на сбор, транспортировку и сортировку стеклобоя;
- установить цены (за тонну) и количество товарного и строительного стеклобоя;
- выявить поставщиков листового стеклобоя и заключить договора на вывоз стеклобоя;
- исследовать физико-химические свойства стеклобоя в качестве сырья для вяжущих при получении бетона и сухих строительных смесей;
- разработать принципиальную технологическую схему получения бетона и сухих строительных смесей, на основе силикатных аморфных вяжущих (стеклобоя) в качестве наполнителя.

Цена на стеклобой, как сырьевой материал, на вторичном рынке складывается из нескольких составляющих. В нее входят затраты на сбор, транспортировку и сортировку материала. Поэтому на формирование себестоимости вторичного стеклобоя как товара оказывает существенное влияние множество вторичных факторов, включая мощность источника, принципы сбора вторичного сырья (раздельное или совместное), наличие собственно источника первичного стеклобоя (стекольного

завода), уровень экологической культуры населения и т.д. Исходя из этого, цена тонны вторичного стеклобоя в различных странах и даже в регионах одной страны может значительно различаться.

На окончательное формирование цены вторичного стеклобоя влияет также качество сортировки и дисперсность материала. Так, практически повсеместно, сложившиеся цены предполагают только рынок сортированного стеклобоя, но несортированный материал, преимущественно мелких фракций, особенно трудно поддающихся сортировке, получается как побочный продукт, не имеет спроса, что предполагает его относительно невысокую цену.

В условиях г. Алматы, существующий на сегодняшний день, отсутствие каких-то ни было данных о ценообразовании на стеклобой, т.е. отсутствие данных о количестве (сколько тонн в день, год), качестве (бытовое стекло или листовое) такого товара как стеклобой является, на наш взгляд, большим упущением.

Порочный круг, создавшийся в этой ситуации, замыкается тем, что хотя известны эффективные методы применения стеклобоя, конкретным предприятием весьма невыгодно проводить работы по внедрению новых технологий по переработке стеклобоя, так как экологически ориентированные технологии требуют дополнительных капиталовложений.

Это предполагает создание такого экономического механизма по переработке стеклобоя, когда стимулирование внедрения новых экологически ориентированных технологий, способствующих изменению сложившихся ситуаций, должно проводится экономическими методами. Возможно, передача части или всего комплекса работ по переработке стеклобоя в товарные продукты в руки частных предпринимателей (например, заводу «SAF»).

Делая вывод, следует отметить, что на данном этапе по проблеме вторичной переработки стеклобоя необходимо:

- привлечь внимание экологических служб г. Алматы к переработке стеклобоя;
- выработать принципы ценообразования за 1 тонну стеклобоя;
- провести опытно-лабораторные испытания технологии использования отходов листового стекла в качестве вяжущего наполнителя бетона.

Литература

1. Мкртчян Г.М., Пляскина Н.И. Экологические и правовые вопросы регулирования охраны окружающей среды: Учебное пособие. - Новосибирск, 2000. – 153 с.
2. Чеснокова Р.В. Управление и обращение с ТБО в Канаде // Экология и промышленность России. - 2000. - С. 57-62.
3. Айбасова А.Д., Саменов Ш.С., Баимбетова Б.Ф., Омаров А.Т. Нетрадиционное техногенное вторичное сырье – стеклобой как восполнимый сырьевой ресурс // Вестник КазНУ. - Серия химическая. – 2008. - № 4(52). С. 151-153.
4. Танашева М.Р., и др. Свидетельство о гос. регистрации объекта интеллектуальной собственности № 613 от 19 августа 2009 на тему «Утилизация стеклобоя в производство строительных материалов».

ЕКІНШІЛІК ШИКІЗАТ РЕТІНДЕ СЫНҒАН ӘЙНЕКТІ УТИЛИЗАЦИЯЛАУДЫҢ ЭКОЛОГИЯ-ХИМИЯЛЫҚ МӘСЕЛЕЛЕРІ

Ж.Р. Торегожина, О.И. Пономаренко, Г.О. Турешева, А.Т. Омаров

Мақала сынған әйнектерді утилизациялау және оларды екіншілік шикізат ретінде қолданудың экономикалық тиімділігін анықтауға арналған. Бұл мәселені шешудің маңызы зор, себебі осы күнге дейін Қазақстанда, оның ішінде Алматыда тұрмыстық қалдықтарды қайта өңдеу мен оны экологиялық қауіпсіз сақтаудың экологиялық бағдарламалары жасалмаған.

Алматы қаласы бойынша жаңа экологиялық бағытталған технологияларды енгізуге қажетті алға қойылатын міндеттер талқылауға ұсынылған.

EKOLOGO-CHEMICAL THE PROBLEM OF UTILIZATION OF CULLET AS SECONDARY RAW MATERIALS

Zh.R. Toregozhina, O.I. Ponomarenko, G.O. Turesheva, A.T. Omarov

Given article is dedicated to problem to salvaging glass departure and discovery to economic practicability of the use glass departure as secondary cheese. This problem is it is enough actual since in Kazakhstan, and in particular in Almaty, hitherto are absent the ecological programs of ecological hold-harmless and conversions home departure.

On discussion are stood tasks, which necessary to solve for introducing new ecological oriented technology on example Almaty.

УДК 627.8:550.835:551.482(575.2)

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПОВ УРАНА В ВОДАХ ТОКТОГУЛЬСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Т.В. Тузова

Институт водных проблем и гидроэнергетики НАН КР, e-mail: tv_tuzova@mail.ru

На основе результатов изучения содержания урана и соотношения его четных изотопов рассчитаны пропорции смешения вод различного генезиса, ответственные за питание рек Токтогульского водохранилища. Установлено постоянство соотношения изотопов урана в водах самого водохранилища, которое может быть использовано в качестве естественного индикатора при оценке загрязнения вод бассейна р.Нарын нижележащими урановыми хвостохранилищами.

Воды бассейна р. Нарын на содержание и изотопный состав урана изучались ранее сотрудниками Радиометрической лаборатории Института физики НАН КР [1, 2] в связи с возможностью их загрязнения хвостохранилищами отработанных урановых месторождений [3, 4]. В отличие от авторов [3, 4], считающих, что бассейн р. Нарын радиологически крайне неблагоприятен, авторы [1, 2] приводят убедительные доказательства отсутствия радиологического заражения вод р. Нарын до и после Токтогульского водохранилища (далее вдхр) в настоящее время.

Систематическое изучение поверхностных и подземных вод бассейна Токтогульского вдхр изотопными методами никем не проводилось. Имеются довольно противоречивые данные авторов [1,2] об эпизодическом опробовании в 2003-2006 гг. вод бассейна р. Нарын выше и ниже водохранилища на изотопный состав ($\gamma = {}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$) и общее содержание урана (С, 10^{-6} г/л), которые приведены в табл.1.

Таблица 1

Изотопный состав урана в поверхностных водах бассейна р. Нарын по данным [1, 2].

Название рек	Зима 2003 г.		Весна 2004 г.		Осень 2004 г.		Осень 2006 г.	
	γ	С	γ	С	γ	С	γ	С
Кичи-Нарын	1,52±0,05	1,2	1,53±0,03	3,9	1,46±0,01	7,9		
Чон-Нарын	1,53±0,05	0,9	1,47±0,02	3,3	1,47±0,01	6,0		
Нарын перед г. Нарын	1,86±0,05	0,5	1,56±0,03	2,8	1,50±0,02	6,2	1,49±0,02	4,8
Атбаши	1,69±0,05	0,8	1,53±0,02	2,6	1,49±0,03	3,3		
Нарын после р. Атбаши	1,61±0,05	0,8	1,65±0,02	3,3	1,57±0,04	5,1		
Чичкан	1,27±0,03	1,3	1,28±0,02	4,0				
Нарын перед Токтогульским вдхр	1,70±0,02	1,9	1,62±0,02	5,7				
Токтогульское вдхр.	1,86±0,02	1,0	1,59±0,02	3,8			1,76±0,02	9,4
Нарын после вдхр	1,77 ±0,02	1,0	1,56±0,02	3,5				

Эти данные нуждаются в подтверждении, что и являлось одной из задач данной работы. В 2007-2008 гг. в рамках проекта МНТЦ КР-1430 [5, 6], были отобраны пробы вод на изотопный состав и содержание урана из Токтогульского вдхр и 17 источников бассейна, включая 10 рек, 5 родников и 2 скважины. Из этих проб в полевых условиях уран концентрировался на активированном угле из объемов 10-20 л воды с добавлением трассера ${}^{232}\text{U}$, а в лабораторных условиях сотрудниками Радиометрической лаборатории Института физики НАН КР проводилась его радиохимическая очистка, электроосаждение на металлические диски и определение содержания урана С (мкг/л) и соотношения изотопов $\gamma = {}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ в единицах активности по методикам, описанным ранее [5-8] (табл. 2-5).

Среди опробованных источников подземных вод Токтогульского бассейна по неравновесному урану можно выделить три генетических типа вод:

I – метеорные воды атмосферных осадков, циркулирующие в породах, обогащенных ураном. Эти воды отличаются максимальным общим содержанием урана (10^{-5} г/л) и почти равновесным соотношением его четных изотопов $\gamma = 1,05 - 1,10$. Они представлены в табл.2 пробами 98, 99, 105.

II – метеорные воды четвертичных отложений зоны активного водообмена со средними значениями изотопных сдвигов $\gamma = 1,3 - 1,5$ при содержании урана $(1 - 3) \times 10^{-6}$ г/л. К этой группе относятся пробы 100, 1608.

III – воды глубокой циркуляции в породах гидрогеологических массивов с максимальными изотопными сдвигами $\gamma = 2,0 - 2,5$ и различным содержанием урана $C = 10^{-6} - 10^{-5}$ г/л – пробы 1508, 1307

Таблица 2

Изотопный состав и содержание урана в подземных водах Токтогульского бассейна

Шифр проб	Координаты	Местонахождение	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$C_{\text{U}}, 10^{-6}$ г/л	Доля генетических составляющих стока, %		
					I	II	III
98	41°41,46 72°56,49	Родник южнее вдхр западнее трассы Ош-Бишкек	1,10±0,01	16,0±0,8	90±10	<5	<5
99	41°42,47 72°55,50	Родник южнее пробы 98	1,00±0,01	18,8±0,9	90±10	<5	<5
100	41°43,81 72°50,73	Родник севернее пробы 98	1,34±0,03	3,0±0,1	9±5	88±10	<4
101	41°44,28 72°55,95	Родник северо-восточнее пробы 98	1,29±0,01	34±2	90±10	<5	<5
104	41°46,97' 73°16,47'	Село Кара-Джыгач, самоток родников в резервуар	2,43±0,02	6,0±0,3			100
1307	41°47'33'' 73°16'56''	Село Кара-Джыгач, каптированные родники	2,55±0,03	5,2±0,3			100
105	41°51,58' 72°58,93'	Родник в селе Каратектер, разгрузка вод на контакте Q1 и N	1,10±0,01	24±1	100		
106-	41°53'71'' 72°54'36	Родник Балачичкан, село Жаныжол	1.36±0,04	1,8±0,1	<7	<90	<3
107-	41°53,50' 72°38,95'	Скважина в селе Чон-Арык	1,48±0,02	3,6±0,2	<3	78±8	22±5
1407	41°53'30'' 72°38'56''	Скважина в селе Чон-Арык	2,13±0,02	3,4±0,2	<2	55±8	43±5
1007		Скважина в селе Кетерме	1,57±0,01	13,9±0,7			
1508	41°51'12'' 73°04'52''	Скважина в селе Кетерме у школы	2,26±0,03	15,2±0,8			100
1608	41°50'05'' 73°08'57''	Родник южнее с.Торкент	1,50±0,01	1,10±0,05		100	

В табл.2 приведены результаты оценки по соотношению изотопов урана [8] доли вод этих трех типов в питании остальных опробованных подземных источников Токтогульского бассейна, а в табл.3 – в питании рек, впадающих в Токтогульское вдхр.

Как видно из табл.3, питание рек Токтогульского бассейна осуществляется в основном (до 70-90% при погрешностях не более 10%.) за счет метеорных вод, погружающихся в четвертичные отложения зоны активного водообмена данного региона. Исключение составляют лишь воды р. Сарагата (юго-восточная часть бассейна), источником которых до 70% служат воды гидрогеологического массива и около 30% – атмосферные осадки, циркулирующие в обогащенных ураном породах.

Таблица 3

Изотопный состав и содержание урана в поверхностных водах Токтогульского бассейна

Название рек	Координаты	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\text{C}_\text{U} \cdot 10^{-6}$ г/л	Доля генетических составляющих стока, %		
				I	II	III
Чичкан перед впадением Бала-Чичкан	41°56,31' 72°52,93'	1,28±0,02	4,0±0,2	11±5	85±10	<5
Чичкан после впадения Бала-Чичкан	41°53'04,8 72°54'07,1	1,46±0,01	3,7±0,2	9±5	80±10	13±5
Бала-Чичкан	41°53,71 72°54,36	1,36±0,04	1,8±0,1	<5	96±6	<1
Торкент	41° 50, 32' 73° 09,60'	1,45±0,02	4,6±0,2	12±5	73±10	17±5
Узун-Ахмат	41° 52,70' 72°40,52'	1,44±0,03	1,9±0,4	<5	99±6	<1
Кара-Суу	41°37,83'' 72°39,30'	1,36±0,02	2,1±0,7	<9	92±10	<1
Саргата	41° 45, 90' 72° 12,49'	1,74±0,02	9,4±0,5	27±5	<3	70 ±10

В табл. 4 сведены результаты определений изотопного состава и содержания урана в водах Токтогульского водохранилища при опробовании вод в разные сезоны – октябрь 2007 г. и апрель 2008 г. Как видно из табл.4, за пределы трехкратной ошибки отдельных измерений γ выходит лишь одна проба $\gamma=1,60$ при среднем значении $1,51\pm0,02$. Постоянство величин γ в разные сезоны года говорит не только о хорошей перемешиваемости вод по всей акватории и глубине водохранилища, но и о том, что его питание происходит за счет одного источника, которым являются поверхностные воды р. Нарын (табл. 5). Доля остальных источников не превышает 10 % при такой же погрешности уран-изотопных расчетов.

Таблица 4.

Изотопный состав и содержание урана в водах акватории Токтогульского водохранилища

Шифр проб	Глубина отбора проб, м	Координаты		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\text{C}_\text{U} \cdot 10^{-6}$ г/л
T-01-2007	70	41°48'31.4''	72°52'16.0''	1,49±0,02	1,8±0,1
T-02-2007	С поверхности	41°48'35.9''	72°52'56.1''	1,51±0,02	1,8±0,1
T-03-2007	То же	41°48'35.9''	72°52'56.1''	1,55±0,02	1,8±0,1
6Т	То же			1,52±0,08	
T-04-2007	То же	41°46'44.8''	72°55'55.7''	1,45±0,02	1,9±0,1
	То же	41°47'44.8''	73°09'40.7''	1,53±0,02	3,4 ±0,2
	То же	41°44'54.8''	72°54'59.1''	1,60±0,02	3,8 ±0,2
102	Токтогульская ГЭС, верхний бьеф	41°39,45'	72°38,09'	1,47±0,02	2,0±0,1
103	Токтогульская ГЭС, нижний бьеф	41°39,45'	72°38,09'	1,52±0,02	2,0±0,1
T-16	12	41°49'36.3''	72°52'59.1''	1,48±0,01	1,0±0,1
T-17	0	41°50'10.2''	72°51'54.2''	1,50±0,02	1,8±0,1
T-22(0)	0	41°47'50.1''	72°50'21.5''	1,48±0,01	1,05±0,05
T-22	71	41°47'50.1''	72°50'21.5''	1,52±0,03	1,03±0,05
T-25	67	41°46'45.2''	72°47'33.2''	1,55±0,02	0,91±0,04
T-28	17	41°49'09.5''	72°50'21.5''	1,48±0,02	0,73±0,04
			Среднее	1,51±0,02	0.7 – 4.0

Для определения источников питания самой р. Нарын необходима постановка специальных исследований с опробованием на изотопный состав вод притоков в верхней части бассейна р. Нарын.

Таблица 5.

Изотопный состав урана в водах р. Нарын.

Время отбора	Местонахождение точки отбора	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$\text{C}_{\text{U}} \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$
11.2007	р. Нарын перед Токтогульским водохранилищем, гидропост Уч-Терек	1,62±0,02	5,7±0,3
04.2008	р. Нарын ниже Токтогульского водохранилища	1,60±0,08	
	Тоже	1,57±0,07	
	Среднее	1,60±0,02	

Таким образом, на основе результатов уран-изотопных исследований показано, что воды рек Токтогульского бассейна формируются в основном за счет метеорных вод, погруженных в четвертичные отложения зоны активного водообмена.

Воды Токтогульского вдхр, питаемого в основном рекой Нарын, отличаются постоянством изотопного соотношения четных изотопов урана, которое может быть использовано в качестве оценки загрязнения бассейна р.Нарын-Сыр-Дарья водами нижележащих хвостохранилищ.

Литература

1. Орозобаков Т.О, Васильев И.А, Алехина В.М, Маматибраимов С. Радиационная опасность Майлуу-Суу. Миф или реальность?// Изв. НАН КР, 2007а, №2, с.62-68; 2006, №2, с. 108-118.
2. Орозобаков Т.О, Васильев И.А, Алехина В.М. Об использовании формул изотопного разбавления для определения расходов поверхностных водотоков// Изв. НАН КР, 2007, №3, с.27-29.
3. Айтматов И.Т., Торгоев И.А., Алешин Ю.Г. Геоэкологические последствия добычи и переработки урановых руд на юге Кыргызстана //Эхо науки, 1988, №4, с.21-29.
4. Нарметов Э.Н., Гольдштейн Р.И. Проблемы экологической напряженности в Ферганской долине // Международный фонд экологии и здоровья «Экосон»// Международный семинар ОБСЕ «Содействие устойчивому развитию окружающей среды в бассейне Аральского моря». - Ташкент,1996, с.23-28.
5. Маматканов Д., Тузова Т.В. Изотопы урана в водах Токтогульского водохранилища.// Изучение факторов формирования и оценка влияния водохранилищ Нижне- Нарын- ского каскада ГЭС на качество водных ресурсов бассейна реки Нарын изотопными методами, Бишкек, еждународный научно-технический центр, НАН КР, ИВПиГЭ, часть1, с.104-109, часть 2, с.101-107.
6. АлехинаВ.М., Васильев И.А. Изотопный состав урана и физико-химические параметры природных вод в районе Токтогульского водохранилища.// Там же, часть1, с.87-103, часть2, с. 85-100.
- 7.Чалов П.И. Неравновесный уран как индикатор процессов в гидросфере. – Водные ресурсы. 1982, №5, с.24-38.
- 8.Tuzova T.V. Investigations of Waters of the Issyk-Kyl Basin with the Use of Uranium Isotopic Method. // Study of the Issyk-Kyl Lake Hydrodynamics with the Use of Isotopic Methods. PartII. Institute of water problems and hydropower, NAS KR:ISTC.- Bishkek: Ilim,2006. p. 102-108.

ТОКТОГУЛЬ СУ ҚОЙМАСЫ СУЫНДАҒЫ УРАН ИЗОТОПТАРЫНЫҢ ГЕОХИМИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Т.В. Тузова

Уран құрамын және оның жұпты изотоптарының қатынасы негізіндегі нәтижелерді зерттей келіп Токтогуль су қоймасының өзен қуаттылығына жауапты, әр түрлі генезисті су пропорциясын араластыру есептелген.

URANIUM-ISOTOPS ON WATERS OF THE TOKTOGULSKY RESERVOIR

T.V. Tuzova

Proportions of water mix of different genesis influencing feeding of rivers of the Toktogulsky reservoir were calculated basing on the results of study of uranium content and ratio of its even isotopes. Constancy of ratio of uranium isotopes in the waters of the Toktogulsky reservoir was shown, which can be used as a natural indicator during assessment of pollution of waters of the Naryn River basin by lower uranium tailing dumps

УДК 541.183.12:66

ГУМИНОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ОЧИСТКЕ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ

З.Г. Аккулова, А.К. Амирханова, А.Х. Жакина, А.Ж. Ахметова

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК,
г. Караганда, Казахстан, akkul@inbox.ru

Проведена оценка и показана эффективность применения новых сорбентов на основе полимерных комплексов гуминовых соединений с природными и синтетическими полимерами для снижения минерализации шахтных вод Карагандинского угольного бассейна в модельных условиях.

Угольная промышленность Республики Казахстан характеризуется большим объемом сбрасываемых шахтных вод /1, 2/. Шахтные воды формируются в результате вскрытия водоносных горизонтов подземными горными выработками в процессе ведения очистных и подготовительных работ и проникновения поверхностных вод в выработанное пространство. Они содержат минеральные, органические и бактериальные загрязнения. Некоторые шахты Карагандинского региона характеризуются повышенным солесодержанием. Такие воды нельзя использовать для питья и технических целей. Реагентные и безреагентные методы очистки шахтных вод предусматривают только удаление из них взвешенных веществ, частично органических загрязнений и обеззараживание. Общее же содержание растворенных минеральных веществ при очистке шахтных вод практически не изменяется, что приводит к нарастанию солевого загрязнения воды в водоемах. Сбросы шахтных вод без соответствующей очистки приводят к существенному экологическому ущербу, связанному с деградацией качества водных источников и засолением почв. Проблема очистки и сокращения сбросов минерализованных шахтных вод является серьезной проблемой региона. Вопросы создания новых эффективных и доступных ионитных реагентов для очистки шахтных вод на базе местных сырьевых ресурсов продолжают оставаться для угольной промышленности Центрально-Казахстанского региона актуальными.

Очищенные шахтные воды необходимы в процессе угледобычи для пылеподавления, и дегазации, для предупреждения и локализации взрыва угольной и породной пыли, орошения забоя при работе очистных и подготовительных комбайнов, при бурении дегазационных скважин и т.д. Значительный объем шахтной воды необходим поверхностным комплексам шахт и обогащательным фабрикам /3-4/.

Шахтные воды Карагандинского бассейна относятся к щелочным соленым водам с минерализацией в пределах 3-5 г/л. Основную минеральную часть воды составляют катионы Na^+ и K^+ , (до 1400 мг/л), анионы Cl^- , SO_4^{2-} и HCO_3^- (до 3000 мг/л).

Ранее нами для деминерализации шахтных вод региона были предложены функциональные производные гуминовых кислот, полученные путем химической модификации окисленных углей и гуминовых кислот /5/. Дополнительные ионогенные группы в их составе позволили повысить деминерализующую способность гуминовых кислот и угля в 1,6-2,3 раза. Однако при длительном выдерживании в слабощелочных средах производные гуминовых кислот (кроме гуминоминеральных и гуминополимерных образцов) были подвержены частичному гидролизу и продукты их распада загрязняли воду. Синтетические иониты в сравнении с модифицированными образцами более прочны и имели на несколько процентов выше сорбционные показатели, однако их высокая стоимость и дефицитность сдерживает их применение для очистки питьевой, шахтных и сточных вод в регионе.

В настоящей работе приведены результаты испытаний ряда новых полимерных сорбентов, представляющих поликомплессы гуминовых кислот (ГК) или аминокуминовых кислот (АГК) с природными и синтетическими полимерами. Для их получения использован экономичный и технологичный метод совмещения водных растворов солей гуминовых кислот и их производных с растворами природных и синтетических полимеров. Показано, что при совмещении растворов вступают различные силы межмакромолекулярного взаимодействия и реализуются самоорганизующие возможности гумата и смешиваемого с ним природного или синтетического полимера /6-7/. Этот метод, получивший широкое применение для создания новых полимерных композиций с улучшенными свойствами на основе синтетических полимеров, был впервые использован нами для гуминовых кислот – природных полимеров, относящихся к самоорганизующимся анионным полифункциональным

полиэлектролитам, способных участвовать в донорно-акцепторных, кулоновских и гидрофобных взаимодействиях. В полученных полимерных комплексах гуматы и их производные закреплены в массе полимеров межмолекулярными связями, в результате чего композиции приобретают нерастворимость в воде, прочность, гидролитическую устойчивость в воде и щелочных растворах. Согласно данным проведенного эксперимента активность сорбционных кислотных центров в поликомплексах при этом сохраняется, а в некоторых случаях даже возрастает (синергетический эффект). В качестве основных желирующих полимеров для поликомплексов выбраны водорастворимые и промышленно доступные природные полимеры: крахмал (КЛ), желатин (ЖЛ) и синтетические полимеры: поливиниловый спирт (ПВС), мочевино-(МФС) и фенолоформальдегидные смолы (ФФС)). Модифицирующим и действующим компонентом деминерализующих сорбентов выступают гуминовые или аминокуминовые кислоты. Полимерные комплексы на основе гуминовых кислот проявляют катионнообменные свойства, на основе аминокуминовых кислот – полиамфолитные. Комплексы испытаны в виде высушенных нерастворимых в воде порошков в водородной форме.

Для испытаний новых гуминовых реагентов в процессе обессоливания выбран модельный водный раствор смеси хлористого калия и бикарбоната натрия с минерализацией 3,5 г/л, имитирующий шахтные воды, содержащий катионы калия и натрия, анионы хлора и бикарбоната. Соотношение катионов и анионов в воде составляет 2:3. Щелочность солевого раствора равна pH 8,8-8,9 и обусловлена гидролизом аниона бикарбоната натрия до гидроксильных ионов: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$.

Деминерализация модельного раствора поликомплексами разного состава проведена в статических условиях при 25°C и жидкостном модуле T : Ж (гуминовый комплекс : исходная вода) 0,07-1,0:100. Полученные результаты сравнены с показателями исходных гуминовых соединений. Деминерализация солевого раствора под действием гуминовых поликомплексов определена по изменению удельной электропроводности растворов на электронном кондуктометре. Величина удельной электропроводности является приблизительным показателем суммарной концентрации электролитов. Проведен расчет суммарного содержания катионов и анионов в модельном растворе для оценки обессоливающей способности поликомплексов по катионам. Результаты некоторых исследований приведены в таблице и для наглядности на диаграмме.

Таблица – Деминерализация шахтных вод поликомплексов гуминовых кислот с природными и синтетическими полимерами в модельных условиях

Основной полимер	Полимер-ГК, мас.ч.	Т:Ж по ГК	УЭП, мСм/см		Степень деминерализации, %			
			1 сут	3 сут	1 сут	3 сут	1 сут	3 сут
Исходная вода			4,74	4,74	Общая		По катионам	
	ГК	1,0 : 100	3,97	3,85	16,2	18,8	40,7	46,6
		0,2 : 100	4,09	3,98	13,7	16,0	34,3	40,1
Крахмал	КР : ГК, 1:1 10:1	1,0 : 100	3,29	2,84	30,6	40,3	76,5	100,0
		0,2 : 100	3,72	3,35	21,5	29,3	53,8	73,3
Желатин	ЖЛ : ГК, 1:1 3:1 5:1	0,2 : 100	3,79	3,54	20,0	25,3	50,3	63,3
		0,11 : 100	3,76	3,63	20,7	23,4	51,9	58,5
		0,07 : 100	3,72	3,51	21,5	25,9	53,8	64,9
Поливинил. спирт	ПВС : ГК 3:2 10:1	0,4 : 100	3,63	3,54	23,4	25,3	58,5	63,3
		0,1:100	3,72	3,72	21,5	21,5	53,8	53,8
	АГК	1,0 : 100	3,64	3,40	23,2	28,3	58,0	70,5
МФС	МФС:АГК, 1:1	0,5 : 100	3,42	3,11	27,8	34,4	69,6	86,0
ФФС	ФФС:АГК, 1:1	0,5 :100	3,75	3,39	20,9	28,5	52,2	76,3

Как видно из таблицы, общая степень деминерализации модельного раствора колеблется в пределах 20-40%, по катионам - 54-100% и зависит от состава поликомплекса, природы основного желирующего полимера, дозы и природы гуминового соединения, времени контакта сорбента с раствором. Электропроводность модельного раствора при этом снижалась в 1,2–1,7 раза, что соответствовало снижению катионной минерализации от 3,5 г/л до 2,9-2,0 г/л. Следует отметить эффективность катионитной обработки при небольших загрузках сорбентов в очищаемом растворе (от 0,1 до 0,5 г на 100 мл). При использовании полиамфолитных поликомплексов (МФС-АГК и ФФС-АГК), способных выполнять функции катионита и анионита, достаточно увеличить их загрузку до 1,0–1,5 г в 100 мл модельного раствора.

Поликомплексы обессоливают воду в 1,1-2,1 раза эффективнее, чем гуминовые или аминокуминовые кислоты. По деминерализующей способности новые сорбенты можно расположить в порядке возрастания в ряду гуминовых кислот и аминокуминовых кислот следующим образом:



На диаграмме зависимости степени очистки от природы сорбента наглядно показано более высокое обессоливающее действие поликомплексов гуминовых кислот с полимерами по катионам в сравнении с гуминовой и аминокуминовой кислотами.

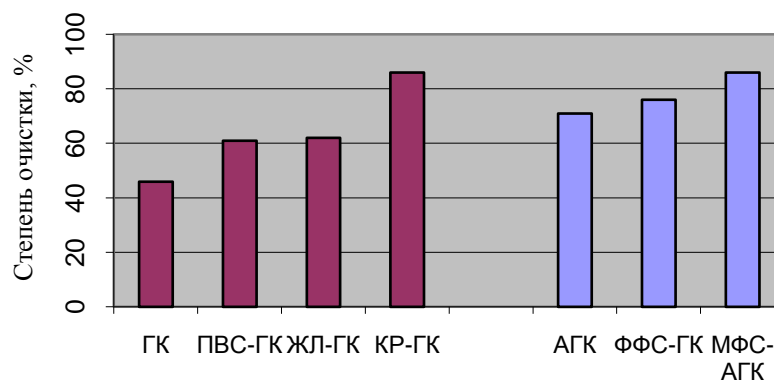


Рисунок – Деминерализация шахтных вод поликомплексами гуминовых кислот с природными и синтетическими полимерами

Исследованиями отмечено, что промышленные катиониты (КУ-1, КУ-2) в выбранных условиях снижают содержание солей на 84-87% по катионам. Полимерные комплексы гуминовых кислот сопоставимы с синтетическими ионитами, выгодно отличаясь от них доступностью, дешевизной и несложной технологией получения. Полученные предварительные данные показывают перспективность изучения и применения гуматных полимерных комплексов как реагентов для деминерализации воды.

Литература

- 1 Арсенов Г.П. Ресурсосбережения и экология на предприятиях угольного департамента ОАО "Испат Кармет" // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Состояние и перспективные направления развития углехимии». - Караганда, 2004. - С. 60-64.
- 2 Арсенов Г.П. Шахтные воды – проблемы и решения // Материалы межд. науч.-практ. конф. «Физико-химические процессы в газовых и жидких средах». – Караганда, 2005. - С.59-61.
- 3 Омельченко Н.П. Очистка шахтных вод. - М.: Недра, 1999. - 200 с.
- 4 Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. - М.: Химия, 1980.- 256 с.
- 5 Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Новые гуминовые сорбенты для очистки минерализованных вод угольных шахт // Химический журнал Казахстана. - 2010. - №3. - С. 126-132.
- 6 Амирханова А.К., Аккулова З.Г., Валитов Д.А. Крахмал-гуматные полимерные комплексы // Известия НТО «Кахак». - 2010. - № 3 (28). – С.15-19.
- 7 Аккулова З.Г., Бектемисова А.У., Жакина А.Х., Амирханова А.К., Жолболсынова А.С. Полимерные комплексы желатина с гуматами // Сборник статей XI Междунар. научн. - практ. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» - Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. - Т.3. – С. 126-128.

МИНЕРАЛДАНҒАН СУДЫ ГУМИН ПОЛИМЕР КОМПЛЕКСТЕРМЕН ТАЗАРТУ

З.Г. Аккулова, А.К. Әмірханова, А.Х. Жакина, А.Ж. Ахметова

Гумин қышқылдарының табиғи және синтетикалық полимерлер комплекстері негізінде алынған жаңа сорбенттердің Қарағанды көмір бассейніндегі суларды моделді жағдайда минералсыздандыруға баға беріліп және оның тиімділігі көрсетілді.

THE HUMIC POLYMER COMPLEXES FOR CLEANING OF MINERALIZED WATER

Z.G. Akkulova, A.K. Amirchanova, A. Ch. Zhakina, A.Zh. Achmetova

The Estimation and shown to be effective of new sorbents based on polymer complexes of humic acids with natural and synthetic polymers to reduce the mineralization of mine water of the Karaganda coal basin in the of model conditions

УДК 543:541.138.3

ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОСодержащих ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Ш.К. Амерханова¹, Р.М. Шляпов¹, А.С. Уали¹, Л.Н. Сиромаха²

¹ Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, amerkhanova_sh@mail.ru

² Павлодарский государственный педагогический институт, Павлодар, Казахстан, siromakha_ln@mail.ru

Проведен дериватографический анализ металлосодержащей полимерной пленки на основе поливинилового спирта, по результатам рассчитаны кинетические параметры термодеструкции исследуемого материала.

Изучение полимерных металл содержащих пленок как исходных компонентов для получения наночастиц металлов является предметом дискуссий ведущих ученых ближнего и дальнего зарубежья. Известно, что внедрение наполнителей в полимерную матрицу позволяет существенно изменить весь комплекс свойств материала: структурные, физико-механические, эксплуатационные, физико-химические и др. Наноконкомпозиты проявляют свойства, нетипичные для обычного наполненного композита /1/. Одним из методов получения наноконкомпозитов служит термический обжиг при 400 – 600 °С, в некоторых случаях до 1200 °С, который позволяет получать композиты содержащие наночастицы металла от 10 – 20 нм /1/.

В работе /2/ методами ДТА исследованы углеродсодержащие наноконкомпозиты на основе никеля и железа полученные путем бесконтактной левитационной плавки металлов в магнитном поле в токе инертного газа, содержащего углеводород. Показано, что никель начинает окисляться с образованием оксида при ~160° С. Интенсивный экзотермический эффект в узком диапазоне температур (260-270 °С), который сопровождается резким уменьшением массы образца и появлением в составе отходящего газа продуктов окисления углерода, можно связать с каталитическим окислением углеродной оболочки на поверхности оксида NiO образовавшегося в результате нагревания образца на воздухе. Этот процесс возможен при тесном контакте углерода с частицами оксида никеля, что по данным ПЭМВР (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения), характерно для исследуемых систем. В результате проведения ДТА образуются мелкодисперсные темно-зеленые порошки оксида никеля. По остаточной массе образца рассчитаны содержание никеля и углерода 71,2 и 28,8% d < 10 nm. В случае железосодержащего композита ДТА кривые отвечают оксидам различного состава, в том числе и нестехиометрических, в неизвестных соотношениях. Также в работах /3-4/ приведены результаты исследования процессов формирования наночастиц металлов, показано, что указанные композиты в углеродной оболочке могут обладать каталитической активностью.

В нашем случае для получения полимерно-солевых композиций использованы сульфат кобальта (II), раствор поливинилового спирта в дистиллированной воде. Растворы смесей высушивались на воздухе при комнатной температуре. ИК спектры сняты на приборе марки Thermo Nicolet Avatar 360 FTIR. С целью получения данных о процессах координирования ионов металлов высокомолекулярным веществом, были сняты ИК-спектры поглощения комплексов Co(II) с поливиниловым спиртом. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

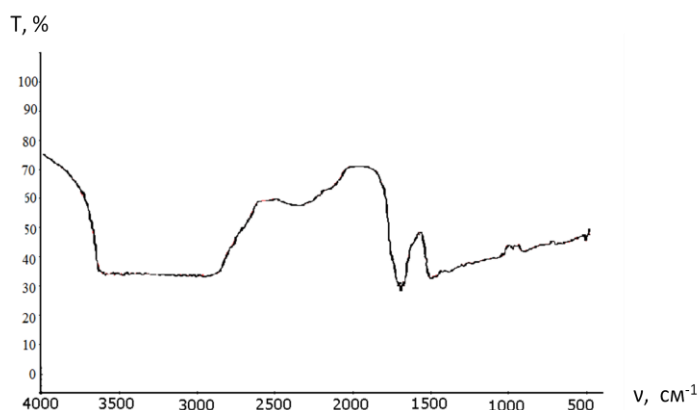


Рисунок 1 ИК-спектр полимерной пленки на основе кобальт (II)-поливиниловый спирт

Сравнивая полосы поглощения раствора чистого ПВС и ПВС модифицированного ионами кобальта, очевидно, что в обоих случаях наблюдается широкая полоса в области $\sim 2900\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, обусловленная присутствием валентно-связанных колебаний -OH групп. За поглощение в области ~ 1651 и $\sim 1454\text{ см}^{-1}$ отвечают ножничные, маятниковые и скелетно-валентные колебания углеводорода с неразветвленной цепью связей CH_2 групп. В спектрах соединений ПВС наблюдаемые полосы поглощения в области частотами $\sim 441\text{ см}^{-1}$ могут быть в широких пределах отнесены к колебаниям валентно-связанных ионов Co (II) .

Поскольку метод получения углеродсодержащих наночастиц металла, отличается тем, что основной средой служит в начале раствор полимера, затем твердая фаза полимерной пленки, то исключить присутствие химически связанной воды нельзя. Далее с целью более детального изучения процесса восстановления окисей металлов углеродом был проведен дифференциально-термический анализ образца с содержанием кобальта (рис. 2).

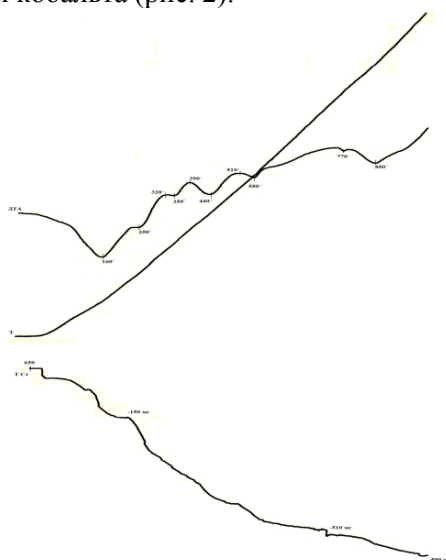


Рисунок 2 Дериватограмма кобальтсодержащих пленок в основе ПВС

В нашем же случае, на кривой ДТА наблюдается несколько эндотермических пиков, максимальный из которых при 160°C , следующие менее интенсивные при 440°C , 550°C , а также экзотермические пики при 390°C и 510°C . Первый пик связан с удалением кристаллизационной и капиллярной воды, процессами дегидратации, сопровождающимися образованием оксидных групп в макромолекуле полимера, следующий пик при 440°C обусловлен формированием оксидов металла. Экзотермический - при 390°C , возможно связан с взаимодействием оксидов и катионов металлов, продуктами которого являются гидроксиды металла и звенья макромолекулы, содержащие двойные связи. Дальнейшие преобразования при более высоких температурах отвечают реакциям восстановления оксида до металла, и образованием углеродной оболочки, которая при 850°C окисляется до углекислого газа.

По данным кривых ДТА и ТГ сделаны расчеты и определены важные кинетические параметры термической деструкции исследуемого вещества. По данным потери массы пленки и соответствующему изменению температуры методом Фримена и Кэрола рассчитана энергия активации, которая составила $E=1,664$ кДж/моль и константа скорости реакции сгорания пленки, которая равна 0,05 ед. Низкое значение энергии активации позволяет судить о преобладании процесса диффузии, за счет образования газообразных продуктов разложения поливинилового спирта и соли металла /5/. Результаты расчета кинетических параметров на основе энергии активации приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение кинетических параметров деструкции для образцов Co^{2+} - ПВС в процессе обжига

Т, К	$-\Delta_r H^\#$, кДж/моль	$-\Delta_r S^\#$, Дж/моль·К	$-\Delta_r G^\#$, кДж/моль	$\ln K^\#$
1	2	3		5
543,15	-27,35	-215,12	101,23	23,73
573,15	-27,10	-215,06	107,91	23,90
603,15	-26,85	-215,01	114,57	24,04
633,15	-26,60	-214,96	121,24	24,18
663,15	-26,35	-214,91	127,91	24,30
688,15	-26,15	-214,86	133,46	24,21
718,15	-25,90	-214,83	140,13	24,49
748,15	-25,65	-214,78	146,79	24,59
778,15	-25,40	-214,74	153,45	24,67
808,15	-25,15	-214,70	160,11	24,75
838,15	-24,90	-214,66	166,77	24,82
868,15	-24,65	-214,63	173,42	24,89
898,15	-24,40	-214,59	180,08	24,95
928,15	-24,15	-214,56	199,14	26,67
958,15	-23,90	-214,53	205,55	26,64
988,15	-23,65	-214,50	211,95	26,61
1018,15	-23,40	-214,46	218,36	26,58

Анализ результатов расчета кинетических параметров показал, что стабильность переходного состояния при повышении температуры возрастает, которое связано с формированием более прочных оксидов металлов, а затем и металлов в нулевой степени окисления в углеродной оболочке. Следовательно, скорость протекания процесса деструкции уменьшается за счет формирования продуктов обладающих более высокой термической устойчивостью, на что также указывают данные рисунка 2.

Также рассчитаны значения изокинетической температуры, которая согласно Х. К. Оспанову [6] позволяет установить степень влияния либо энергетического, либо структурного фактора на химический процесс (таблица 2).

Таблица 2. Изменение величины температурной компенсации в процессе обжига образцов полимерных металлсодержащих пленок

Т, К	$T_{\text{изо}}$	Т, К	$T_{\text{изо}}$
1	2	3	4
543,15	127,14	808,15	117,14
573,15	126,01	838,15	116,00
603,15	124,88	868,15	114,85
633,15	123,74	898,15	113,71
663,15	122,61	928,15	112,56

688,15	121,71	958,15	111,41
718,15	120,56	988,15	110,26
748,15	119,42	1018,15	109,11
778,15	118,28	-	-

Поскольку $T_{\text{изо}}$ есть точка инверсии относительно активности в пределах серии реакций, то при равенстве $T=T_{\text{изо}}$, все реакции обладают равной константой скорости, в области температур $T < T_{\text{изо}}$ кинетическое поведение частиц определяется энтальпией активации. В области температур $T > T_{\text{изо}}$ кинетика реакций определяется энтропией активации, что часто встречается при исследовании некоторых газофазных радикальных реакций, которое наблюдается в нашем случае. Поскольку разница между абсолютной и изокинетической температурой возрастает, то степень влияния стерического фактора также увеличивается, т.е. преобладающим является радикальный характер межчастичных взаимодействий.

Литература

1. Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Парникова А.Г., Ульянова Т.М., Калмычкова О.Ю. Нанокompозиты на основе политетрафторэтилена//Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «нано 2007».- 2007, Новосибирск. - С.73.
2. Ермаков А. Е., Уймин М. А., Локтева Е. С., Мысик А. А., Качевский С. А., Туракулова А. О., Гавико В. С., Лунин В. В. Синтез, структура и свойства углеродсодержащих нанокompозитов на основе никеля, палладия и железа//ЖФХ, 2009.- Т.83, №7.- С. 1338-1345.
3. Щеголева Н.Н. Физико-химические свойства металл-углеродных нанокompозитов Me@Cm (Me = Ni, Fe, Al, Bi, Ag, Mg, Pd) // Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «нано 2007».- 2007, Новосибирск. - С.53.
4. ГОСТ 29127-91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре.- 7 с.
5. Киреев В.А. Курс физической химии. — М.: Химия, 1975. — 344 с.
6. Оспанов Х. К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов.- Алматы: Комплекс, 2006.- 328 с.

ҚҰРАМЫНДА МЕТАЛЫ ПОЛИМЕРЛІ ҚАБЫҚШАЛАРДЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ТҮРАҚТЫЛЫҒЫН БАҒАЛАУ

Ш.К. Әмірханова¹, Р.М. Шляпов¹, А.С. Уәли¹, Л.Н. Сиромаха²

Поливинил спиртінің негізіндегі құрамында металы бар полимерлі қабықшаның дериватографиялық анализі жүргізілді, анализ нәтижелері бойынша зерттелетін материалдың термодеструкциясының кинетикалық параметрлері есептелді.

ESTIMATION OF THERMOSTABILITY OF METAL CONTAINING POLYMER FILMS

Sh.K. Amerkhanova¹, R.M. Shlyapov¹, A.S. Uali¹, L.N. Siromakha²

The Derivatographic Analysis of metal containing polymer films based on polyvinyl alcohol was carried out, on these results the kinetic parameters of thermal destruction of the material was been calculated.

ӘОЖ.577.678.541.186.18

БІРТЕКТІ НЕМЕСЕ ӘРТЕКТІ ФУНКЦИОНАЛДЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ КЕЙБІР ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ КОЛЛОИДТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

А. Асанов, Э.К. Аубакирова

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз, Қазақстан.

Функционал топтарының біртектілігі немесе әртектілігі, сондай-ақ, орналасуымен тығыздығы, диссоциациялану дәрежесімен ерекшеленуші ПЭ үлгілерінің кейбір физикалық, коллоидты-химиялық қасиеттері ерітінді концентрациясына, рН көрсеткішіне қарап зерттеліп, олар арасындағы ұқсастықтар, айырмашылықтар заңдылықтарының келіп шығу себептерімен салдарлары макромолекуланың конформациялық күйіне әсер етуші қарсы және леспе иондарының түрлеріне, табиғатына, мөлшеріне байланысты болатындығы анықталды.

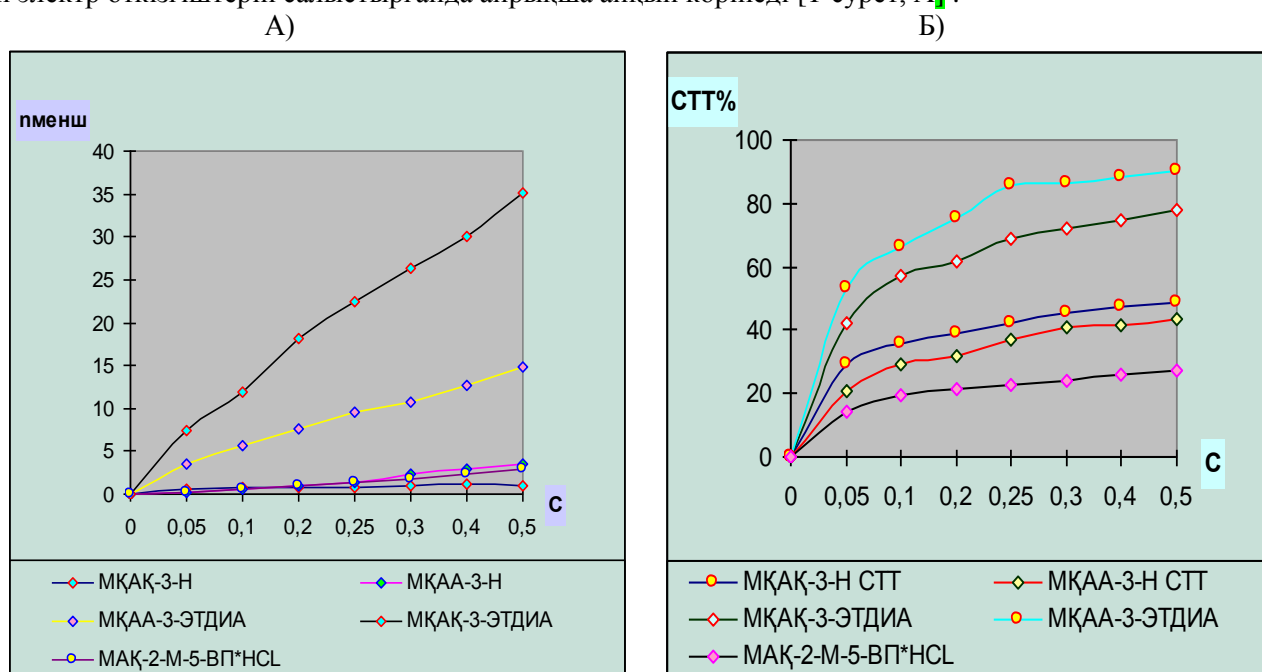
Суда еритін полимерлердің соның ішінде біртекті немесе әртекті функционалды тобы бар полиэлектролиттік түрлерінің теориялық және тәжірибелік тұрғыдан алғанда аса маңызды қасиеті дисперстік жүйелермен өзара әрекеттесу қабілет көрсетуі, әсіресе эрозияланған топырақтың құрылымдық құрамын жақсартуы болып табылады /1, 2/. Өйткені соңғы жылдары өндірістің, шаруашылықтың қарқынды дамуы себепті кең орын алып отырған топырақтың эрозиялану – құрылымсыздану үдерісінің күшеюі салдарынан қоршаған ортаға, яғни аэро, гидро экологиялық залалды әсер артуымен бірге өнімділігінің күрт кемуі айқын байқалып келеді /3/. Соған байланысты соңғы жылдары топырақтың эрозиясын болдырмау немесе эрозияланған топырақтың құрылымдық құрамын жақсарту әлемдік түйінді мәселелердің біріне айналды. Бұл түйінді мәселені шешудің аса тиімді жолдарынан болып есептелетіні полиэлектролиттер [ПЭ] қатысында топырақтың құрылымдық құрамын қажетті жағдайда сақтау немесе құрылымсызданған топырақтың құрылымдық құрамын қайта қалпына келтіру екенін ғылыми тәжірибелік зерттеулер нәтижелері көрсетіп отыр /4/. Себебі бұл әдіс-тәсілдің қолданылуы технологиялық тұрғыдан қарапайым әрі жылдам болуымен бірқатарда пайдаланылатын ПЭ-дің өте аз мөлшерде қажет ететіндігі экологиялық залалсыз, экономикалық тиімділігін қамтамасыз етеді. Бірақ ПЭ-дің құрылымдаушы қасиеті негізінен макромолекуласының тізбегін түзуші буындардың мольдік арақатынасына, осы буындардың құрамындағы функционал топтардың орналасу тәртібіне, табиғатына, яғни қарсы немесе леспе иондарының түріне, сонымен қатар функционал топтардың біртектілігі мен әртектілігіне де байланысты болады. Дегенмен, Қазақстан Республикасында жоғары құрылымдаушы қасиеті бар мұндай ПЭ түрлері өндірістік жағдайда шығарылмайды. Оның басты себептерінің бірі осы бағыттағы ғылыми тәжірибелік зерттеулердің қажетті, жүйелі деңгейде жүргізілмеуімен бір қатарда ПЭ-ді алу үшін керекті бастапқы зат ретінде пайдаланылатын химиялық қосылыстардың жеткіліксіздігі.

Соған байланысты бұл жұмыста зертханалық қарапайым әдіс-тәсілмен өндірістік жағдайда шығарылатын химиялық қосылыстарды пайдаланып, құрамында қарсы иондарымен ерекшеленуші біртекті немесе әртекті функционалды тобы бар ПЭ үлгілері алынып, олардың ғылыми теориялық және тәжірибелік тұрғыдан үлкен маңызға ие болған, физикалық қасиеттері және топырақты құрылымдаушы қабілеті зерттеліп, олардың арасындағы байланыстарды анықтаушы заңдылықтарды табумен бірге, оның келіп шығу себеп–салдарларын түсіндіру жолдары қарастырылды. Өйткені бұл заңдылықтардың келіп шығу себеп–салдарларын білу ПЭ-ді мақсатты, бағытты түрде синтездеу және қасиеттерін жоспарлы түрде реттеуге негіз бола алады.

Сондықтан бір буынның өзінде цис- күйінде орналасқан диссоциациялану дәрежесімен ерекшеленуші белсенді екі карбоксид функционалды тобы бар малейн қышқылын [МК] буынның құрамында бір белсенді карбоксид тобы бар акрил қышқылымен [АК] немесе буынның құрамында бір амид функционалды тобы болған акриламидпен [АА] алдын ала анықталған / 5/ оңтайлы [1,0;4,0] мольдік ара қатынаста, сулы ортада бастапқы рН көрсеткішінде реакцияны бастап беруші калий персульфатының [K₂S₂O₈] қатысында сополимерлеу арқылы теріс зарядты біртекті карбоксид функционалды тобы бар полиэлектролит МҚАҚ -3-Н және карбоксид тобымен бірқатарда әлсіз ионданушы амид функционалды тобы бар МҚАА-3-Н алынып, осы ПЭ-ді органикалық аминдер сыныбына кіруші этилендиаминнің [ЭТДИА] сулы ерітіндісін қосып, рН=8,0-8,5 дейін бейтараптау арқылы МҚАҚ-3-ЭТДИА және МҚАА-3-ЭТДИА түріндегі үлгілері дайындалды. Сонымен бірге теріс зарядты бір карбоксид функционалды тобы бар метакрил қышқылын [МАК] буынның

құрамында оң зарядты амин функционалды тобы бар 2-метил-5-венил перидин гидрохлоридімен [2-М-5-ВП;HCL] [1,0:1,0] мольдік арақатынасында сополимерлеу әдісі арқылы МАҚ:2-М-5-ВП*HCL деп шартты түрде белгіленген әртекті функционалды тобы бар ПЭ үлгісі де алынды. Көрсетілген әдіс-тәсілдермен алынған макро тізбегінің құрамындағы функционал топтарының заряд белгілерімен және біртекті немесе әртектілігімен, сондай-ақ қарсы иондарының түрлерімен ерекшеленуші ПЭ-дің кейбір физикалық, коллоидты-химиялық қасиеттерінің ерітінді концентрациясымен рН көрсеткішіне қарап өзгеруін салыстырмалы түрде зерттеу жүргізілді.

Өткізілген тәжірибе нәтижелері ПЭ үлгілерінің меншікті тұтқырлығы $[\eta]_{менш}$ концентрация өсуімен артып баратынын көрсетеді [сурет-1,А]. Бірақ ПЭ-дің меншікті тұтқырлығының $[\eta]_{менш}$ концентрацияға қарап өзгеруі бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленеді. Бұл ерекшеліктер негізінен макромолекуланы құраушы буындардың функционал топтарының біртектілігімен және әртектілігімен, сондай-ақ қарсы иондарының түрлерімен байланысты. Ал келтірілген тұтқырлықтың $[\eta]_{келт}$ керісінше, ерітінді концентрациясы өсуімен кеміп баратыны байқалды. Осындай заңдылықты меншікті электр өткізгіштік $[\chi]_{менш}$ пен келтірілген электр өткізгіштігінің $[\chi]_{келт}$ сандық мәндерінің ерітінді концентрациясына қарап өзгеруін сараптағанда да көру қиын емес. Бұл ұқсастықтың келіп шығуына себепші, ерітінді концентрациясының азаюымен өзгертін ион күшімен байланысты. Оған әдебиетте келтірілген/6/ теңдеулер арқылы есептеліп табылған макромолекуланың өзгеру дәрежесі $[K_{мод}]$ және электр тогын өткізу қабілетінің $[K_{эток}]$ өзгеруін сипаттаушы сандық мәндерді салыстыру арқылы көз жеткізу мүмкін. Өйткені ерітінді концентрациясы кемуімен туындайтын ион күшінің азаюы макротізбектің бойында орналасқан функционал топтардың диссоциациялануына оңтайлы жағдай тудыратындығы салдарынан макротізбек бойында ионданған еркін функционал топтардың көбеюін келтіріп шығарады. Сол себепті макромолекула салыстырмалы түрде алғанда оралған конформациялық пішіннен жазылған конформациялық күйге өтеді, соған байланысты келтірілген электр өткізгіштік $[\chi]_{келт}$ артып, сәйкесінше келтірілген тұтқырлықтың $[\eta]_{келт}$ өсуіне жағдай туындайды. Бірақ молекулалық массасы, макротізбек бойындағы буындардың мольдік арақатынасы бір-біріне тең болған ПЭ үлгілерінің бірдей концентрациядағы тұтқырлығы $[\eta]$ мен электр өткізгіштігі арасында айтарлықтай айырмашылықтар бар екенін көру қиын емес. Мұндай айырмашылықтар ПЭ макромолекуласының буындарының құрамына кіруші функционал топтардың табиғаты біртекті болып келетін МҚАҚ-3-Н және МҚАҚ-3-ЭТДИА үлгілерінің тұтқырлықтары $[\eta]$ мен электр өткізгіштерін салыстырғанда айрықша айқын көрінеді [1-сурет, А].



1-сурет. Полиэлектролит үлгілерінің меншікті тұтқырлығы (А) мен топырақтың суға төзімді түйіршіктелген (Б) мөлшерінің ерітінді концентрациясына [г/дл] қарап өзгеруі

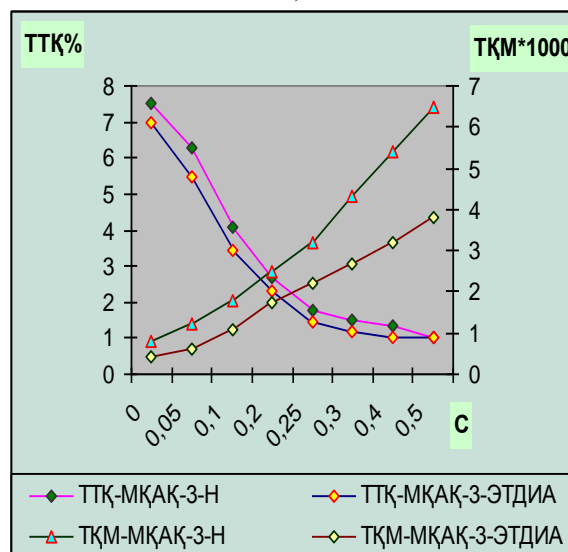
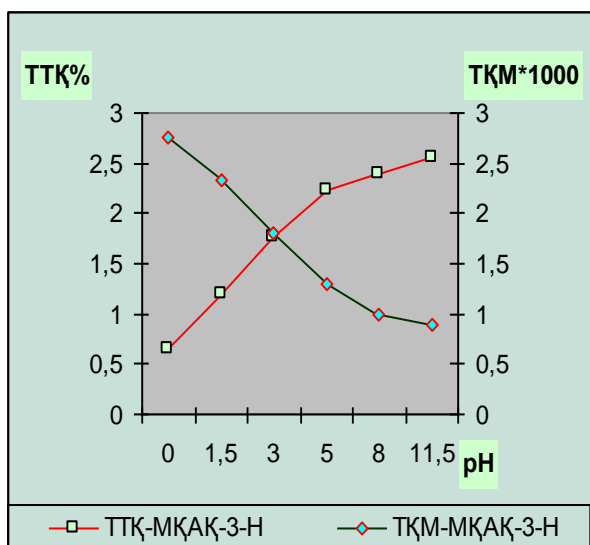
Бұл айырмашылықтар негізінен функционал топтардың табиғатымен және олардың қарсы иондарымен байланысты өзгерістерден келіп шығады. Өйткені ПЭ үлгілері зерттелген концентрация аралығында өзінің гомоген ерітінді күйін сақтап қалады, оған ерітіндінің оптикалық тығыздығының

[Д] нолге немесе соған жақын сандық мәнге ие болатындығы дәлел. Ал ерітіндінің рН көрсеткіші концентрациямен карбоксид және амин функционал топтарының қарсы иондарының түріне қарап белгілі заңдылыққа сай өзгереді.

Полиэлектролит үлгілерінің физикалық қасиеттері арасындағы ерекшеліктерді бірдей концентрациядағы ерітінділерінің рН көрсеткішінің өзгеруіне қарап тұтқырлығын $[\eta]$, электр өткізгіштігін, оптикалық тығыздығын [Д] зерттегенде де байқауға болады. Бұл ерекшеліктерді функционал топтарының табиғаты біртекті МҚАҚ-3-Н және соған жақын болып келетін МҚАА-3-Н полиэлектролиттерінің тұтқырлығының $[\eta]$, электр өткізгіштігінің және оптикалық тығыздығының [Д] ерітінді рН көрсеткішіне қарап өзгеруін зерттегенде көру қиын емес. Негізінен бұл ПЭ үлгілерінің тұтқырлығы $[\eta]$ бейтарап, әлсіз қышқылды немесе сілтілік ортада ең көп, ал электр өткізгіштігі ең аз сандық мәндерге ие болса, иондық күші жоғары өте сілтілі, әсіресе қышқылды рН ортада тұтқырлық $[\eta]$ ең кем сандық мәндерге тең болғанымен, ерітіндінің гомогендік күйі сақталынады. Функционал топтары әртекті болып келетін МАҚ-2-М-5-ВП*HCL полиэлектролит үлгісінің тұтқырлығы $[\eta]$ ерітіндінің рН көрсеткішімен иондық күшіне қарап, МҚАҚ-3-Н және МҚАА-3-Н полиэлектролит үлгілерімен салыстырғанда өте күрделі заңдылықпен өзгереді. Яғни әлсіз ион күшімен, қышқылдық немесе сілтілік ортада тұтқырлықтың $[\eta]$ сандық мәні жоғары болса, бейтарап, сондай-ақ күшті ион күшімен қышқылды, сілтілі ортада тұтқырлықтың $[\eta]$ өте төмен болатыны байқалды. Сонымен бірге бейтарап рН ортада ерітіндінің оптикалық тығыздығы [Д] біршама жоғары болады. Мұндай күрделі өзгерістер макромолекула тізбегінің бойында орналасқан эраттас зарядты функционал топтардың бір-біріне көрсететін әсерлерінің салдарынан туындайды. Бұл байқалған ерекшеліктер ПЭ функционал топтарының біртектілігі немесе әртектілігімен, қарсы иондарының түрлерімен, рН көрсеткішіне және ион күшіне қарап өзгертін макромолекуланың конформациялық күйімен байланысты екендігін берілген тендеу арқылы [7] есептеліп табылған макромолекуланың өзгеру дәрежесі $[K_{\text{мод}}]$ мен электр тогын өткізу қабілетін $[K_{\text{эток}}]$ сипаттаушы сандық мәндер айқын көрсетеді.

А)

Б)



2-сурет. Полиэлектролит үлгілерінің ТТҚ-сы және ТҚМ-і сандық мәндерінің ерітінді концентрациясы мен рН көрсеткішіне байланысты өзгеруі

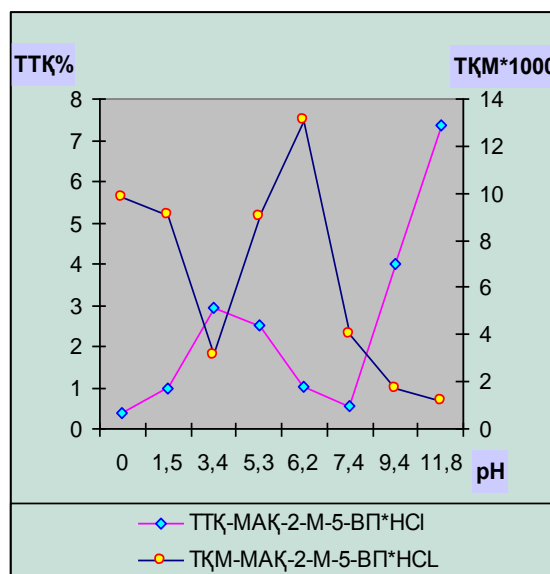
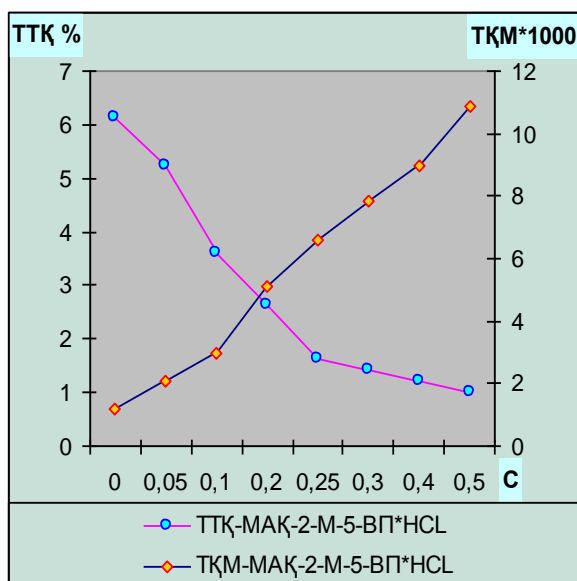
Зерттелген ПЭ үлгілерінің функционал топтары мен қарсы иондарының түрлері ерітінді концентрациясы, рН көрсеткіші тек олардың физикалық қасиеттеріне ғана емес, осы ПЭ-дің құрылымсызданған топырақтың құрылымдық құрамын өзгерту қабілетінде әсер етеді. Ол құрылымсыз топырақтың суға төзімді түйіршіктелген [СТТ] мөлшерінің қосылған ерітінді концентрациясына қарап өзгертін сандық мәндерді сараптағанда анық көрінеді. Негізінен қосылған ПЭ-дің ерітінділерінің концентрациясы өскен сайын топырақтың СТТ мөлшеріде көбейеді [сурет-1,Б]. Бірақ СТТ-ның қосылған ПЭ концентрациясына қарап өсуі бастапқыда пропорционалды түрде артып барса, ерітінді концентрациясы одан ары өскенде бұл үдерістің баяулайтынын көру қиын емес.

Бұл құбылыс ерітінді концентрациясының өзгеруімен байланысты болатын макромолекуланың конформациялық күйінен келіп шығатын өзгерістер салдарынан болады. Өйткені ерітінді

концентрациясы артқан сайын, ПЭ функционал топтарының ішкі және молекула аралық өзара әрекеттесу үдерісі орын алатындықтан құрылымдаушы қабілеті біршама төмендейді. Мұның себебі ерітінді концентрациясы артуымен жалпы ион күші өседі, соның салдарынан функционал топтардың диссоциациялануы азаяды, соған сәйкес макромолекула салыстырмалы түрде алғанда жазылған пішіннен оралған күйге өтеді. Нәтижеде топырақтың майда бөлшектерімен әрекеттесіп байланыс түзетін еркін белсенді функционал топтар азаяды. Мұны МҚАҚ-3-Н, МҚАА-3-Н әсіресе, МАҚ-2-М-5-ВП*HCL үлгілерінің құрылымдаушы қабілетінің ерітінді концентрациясына қарап өзгеруін сараптағанда ерекше байқауға болады. Бірақ МҚАҚ-3-ЭТДИА әсіресе МҚАА-3-ЭТДИА үлгілерінің макромолекуласының құрамындағы буындарының мольдік арақатынасы мен функционал топтарының түрлері бірдей болған МҚАҚ-3-Н, МҚАА-3-Н үлгілерімен салыстырғанда түйіршік түзу қабілетінің ТТҚ] жоғары болуы олардың карбоксид функционалды тобындағы қарсы ионның табиғатымен байланысты. Сонымен қатар МҚАА-3-ЭТДИА полиэлектролит үлгісінің МҚАҚ-3-ЭТДИА полиэлектролит үлгісіне қарағанда да жоғары құрылымдаушы қасиет көрсету себебі, макротізбектің бойында теріс зарядты карбоксид функционалды тобынан басқа топырақтың майда бөлшектерімен әрекеттесу қабілеті күштірек әлсіз оң зарядталған амид функционалды тобының болуынан келіп шығады. Өйткені МҚАҚ-3-ЭТДИА полиэлектролит үлгісінің топырақты құрылымдаушы қасиетінің МҚАА-3-ЭТДИА полиэлектролит үлгісімен салыстырғанда кем болуы макроионының теріс зарядтылығы күшті болуы салдарынан, аттас зарядты топырақ майда бөлшектерімен әрекеттесіп байланыс түзу қабілеті біршама төмендейді. Бұған МҚАА-3-ЭТДИА мен МҚАҚ-3-ЭТДИА полиэлектролитінің түйіршік түзу қабілеті [ТТҚ] және бірдей массалы топырақтың майда бөлшектерін түйіршіктеуге қажетті мөлшердің [ТҚМ] сандық мәндерін сараптау арқылы көз жеткізуге болады [сурет-2;А]. Бірақ бұл заңдылық бастапқы рН күйіндегі МҚАҚ-3-Н және МҚАА-3-Н полиэлектролит үлгілерінің құрылымдаушы қасиетін салыстырғанда кейбір концентрация аралығында сақталмайтындығын көруге болады [сурет-1;Б]. Осындай байланыс МАҚ-2-М-5-ВП*HCL полиэлектролитінің құрылымдаушы қабілетін ТТҚ-сы мен ТҚМ-нің сандық мәндерінің концентрацияға қарап өзгеруін сараптағанда да байқалады [сурет-3;А].

А)

Б)



Сурет-3. Полиэлектролит үлгілерінің ТТҚ-сы және ТҚМ-і сандық мәндерінің ерітінді концентрациясы мен рН көрсеткішіне байланысты өзгеруі.

Осы айырмашылықтар ерітіндінің рН көрсеткішімен және рН көрсеткішін реттеуші қарсы ионның себебінен болатындығын тереңірек анықтау мақсатында ПЭ үлгілерінің құрылымдаушы қасиетінің рН көрсеткішіне қарап өзгеруі де зерттелді. Нәтижелер күшті қышқылдық ортада МҚАҚ-3-Н, МҚАА-3-Н полиэлектролит үлгілерінің топырақты құрылымдаушы қабілеті өте аз болатыны, әлсіз қышқылдық-сілтілік, сондай-ақ бейтарап ортада суға төзімді түйіршіктер [СТТ] түзу қасиеті күшейетіндіктен бірдей массалы топырақты түйіршіктеуге қажетті мөлшер [ТҚМ] аз болатындығын көрсетті [сурет-2;Б]. Дегенмен күшті сілтілік ортада ерітінді ион күшінің жоғары болуына байланысты макромолекуланың жазылған сызықты конформациялық күйден жарым оралған

глобулярлы күйге өтуін бейнелеуші $K_{\text{мод}}$ –тің сандық мәні кем болуына карамастан, түйіршік тұзу қабілеті жоғары күйде сақталып қалатындықтан, бірдей массалы топырақты түйіршіктеуге қажетті мөлшер [ТКМ] бірте-бірте кеміп барады. Бірақ құрамында әртекті функционалды тобы бар МАҚ-2-М-5-ВП*НСL полиэлектролитінің құрылымдаушы қабілеті ерітінді рН көрсеткішіне қарап тұтқырлығы сияқты өте күрделі заңдылықпен өзгеретінін көрсетті. Яғни өте қышқылды және бейтарап ортада құрылымдаушы қабілеті өте төмен болса, әлсіз қышқылда, сондай-ақ әлсіз сілтілік ортада құрылымдаушы қабілеті жоғары болатынды байқалды. Бұл заңдылық ерітіндінің рН көрсеткішіне қарап өзгеретін макромолекуланың конформациялық күйін сипаттаушы тұтқырлықпен $[\eta]$ соның негізінде есептеліп табылған $K_{\text{мод}}$ -тің өзгеруімен сәйкес келетінін көру қиын емес [сурет-3;Б].

Сонымен тәжірибе нәтижелері ПЭ үлгілерінің құрылымдаушы қасиеті макромолекуланы құраушы буындардың құрамындағы функционал топтарының біртектілігі мен әртектілігіне сондай-ақ диссоциациялану дәрежесіне әсер етуші қарсы және леспе иондардың түрлеріне, табиғатына, ерітінді концентрациясымен рН көрсеткішіне қарап өзгеретін белсенді функционал топтарының санына әсер ететін конформациялық пішінмен байланысты болатындығы анықталды.

Әдебиеттер

1. Ахмедов К.С. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: ФАН, 1969. С. 2, 76
2. Ерғожин Е.Е., Тауасарова Б.Т., Растворимые полиэлектролиты. – Алматы, 1991. С. 112-120.
3. Асанов А., Ахметов Ә. Карбоксид, амид тобы бар полиэлектролиттердің кейбір қасиеттеріне алыну тәсілінің әсері. "Ж.Ізденіс."- Алматы. 2010. №2(1). 6-9 б.
4. Поганянец К.П. Искусственная структура и функциональные свойства почвы. – Ташкент: ФАН, 1972. С. 7,64.
5. Ахмедов К.С., Асанов А. и др. Устойчивость и структурообразование дисперсных систем. –Ташкент: ФАН, 1976. С. 8, 10,13.
6. Асанов А., Сарыбаева Ж.Х. Полиметакрил қышқылының қасиеттеріне алыну әдісінің әсері. Табиғатты пайдалану және атмосфера мәселелері. – Тараз, 2003. №1. 195-199 б.
7. Асанов А. Топырақты құрылымдаушы жоғары молекулалық қосылыстардың экономикалық, экологиялық тиімділігін анықтаудың математикалық тәсілі: республикалық ғылыми-тәжірибелік конференцияның материалдары. – Тараз, 2010. 76-79 б.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНОРОДНЫХ ИЛИ НЕОДНОРОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. Асанов, Э.К. Аубакирова

Исследованы некоторые физические, коллоидно-химические свойства в зависимости от концентрации, рН растворов ПЭ, отличающиеся природой и знаком заряда, а также расположением, плотностью, диссоциирующей способностью функциональных групп. Определены сходство, различия, причинно-следственные связи и закономерности, которые связаны с конформационным состоянием макромолекулы, изменяющимся от вида противоионов, природы сопутствующих электролитов.

SOME PHYSICAL AND COLLOID CHEMICAL PROPERTIES OF HOMOGENEITY OR HETEROGENEITY FUNCTIONAL POLYELECTROLYTES

A. Asanov, E.K. Aubakirova

Some physical, colloidal chemical properties have been investigated in the dependence of concentration, pH value of polyelectrolyte solutions, differing in the nature and the charge, and the position, density, dissociation activity of functional groups as well. The similarity, differences and cause and effect relations have been evaluated in the dependence of conformation state of the macromolecule, deviating via the nature of counterions of electrolytes.

УДК 547.8+543.422.25

ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ, НАФТЕНОВ, АРЕНОВ И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. Байжуманова, Ф. Джерми, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов, Д. Омарова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби и Лаборатория Химического Производства, Karachaganak Petroleum Operating b.v.

Определение углеводородов (парафины, изопарафины, нафтены, арены) и серосодержащих соединений в газовом конденсате и нефтепродуктах на тонкослойном абсорбере (постоянная фаза – 100-метровая капиллярная колонка, покрытая диметилполисилоксаном), комбинированным с датчиком ионизации отделенных веществ Flame Ionization Detector (FID) и Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD).

Одним из важных показателей товарной нефти является содержание серы и углеводородов группы ПИОНА (парафинов, изопарафинов, нафтенов и ароматики). Наличие углеводородов группы ПОНА определяет дальнейшее использование нефти в качестве сырья для крекинга или для риформинга. Серосодержащие соединения отравляют катализаторы риформинга и способствует коррозии оборудования. Поэтому важным является постоянный контроль качества углеводородного сырья.

Капиллярная газовая хроматография является одним из методов, который успешно применяется для обнаружения серосодержащих соединений с использованием хемилуминесцентного детектора и обнаружения углеводородов группы ПИОНА с использованием пламенно-ионизационного детектора на инструменте Dual Plasma (Рис 2). В научной литературе существует ASTM D 6729 – 04 (Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography), который является своего рода фундаментом в разработке нового метода, согласно которому была ратифицирована методика. Объектами исследования работы являлись конденсат, газолин и газ Карачаганакского месторождения.

Весь объем работы состоит из нескольких этапов:

Первый этап – оптимизация методики. Изучив все возможные методы проведения «подробного» анализа углеводородного сырья, подобраны приемлемые условия газохроматографического анализа, проведено тестирование различных условий и типов колонок с целью достижения наиболее приемлемой оценки для применения на карачаганакских продуктах.

Установлено, что разделение более эффективно осуществляется на стометровой колонке, чем на колонке в 50м. Однако, время «разгонки» процесса на ней в 2 раза меньше, чем на колонке в 100м.

Экспериментально подобраны параметры газохроматографического анализа. Ниже в таблице приведены параметры метода, использованные в ходе анализа для всех продуктов Карачаганакского месторождения. Так как газ является более легким продуктом, то можно применить условия разгонки указанные в таблице, для уменьшения продолжительности процесса разгонки газа.

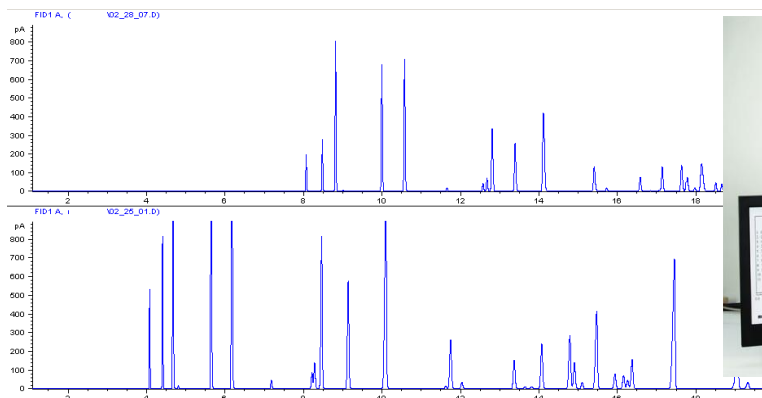


Рисунок 1. Эффективность разделения углеводородов



Рисунок 2. Газовый хроматограф Dual Plasma Agilent 6890N

Таблица 1. Экспериментальные параметры метода

название параметра	нефть, газолин	Газ
температурные параметры термостата	Изотермический режим 35 ⁰ С (3 мин), режим программирования температуры от 35 ⁰ С со скоростью 2.5 С / мин до 60 ⁰ С в течение 0 мин, от 60 ⁰ С со скоростью 3.5 ⁰ С / мин до 230 ⁰ С в течение 0 мин, от 330 ⁰ С со скоростью 4 ⁰ С / мин до 330 ⁰ С в течение 0 мин, от 330 ⁰ С со скоростью 5 ⁰ С / мин до 340 ⁰ С в течение 10 мин.	Изотермический режим 32 ⁰ С (8мин), режим программирования температуры от 35 ⁰ С со скоростью 12 ⁰ С / мин до 200 ⁰ С в течение 20 мин,
время разгонки	98,57 мин	42 мин
ввод (с разделением/без разделения)	режим разделения: с делением; коэффициент разделения 1:75	режим разделения: с делением; коэффициент разделения 1:10
колонка	DB-Petro; макс температура 350 °С, 100,0 м / 0,25 мм / 0,5 мкм	DB-Petro; макс температура 350 °С, 100,0 м / 0,25 мм / 0,5 мкм
детекторы	Пламенно-ионизационный, хемилюминесцентный детектор максимальная температура 350 °С	Пламенно-ионизационный, хемилюминесцентный детектор максимальная температура 350 °С
скорость потоков газов детектора	окисляющий газ - воздух 450 мл/мин, топливный газ - водород 45 мл/мин	окисляющий газ - воздух 450 мл/мин, топливный газ - водород 45 мл/мин
газ-носитель	гелий	гелий
скорость потока газа-носителя	26 см/сек	26 см/сек
режим ввода	автоматический (Agilent 7683)	автоматический (Agilent 7683)
объем ввода	0,2 мкл	

Второй этап – проведение анализа. Калибровка проводится с использованием метода внутренней нормализации для пламенно-ионизационного детектора и метода внутреннего стандарта для хемилюминесцентного детектора. Определение концентрации компонентов в пробах выполняется путем измерения площадей пиков на основе данных калибровки внешнего стандарта и внутренней нормализации.

Представительные образцы вводятся в газовый хроматограф при помощи микрошприца, а для газа при помощи клапана. Хроматограф оснащен открытой капиллярной колонкой, покрытой точно определенной стационарной фазой. Газ-носитель гелий переносит испаряющийся образец через колонку, в которой он разделяется на отдельные компоненты, обнаруживающиеся пламенно-ионизационным и хемилюминесцентным детекторами во время их элюирования из конца колонки. Сигнал детектора записывается в цифровой форме посредством интегратора или интегрирующего компьютера. Каждый элюирующийся (извлекающийся из адсорбента) компонент идентифицируется путем сравнения его времени удерживания со временем, установленным анализируемыми исходными эталонами или образцами при аналогичных условиях. Концентрация каждого компонента в массовых процентах определяется нормализацией площади пиков после поправки выбранных компонентов коэффициентами чувствительности детектора. Неизвестные компоненты протоколируют по отдельности, а также все вместе.

Обнаружение серосодержащих соединений - их количество определяется посредством селективного детектора серы, который производит линейное и эквимольное срабатывание на соединения серы.

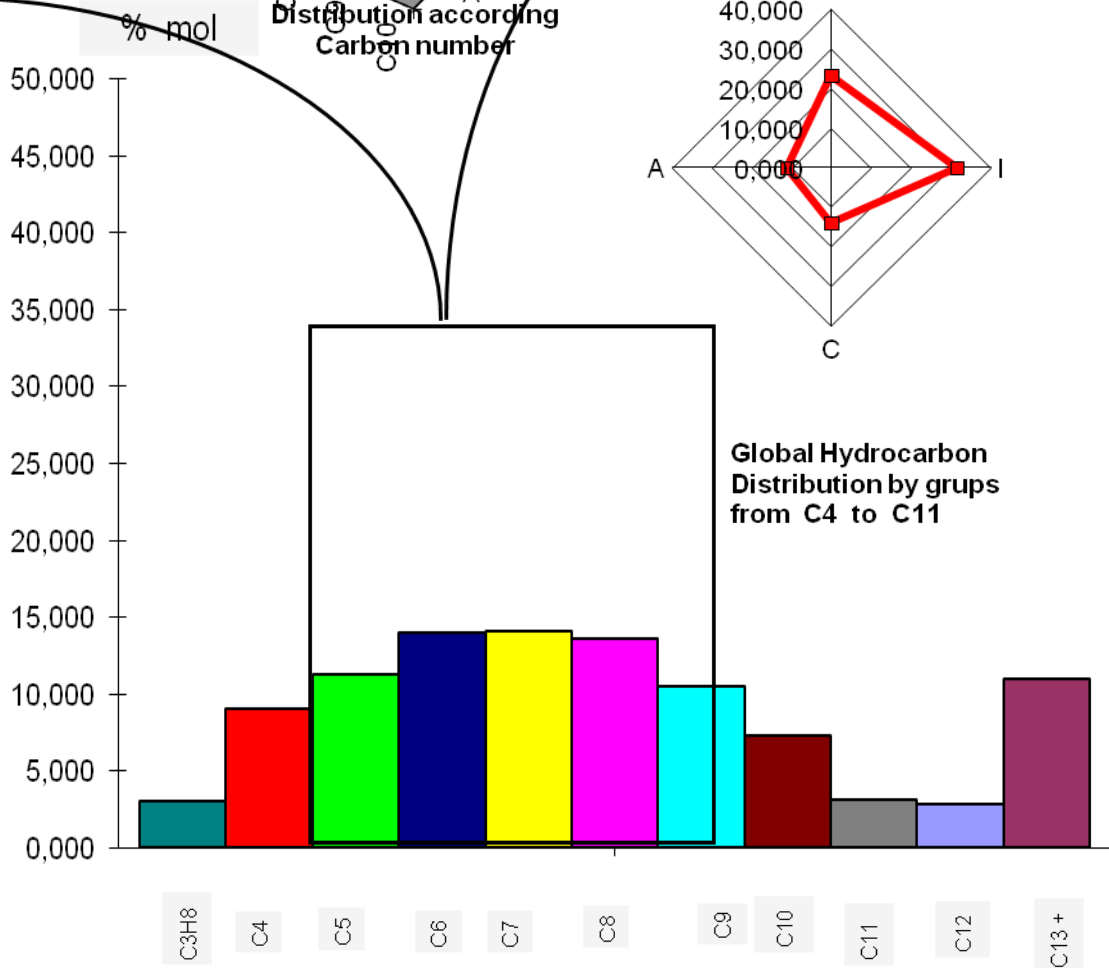
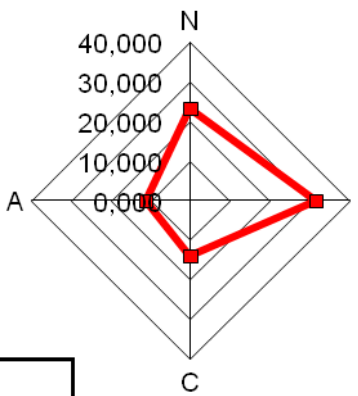
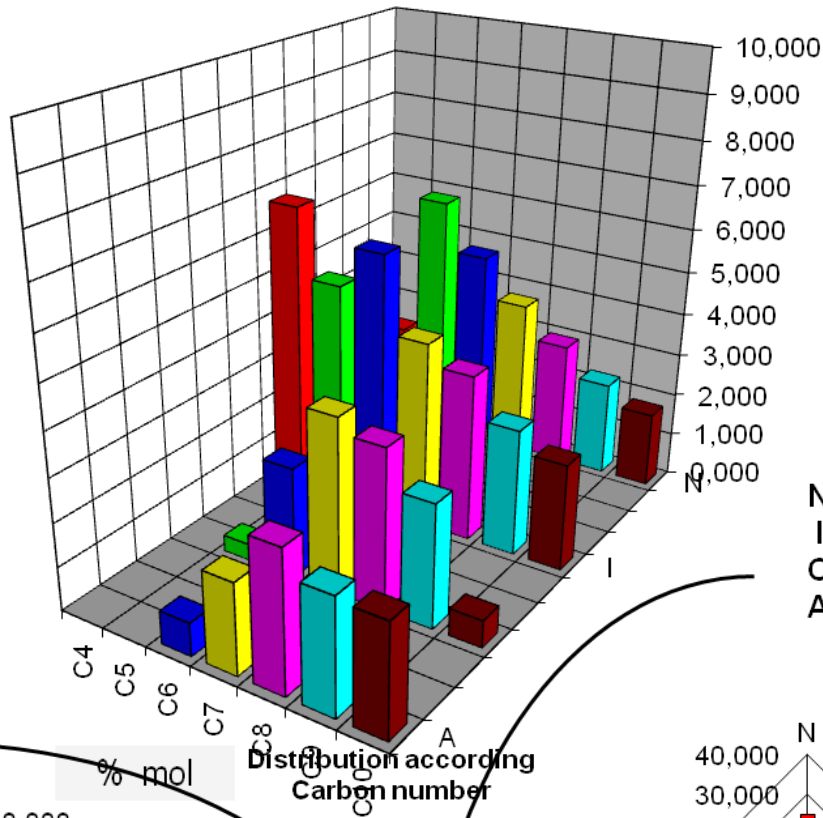
Третий этап – выражение результатов. В результате хроматографического анализа получены хроматограммы двух детекторов на основе которых и получили результаты.

Протоколируют концентрацию каждого из компонентов в виде массового процента (м/м) с точностью до 0,01 %.

Данные для отдельных компонентов сгруппированы путем суммирования концентрации компонентов в каждом типе отдельной группы, такой как парафин, изопарафин, олефин, ароматическое соединение, нафтен (таблица 2, рис. 3), тиофены, сульфиды, дисульфиды, тиолы. (таблица 4), физико-химические параметры определенных в ходе анализа компонентов.

Таблица 2. Результаты хроматографического анализа конденсата по группам углеводов

компоненты	масса,%	Моляр. масса%	Мг , г/моль	плотность ,г/ м3
C3H8	0,098	0,249	44,10	0,5077
C4	3,523	6,803	58,12	0,5799
N - C4	0,688	1,328	58,12	0,5631
I - C4	2,836	1,328	58,12	0,5841
C5	7,315	11,386	72,11	0,6298
N - C5	3,822	5,945	72,15	0,6311
I - C5	3,365	5,235	72,15	0,6245
C - C5	0,128	0,205	70,13	0,7497
C6	14,323	19,083	84,24	0,7173
N - C6	3,922	5,108	86,18	0,6639
I - C6	4,371	5,693	86,18	0,6615
C - C6	3,708	4,945	84,16	0,7683
A - C6	2,323	3,338	78,11	0,8843
C7	23,784	27,188	98,19	0,7327
N - C7	6,633	7,430	100,20	0,6880
I - C7	7,322	8,201	100,20	0,6904
C - C7	5,563	6,359	98,19	0,7603
A - C7	4,267	5,197	92,14	0,8715
C8	17,951	18,018	111,82	0,7543
N - C8	4,689	4,608	114,23	0,7067
I - C8	5,758	5,658	114,23	0,7104
C - C8	3,158	3,158	112,22	0,7748
A - C8	4,345	4,594	106,17	0,8723
C9	9,293	8,266	126,19	0,7638
N - C9	2,949	2,580	128,26	0,7216
I - C9	2,326	2,036	128,26	0,7247
C - C9	2,271	2,019	126,24	0,7904
A - C9	1,747	1,630	120,29	0,8748
C10	7,898	6,397	138,58	0,7910
N - C10	1,793	1,415	142,28	0,7338
I - C10	2,426	1,914	142,29	0,7366
C - C10	0,215	0,172	140,27	0,7998
A - C10	3,464	2,897	134,22	0,8704
C11	1,446	1,038	156,31	0,7440
C12	1,298	0,855	170,34	0,7528
C13 + FLUID	1,179 88,108	0,718 100,000	184,37 98,89	0,7600 0,7254



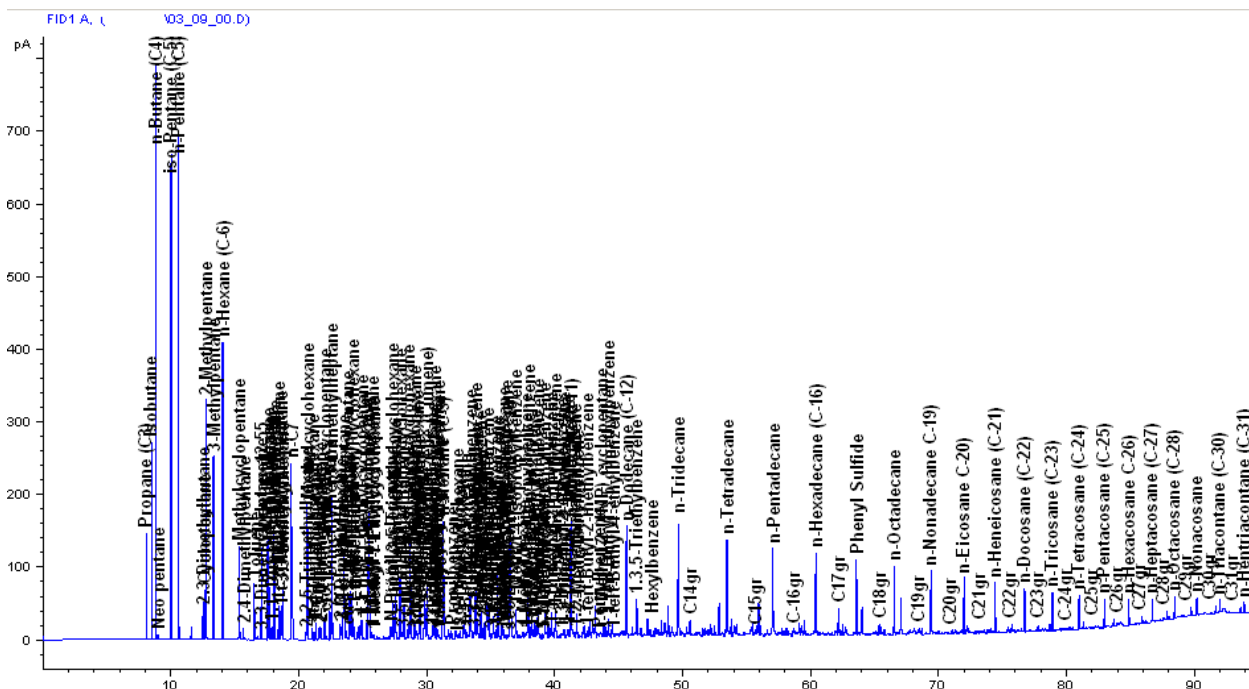


Рисунок 3. Хроматограмма конденсата на FID

Таблица 3. Результаты хроматографического анализа конденсата по группам серосодержащих соединений

КОМПОНЕНТЫ	масса, %	Молярная масса, %	Мг, Г/МОЛЬ	ПЛОТНОСТЬ, Г/М3
H2S	0,001	0,004	32,08	0,0015
COS	0,198	0,361	60,07	0,0025
sulfide	28,032	29,062	105,44	0,0011
thiol	57,078	56,881	109,69	0,0009
Disulphide	0,859	0,759	123,74	0,0010
Thiophene	14,017	13,293	120,26	0,0011
FLUIDO	99,988	100,363	109,91	0,0010

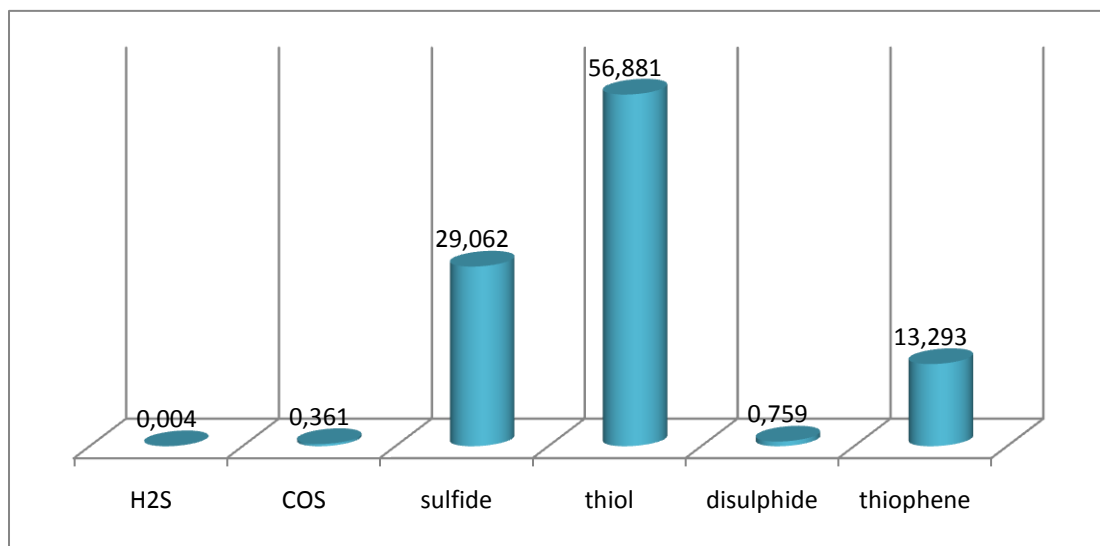


Рисунок 5. Состав конденсата по группам серосодержащих соединений

Литература

1. ASTM D 6730 – 01 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100–Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography, 2001 г.
2. ASTM D 6293 – 98 Standard Test Method for Oxygenates and Paraffin, Olefin, Naphthene, Aromatic (OPONA) Hydrocarbon Types in Low-Olefin Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography, 1998 г.
3. ASTM D 6729 – 04 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography, 2004 г.
4. ASTM D 6733 – Standard test method for determination of individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50-metre Capillary High Resolution gas Chromatography, 2006 г.
5. ASTM D 5504-08 Стандартный метод исследования для определения соединений серы в природном газе и газовом топливе при помощи газовой хроматографии и хемилюминесценции, 2008 г.
6. ASTM D 5623-09 Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selektive Detection, 2009 г.

INNOVATIONAL METHOD OF DIRECT DETERMINATION OF SULPHUR, PARAFFINS, NAPHTHENES, AROMATICS CONTENT BY CAPILLARY HIGH RESOLUTION GAS CHROMATOGRAPHY

R. Baizhumanova, F. Germi, S.N. Kalugin, Zh.A. Abilov, D. Omarova

Based on determination of individual Hydrocarbon (paraffins, naphthenes, aromatics) and Sulphur components of fuels and their mixture on the thin bonded of absorber (the stationary phase is a 100-metre silica capillary column, containing 0.5 μ m film thickness of bonded dimethylpolysiloxane phase) by means of the selective solvents (mobile phase) combined with technique of ionization of separated compounds by Flame Ionization Detector (FID) and Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD).

КАПИЛЛЯРЛЫ ГАЗДЫ ХРОМАТОГРАФИЯ КӨМЕГІМЕН ПАРАФИНДЕРМЕН НАФТЕНДЕРДІН, АРЕНДЕРДІН ЖӘНЕ КҮКІРТТІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ТІКЕЛЕЙ ИННОВАЦИЯЛЫҚ ӘДІСІМЕН АНЫҚТАУЫ

Р. Байжуманова, Ф. Джерми, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов, Д. Омарова

Flame Ionization Detector (FID) және Sulphur Chemiluminescence Detector (SCD) жеке заттардың иондану датчиктерімен араластырылған жуқа қабатты абсорбер (диметилполисилоксанмен бүркелген 100 – метрлік капиллярлы колонка – тұрақты фаза ретінде) көмегімен газды конденсат пен мұнай өнімдерінің көмірсутектерің (парафин, изопарафин, нафтендер, арендер) және күкіртті қосылыстарын анықтау,

УДК 544.773.43

ПОЛИАКРИЛАМИД ЖӘНЕ ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ САЗДЫ ГЕЛЬДЕРІНЕ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ

М.М. Бейсебеков, А. Народ, А.А. Сералин, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жұмағалиева, М.Қ. Бейсебеков, А.К. Нұрлыбаев, Ж.Ә. Әбілов

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы
make1987@mail.ru**

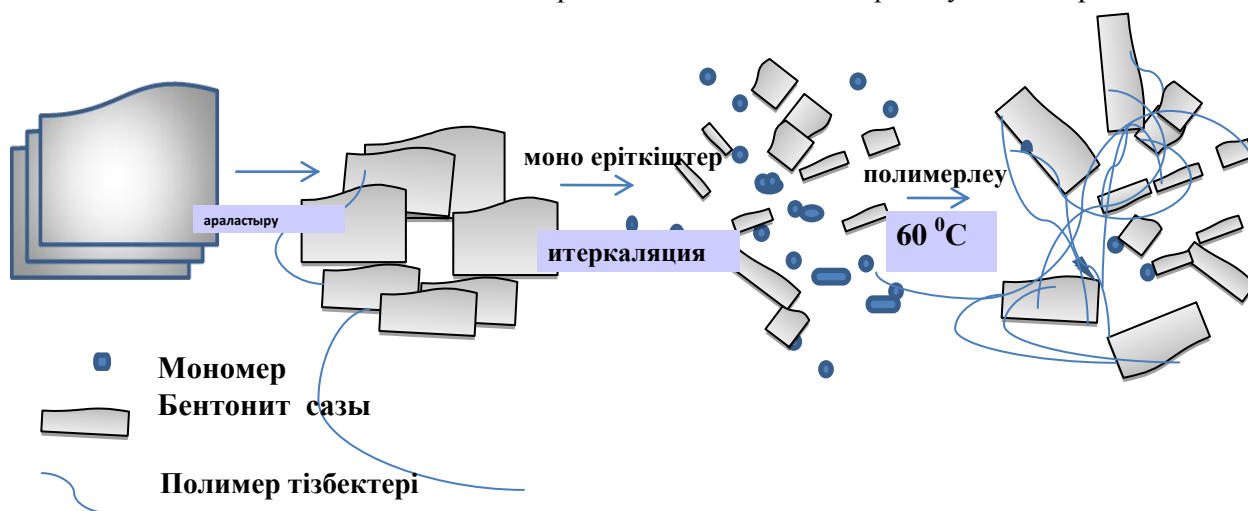
Бұл жұмыста химиялық тігілген композициялық гелдер синтезделіп, олардың қасиеттеріне ішкі-сыртқы факторлардың (рН, иондық күші, температура және т.б.) әсерлері қарастырылып, гелдердің ауыр металл иондарын сорбциялау мүмкінділіктері зерттелді. Бентонит сазының мөлшері артқан сайын гелдердің сорбциялау қабілеті артатыны анықталды.

Қазіргі уақытта ауыз су сапасының белгіленген санитарлық және гигиеналық талапқа сай келмеуі және су көздерінің ластануы, өнеркәсіптегі сарқынды суларды тазарту, табиғатты қорғау мемлекеттік маңызды шара болып отыр. Өнеркәсіптік өндірістер су көздерін ластаушы нысандары болып табылады. Өнеркәсіптен шыққан сарқынды судың құрамында ауыр металл иондары және улы заттар т.б. қосылыстар көп болуы мүмкін. Суды тазалау үшін сорбенттер қолданылады [1]. Сорбент ретінде қол жетімді, қолдану аймағы кең және салыстырмалы арзан, суда ерігіш, комплекс түзу қабілеті бар, сорбция, десорбция және механикалық қасиеттері жақсартылған композициялық

материал таңдалып алынуы тиіс [2], [3]. Осы мақсатта композициялық сорбент алу үшін бастапқы компоненттер ретінде Маңырақ жерінен алынған бентонит сазы (БС) және полиакриламид (ПАА), поли-2-гидроксиэтилакрилат (ПГЭА) полимерлерін алып, олардан радикалдық интеркаляциялық полимерлеу әдісі арқылы қажетті композициялық материалдар синтездеп алынды. Талапқа сай композициялық материалдар алудың оңтайлы жағдайларын анықтау үшін полимерлеу процесіне әртүрлі факторлардың – бастапқы полимеризациялық қоспаны дайындау жағдайлары, тігуші агент мөлшері, ПАА-БС, ПГЭА-БС қатынасы, температураның, т.с.с. әсері қарастырылды.

Композициялық гельдер радикалды полимерлену әдісі арқылы 8 сағат бойы араластырылып синтезделіп алынды. Синтездеу процесі 1-сызбада келтірілген.

1-сызба. Сазды-полимер композициялық гельдерін алу сызба-нұсқасы

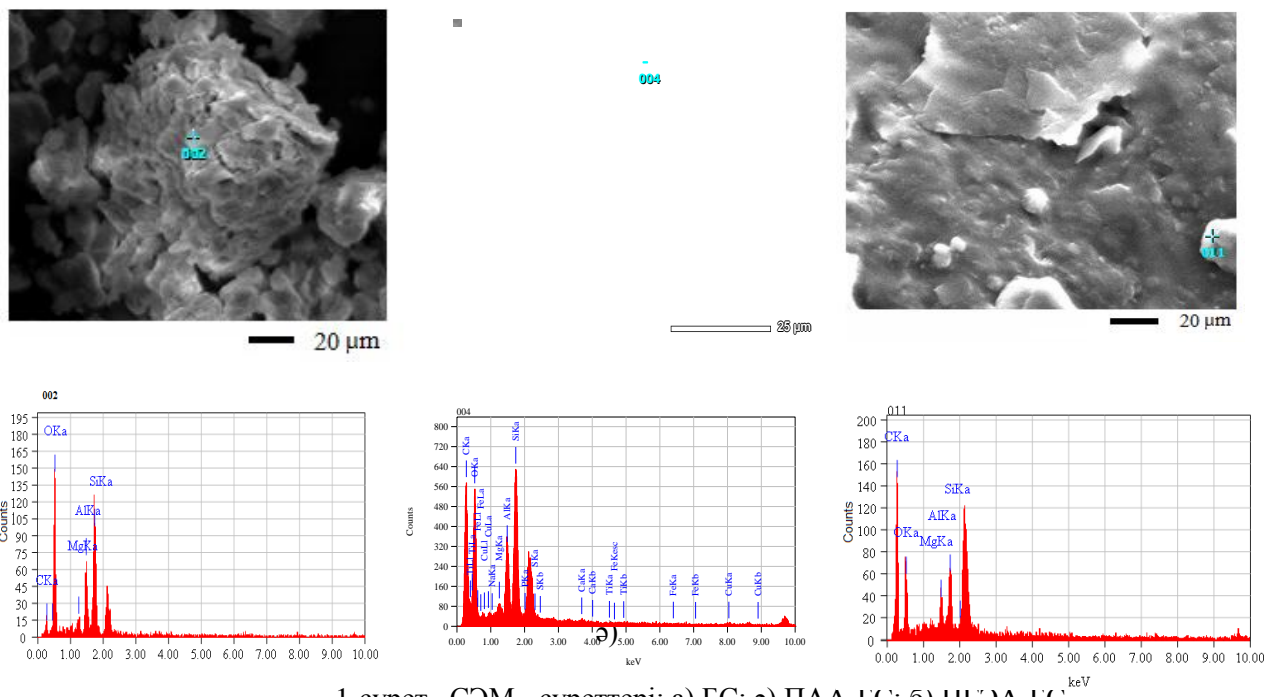


1-сызбанұсқаға сәйкес полиакриламид және полигидроксиэтилакрилат тізбектері саз қатпарларының қатпар аралық кеңістігіне интеркаляцияланып қана қоймай, біртіндеп пластинкалардың қатпарлы пакеттерінен тактоидтарды ажырату арқылы бөлшектердің дисперстенуін тудырады [3]. Нәтижесінде реттелген интеркаляцияланған және эксфолиацияланған құрылымды аудандар түзіледі. ПАА-БС және ПГЭА-БС полимерлерін синтездеу кезінде саздың беттік қатпары (пластинка) еріткіштің әсерінен бір-бірінен ажырай бастайды сол кезде пластинкалардың арасына мономер еніп интеркаляциялау кезінде полимер тізбектері пайда болады.

Осындай сазды композициялардың әлдеқайда анық морфологиясын және құрылымын зерттеу үшін сканирлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) құрылғысымен алынған суреттері қызықты болып табылады. Бентонит сазының (1 сурет) элементтік анализінен көріп отырғанымыздай қолданылып отырған бентонит сазының табиғаты қатпарлы, құрамы бойынша кремний, алюминий және магний оксидтері кезеседі. ПГЭА-БС композициялық гелінің суретінен көрініп тұрғандай матрицада ретсіз дисперстенген саздың ірі бөлшектері түзілді. ПАА-БС композициялық гелінің эластикалық қабілеті бар. Шыныменде, ПАА-БС жүйесі жағдайында ПАА полимер матрицасында саз пластинкалары мен тактоидтар біртекті таралған тегіс бет пен мономерлердің саз кеңістігінің қатпарлары арасына енуі байқалады. Мұны үлгінің көлденең қимасының суреті арқылы және осы аймаққа жүргізілген нүктелік элементтік анализ нәтижесінен көруге болады.

Композициялық гельдердің алыну мақсатына сәйкес, олардың сорбциялық қабілетін анықтау үшін металдар иондарының сорбциясы зерттелді. Сорбция процесі сорбент пен сорбат арасындағы әртүрлі әрекеттесуші күштер арқылы, осыған сәйкес сорбент қасиетінің өзгеруімен қатар жүретіні белгілі [4]. Осыған байланысты ПГЭА-БС және ПАА-БС композициялық гельдерінің ауыр металл тұздарының ерітінділерінде $ZnSO_4$, $NiCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, тепе-теңдік ісінуі зерттелді.

Гельдерді $NaCl$ -дінің әр түрлі концентрациясында (0.1; 0.15; 0.5; 1 М) гельдердің ісінуі электролит концентрациясы көбейген сайын (1-кесте) төмендейтіні байқалады. Иондық күштің әсерінен болған бұл өзгеріс композициялық гельдердің полиэлектролиттік табиғатын дәлелдеуі мүмкін. Электролиттердің қосылуы полиэлектролиттік гельдерге елеулі әсер ететіні белгілі, яғни тордың зарядтарына байланысты эффектілердің экрандалуына әкеледі. Тұздың әсері оның



1-сурет. СЭМ - суреттері: а) БС; ә) ПАА-БС; б) ПЭА-БС

концентрациясы гель ішіндегі осмостық қысымды анықтайтын бос қарсы иондар концентрациясымен шамалас болғанда байқалады [5]. Ал біздің жағдайымызда гелдің контракциясы негізінен ПАА және ПЭА гелдерінің ішіндегі және сыртындағы осмос қысымы айырмашылықтарының теріс зарядталған БС бөлшектерімен қабысуы есебінен азаюына негізделген.

Композициялық гелдердің металл иондарында ісіну дәрежесі Zn^{2+} , Ni^{2+} және Pb^{2+} қатары бойынша біршама жоғарлайды. Мұны металл молекулалары мөлшерінің әр түрлілігімен және олардың байланысуға қабілеттілігімен түсіндіруге болады. Жалпы алынған заңдылықтарды келесідей түсіндіруге болады. Біріншіден, ерітіндідегі металл концентрациясының артуымен, иондық күштердің әсерінен гелдердің біртіндеп контракциясы жүреді. Екіншіден, композит құрамындағы БС мөлшерінің артуымен гелдер тығыздалады (БС тығыздығының жоғары болуына байланысты). Сондай-ақ саздың өзінің ісіну қабілетінің төмендігін ескере кету керек. (ПАА-БС) және (ПЭА-БС)-металл композициялары үшін мүмкін болатын екі байланысты қарастыру керек – координациялық байланыс және полиакриламидтегі оттегі пен азот атомдарындағы бөлінбеген электрон жұптарының, бентонит сазының белсенді орталықтары мен металдық торлардағы бос орбитальдардың есебінен электростатикалық байланыс. Сорбциялық мәліметтер 1-кестеде келтірілген.

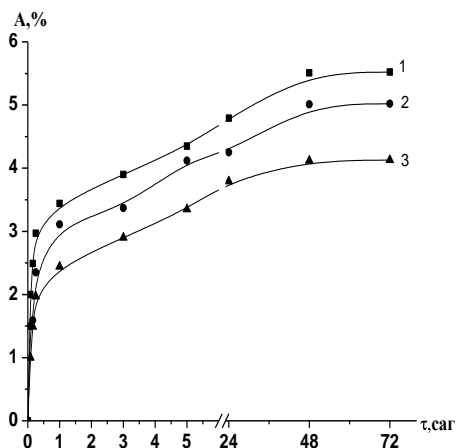
1-кесте. ПЭА-БС және ПАА-БС композициялық гелдердің әртүрлі металл ерітінділеріндегі ісіну дәрежесі

H ₂ O:ПЛ, %	NaCl, M				Металл иондары		
	0,1	0,15	0,5	1	[Ni ²⁺]=100 мкг/мл	[Zn ²⁺]= 100 мкг/мл	[Pb ²⁺]= 100 мкг/мл
ПАА	27,4	25,6	15,3	11,9	17	15	20
ПЭА	26,9	24,9	14,1	11,3	13	12	18
[ПАА-БС] 1:10	18,2	17,1	15,2	11,3	14	10	15
[ПЭА-БС] 1:10	17,1	16,2	13,3	10,6	11	8	12

Композициялық гелдердің өндірісте қолданылу ауқымын кеңейту үшін гелдердің сорбциялық қабілетін анықтау тиімді. Сол мақсатта композициялық гелдердің металл иондарын сорбциялау қабілеттері атомдық-адсорбциялық микроскопия әдісімен процестің кинетикасы анықталды. Сорбция процесі сорбент пен сорбат арасындағы әртүрлі әрекеттесуші күштер арқылы, осыған сәйкес сорбент қасиетінің өзгеруімен қатар жүретіні белгілі. Ауыр металл иондары бойынша

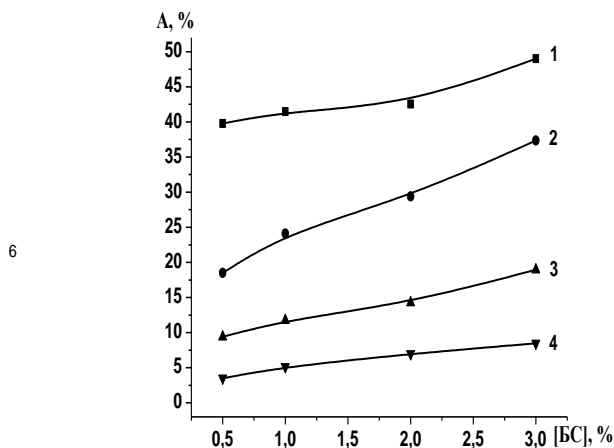
ПАА-ке қарағанда ПГЭА сорбциялау қабілеті төмен. Композициялық гельдердің, 2-суретте келтірілгендей, ең жақсы сорбциялық қасиет көрсететін Zn^{2+} , Ni^{2+} және Pb^{2+} ерітінділері екені анықталды. Оны металдардың заряды, өлшемі, электрондық құрылымы, полярлаушы әсері, электртерістігімен байланысты.

Композициялардың металдрады сорбциялау процесіне минералды компоненттің оң әсерін ескере кету қажет. Композиция құрамындағы БС мөлшерінің жоғарылауымен металдарды сорбциясы біртіндеп жоғарылайды, ал металл ерітінділерінің концентрациясы жоғарлаған сайын (3-сурет) гельдердің сорбциялау қабілеті төмендейді. Мұны металл мен гельдердің функционалдық топтарының арасындағы координациялық байланыстардан басқа, саз бөлшектерінің белсенді орталықтары мен композициядағы металл иондары қосымша электростатикалық әрекеттесу есебінен бентонит сазының металды байланыстыруға қосатын үлесімен түсіндіруге болады. Сондай-ақ таза саздың жоғары сорбциялық қабілетін ескеру қажет.



$t=25^{\circ}C$; БС-ПГЭА=1:10;
 $[Me^{+2}] = Zn^{2+}$ (1); Ni^{+2} (2); Pb^{2+} (3);

2-сурет. ПГЭА-БС композициялық
гельдерінің сорбциялау дәрежесі



$t=25^{\circ}C$; $[Ni^{+2}] = 5$ (1); 10 (2); 20 (3); 100
(4) мкг/мл

3-сурет. Никель иондарының ПГЭА-БС
(10:1) композициялық гельдеріне
сорбциясының БС мөлшеріне тәуелділігі

Қорыта келгенде, бұл жұмыста табиғи бейорганикалық полимер Маңырақ бентонит сазы мен полиакриламид және полигидроксиэтилакрилат полимерлері негізіндегі ағын суларды ауыр металл иондарынан тазартуға арналған химиялық тігілген композициялық гельдерді алу және олардың ісіну, сорбциялау қасиеттері зерттелді.

Әдебиеттер

1. Буренин В.В. Очистка производственных сточных вод от взвешенных частиц и других вредных примесей // Безопасность жизнедеятельности. 2007. - № 3. - С. 14-21.
2. Швецов В.Н., Морозова К.М., Мясников И.Н., Белевцов А.Н., Двинских Е.В. Классификатор технологий очистки сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2004. - № 5. - С. 40.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. -М.: Химия, 1982.168 с.
4. Бейсебеков М.Қ. Дәрілік препараттарды иммобилизациялау // Алматы:Қазақ университеті, 2006, -С. 53-63.
5. Бейсебеков М.Қ. Дәрілік және биологиялық белсенді заттардың полимерлік туындылары // Хим. Ғыл. док. дисс., -Алматы: КазНУ. - 2004. - 294 б.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГЛИНИСТЫХ ГЕЛЯХ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ПОЛИ-2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА

М.М. Бейсебеков, А. Народ, А.А. Сералин, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, А.К. Нурлибаев, Ж.А. Абилов

В этой работе были синтезированы химически сшитые композиционные гели. Были рассмотрены воздействия факторов внешней среды (рН, ионная сила, температура и т.д.) на свойства композитов и их сорбционная способность в отношении ионов тяжелых металлов. Установлено, что при увеличении содержания бентонитовой глины повышается сорбционная способность гелей.

SORPTION OF IONS HEAVY METALS ON THE CLAY GELS OF POLYACRYLAMIDE AND POLY-2-HYDROXYETHYLACRYLATE

М.М. Beisebekov, A.Narod, A.A. Seralin, R.S. Iminova, Sh. N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, A.K. Nurlibaev, Zh. A. Abilov

In this work were synthesized chemically cross-linked composite gels on the basis of nonionic polymers – polyacrylamide and, poly-2-hydroxyethylacrylate and bentonite clay. Action factors of outside surroundings were examined. It is established that at increase maintenance of bentonite clay raises sorption ability.

ӘОЖ 541.64:539.2:546.48

КОЛЛОИДТЫ КАДМИЙ СУЛЬФИДІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІН ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ МАТРИЦАСЫНА ЕНГІЗУ

М.С. Бисенғалиева, М.Н. Жүкүш, И.С. Иргібаева

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан, bismoldirs@mail.ru

Метилметакрилат мономерінде полиметилметакрилат ерітіндісінен CdS нанобөлшектерін тұндыруды қолданып, «полиметилметакрилат- кадмий сульфиді» нанокмпозиттерін синтездеу әдістемесі келтірілген. Полимеризация үрдісінде дефекттілік деңгейі жоғары бөлшектердің таралуымен байланысқан композиттің беткі қабаты мен наноматериалдың көлемінің спектрлі-люминесцентті қасиеттері арасындағы айырмашылық анықталды.

Оптикалық түссіз полимер ортасында шашыратылған $A^{2}B^{6}$ жартылай өткізгіштердің нанобөлшектері ерекше сызықты емес-оптикалық, люминесценті, фотокаталитикалық қасиеттерге ие және ғылым мен техниканың көп салаларында артықшылығы мол [1-5]. Қазіргі кезде полимерлі нанокмпозиттер синтезі аймағында көптеген зерттеулер «тұрақтандырғыш полимер – еріткіш» жүйесінде нанобөлшектерді синтездеуге бағытталған [6]. Полимеризацияға түсетін мономерлерді еріткіш ретінде қолдану құрамында нанобөлшектері бар ерітінділерден блокты нанокмпозиттерді синтездеуге мүмкіндік береді, сөйтіп арзан және экологиялық қауіпсіз үрдіс жүргізуге болады. Осы көзқарас бойынша, метилметакрилат (ММА) мономеріндегі оптикалық түссіз полимердің, яғни полиметилметакрилат (ПММА) ерітіндісі $A^{2}B^{6}$ қосылыстарының нанобөлшектерін синтездеу үшін ең тиімді жүйе болып табылады. Псевдо-матрицалық басқару – полимердің сулы ерітінділерінде металл нанобөлшектерінің өсуі мен агрегациясын жүзеге асыруға мүмкіндік беретін, басқарылып отыратын механизм, бұл механизмді Литманович және Паписов өз еңбектерінде сипаттаған [7]. Механизм гидрофобты-гидрофильді әрекеттесумен тұрақтандырылған өсіп жатқан бөлшек пен макромолекула арасында комплекс түзілуге негізделген. Бұл механизм суық ерітінділер үшін аз зерттелген. Берілген жұмыста мономер (метилметакрилат) және полимер (полиметилметакрилат) қоспасынан CdS нанобөлшектерін тұндыру үрдістері зерттелген.

Тәжірибелік бөлім

Метилметакрилат (ММА) төменгі диэлектрлік өтімділікке ие және көптеген тұздар онда аз ериді, кейбір жағдайда тіпті ерімеу мүмкін. Осыған байланысты кадмий сульфиді нанобөлшектерін тұндыру үшін кадмийдің үшфторацетатын таңдап алдық, себебі ол метилметакрилат мономерінде жақсы ериді. Мономерге кадмий сульфидін енгізу үшін алдымен кадмий үшфторацетатын дайындадық.

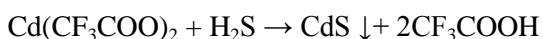
$\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ синтезі келесі әдіспен жүргізілді: 60-70° аралығында қыздырылған 85 мл 30% үшфторсірке қышқылы ерітіндісіне аздаған мөлшерде кадмий оксиді қосылады. Еріген соң, қоспа мұқият араластырылды. Алынған ерітінді 30-40 минут қыздырылып, фильтрленді. Қою сұйықтықты 1 күнге қалдырып, тұнған кристаллдар Бюхнер воронкасында сорылды, сумен шайқалып, кептірілді. Шығым 70-90 %-ды құрады. Алынған препарат (ч.д.а) реактив жіктелуіне сәйкес келеді.

Реакциялық қоспаларды дайындау.

Концентрациясы мономер массасынан 1,3 % $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ ММА-ға енгізіліп, полимеризация магнитті араластырғышпен және кері тоназтқышпен жабдықталған ыдыста мономер массасынан 0,1% инициатор (бензоил пероксиді) қосылып, 70°C жүргізілді. Қоспа қоюлана бастаған кезде (конверсия дәрежесі 13-15%), қыздыру тоқтатылды.

Кадмий сульфиді нанобөлшектері реакциялық қоспадан қарқынды араластырылып, жоғары қысымда (1,5 атм.) күкіртсутекпен тұндырылды. Күкіртсутек сұйылтылған хлор қышқылы мен натрий сульфидінің реакциясы арқылы алынды. Тұндыру аяқталған соң, күкіртсутек және қосымша ұшқыш синтез өнімдері реакциялық қоспадан аргонмен айдалды. Кейін қоспаға мономер массасынан 0,2% инициатор (бензоил пероксиді) қосылып, блокты нанокомпозит сынамалары термиялық полимеризация арқылы алынды. Инициатордың қосымша көлемінің алынуы реакциялық ортаға гигроскопиялы кадмий тұздары және күкіртсутекпен енетін ылғалға байланысты, себебі ылғал полимеризация процесін тежейді.

Бастапқы стадияда күкіртсутекпен металл иондары тұндырылады, келесі теңдеуге сәйкес кадмий сульфидінің жоғары дисперсті коллоидты лимон түстес ерітіндісі түзіледі.



Олигомер ортасында жақсы нәтижелерге қол жеткізілді. Бұл әдіс арқылы 0,4% моль үлесі бар CdS нанокомпозиттері алынды.

Полимердің қосымша молекулярлы массасының оның тұрақтандырғыш қасиетіне әсерін былай түсіндіруге болады. Псевдо-матрицалық механизм бойынша [7] полимер ерітінділері зерттелген, онда макромолекулалар жеке-жеке іркілдек құрылымды шумақ түзеді. Осындай жағдайда, жаңа фазаның өсуімен салыстырғанда, полимер молекуласы конформациясының өзгеруі тез өсетін бөлшектер жанында айналуы үшін қажет. Біздің жағдайда, енгізілген CdS мөлшерін көбейту үшін, концентрлі ерітінді ала отырып, тұрақтандыратын полимер концентрациясын ұлғайттық. Осындай концентрлі ерітінділердегі полимерлі жүйе ретсіз орналасқан стационар емес бөліктермен үздіксіз тор құрайды. Бұл бөліктердің ыдырауы мен қайта қалпына келуі жүйенің тұтқырлығын, яғни макромолекула конформациясының өзгеру жылдамдығын анықтайды. Әртүрлі полимер үшін ұқсас формада болатын және сегменттердің байланысу дәрежесін сипаттайтын $F(Z)$ функциясы тізбектің минимальды байланысуы үшін жеткілікті Z_{cr} тізбек ұзындығында лезде өзгереді. Z_{cr} мәні полимер табиғатына тәуелді, полиметилметакрилат үшін 120 элементарлы тізбекке тең. Егер бөліктердің мөлшері біршама үлкен болса, бір молекуланың бөлшектің бетінде эффективті адсорбциялануы үшін қажет конформацияны алуға макромолекуланың уақыты, бөлшектің өсу қарқынымен салыстырғанда, ұзақ болады. Осы жағдайда бөлшектердің бақыланбайтын өсуі және агломерациясы ірі дисперсті тұнбаның түзілуіне әкеледі. Бұл жоғары молекулалық массалы полимердің концентрлі ерітінділерде фаза түзілуін басқара алмайтындығын білдіреді. ПММА-ның молекулалық массасы және тор бөліктері аз болғанда, нанобөлшектердің өсуін тоқтату үшін және олардың агломерациясын, ірі дисперсті тұнбаның түзілуінің алдын алу үшін, макромолекуланың конформациясы біршама тез өзгереді.

Жартылай өткізгіш наноқұрылымдардың қасиеттері олардың мөлшеріне байланысты. Өлшеу микронды немесе нанометрлі диапозонда жүргізілгенде, материалдардың механикалық, сегнетоэлектрлік, ферромагнитті қасиеттері өзгереді. Жартылай өткізгіш нанобөлшектерінің жақсы қасиеті, көлемдік материал қасиетіне қарағанда, оптикалық қасиеттерінің ерекшелігі болып табылады. Жартылай өткізгіш нанобөлшектерінің жұтуының оптикалық спектрі бөлшектердің мөлшерін төмендеткенде, «көк» аймаққа жылжиды (толқын ұзындығының азаю жағына қарай) [8]. Жылжу әртүрлі үш себептен болу мүмкін: біріншіден, артық электронның электр өрісі әсер еткенде экситон энергиясының өсуі; екіншіден, төменгі вакантты күйдің артық электрондармен толтырылу эффекті; үшіншіден, электрондар мен тетікше әсерінен экситонды ауысудың осциллятор күші төмендейді.

Жарық генерациясынан зарядтың рекомбинациясы нанобөлшектердің люминесценциясына әкеледі. Люминесценция кезінде нанобөлшектер мөлшерін кішірейткенде, сәулелену спектрінің қысқа толқынды жылжуы байқалады.

Берілген зат үшін саңылау енінен үлкен энергиялы фотон әсерінен көлемді жартылай өткізгіште байланысқан экситон электрондық-тетікше жұбы түзіледі. Саңылау – жоғарғы толтырылған энергетикалық деңгейдің валенттік аймағы мен одан төмен жатқан жақын толтырылмаған деңгейдің өткізу аймағының энергия интервалы, өзге шектеулік аймақ ені (E_g). E_g шамасын есептеу үшін оптикалық тығыздықтың жиілік тәуелділігін қолданады, ол жұту сызығы аймағындағы (Урбах аймағы) нанокөмбіріктің электрондық спектрін өңдеу арқылы алынады:

$$D(\nu)h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2},$$

мұнда A – тұрақты шама. E_g шамасы абцисса осінен $(Dh\nu)^2 = f(h\nu)^2$ тәуелділігімен қиылатын бөліктің созылуына тең.

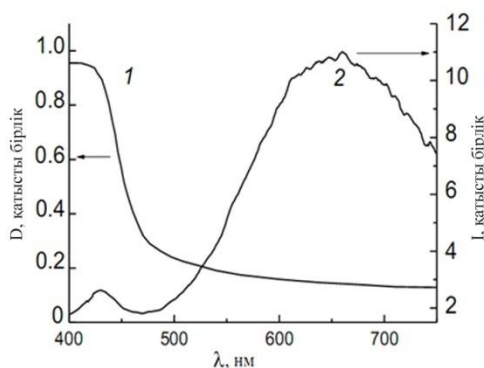
Нанобөлшектің радиусын есептеу эффективті масса жуықтауларын қолданып жүргізіледі, келесі формула бойынша:

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}},$$

мұнда h – Планк тұрақтысы; $\mu = \frac{m_h + m_e}{m_e m_h}$, келтірілген масса, мұнда $m_e = 0.21m_e$ және $m_h =$

$0.8m_e$ сәйкесінше электрон мен тетікшенің эффективті массалары, ΔE_g – нанобөлшек пен көлемді кристаллдағы шектеулік аймақ енінің айырымы.

Жартылай өткізгіш нанобөлшектерінің оптикалық қасиеттері олардың мөлшерімен қатар, бетінің құрамынан, дефектілігінен, оған адсорбцияланған еріткіш молекулаларының қасиеттерінен тәуелді. Нанокөмбіріктің жұту және фотолюминесценция спектрлері спектрофлуориметр СФ-46, Флюорат-02-Панорамада түсірілді.



1–сурет. ПММА/CdS нанокөмбіріктің жұту (1) және фотолюминесценциясының (2) оптикалық спектрлері

Таза ПММА-ның спектрлі аудандағы түссіз шекарасы шамамен 260 нм. Зерттелетін нанокөмбіріктің қарқынды жұту сызығы 425-470 нм ауданында жатады (1-сурет, 1-сызық). ПММА/CdS нанокөмбіріктің флуоресценция спектрінде екі максимум байқалады: 650 нм облысында беткі люминесценция, ол беткі дефектіден түзілген ұсақ торлар арқылы пайда болған экситондар рекомбинациясынан туындайды (электрон тетікше жұбы $e_{CB}^- + h_{VB}^+$), 430 нм көлемдік люминесценция экситондардың өзара аймағындағы рекомбинациясынан туындайды.

Қорытынды

CdS және ПММА негізіндегі оптикалық активті монодисперсті нанокөмбірікті (мөлшері 10 нм дейін) бірстадиялы синтездеу әдістемесі жасалды. Кадмий сульфиді метилметакрилат (еріткіш ретінде) ортасында тұндырылып, әрі қарай полимеризацияға ұшыратылды. Полимерленетін қоспада

CdS нанобөлшектерінің тұрақтандыруын қамтамасыз ететін механизм талқыланды. CdS және ПММА нанокомпозиттерінің спектрлі-люминесцентті қасиеттері зерттелді.

Әдебиет

1. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. 1998. 2, 125-129.
2. Sun, Y.-P., Riggs, J. E., Henbest, K., Martin, R. B. Nanomaterials as Optical Limiters // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 2000. 9, 481-503.
3. Willner I. and Willner B. Functional Nanoparticle Architectures for Sensoric, Optoelectronic and Bioelectronic Applications // Pure Appl. Chem. 2002. 74, 1773-1783.
4. Lakowicz J. R., Gryczynski I., Gryczynski Z., and Murphy C. J. Luminescence spectral properties of CdS nanoparticles // J. Phys. Chem. 1999. B103, 7613-7620.
5. Ghiordanescu V., Sima M., Nedelcu M., Giubelan M. Optical properties of polyaniline/CdS nanocrystals composite film // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2001. 3, 83-89.
6. Pedone L., Caponetti E., and Leone M. Synthesis and characterization of CdS nanoparticles embedded in a polymethylmethacrylate matrix // J. Colloid and Interface Science. 2005. 284, 495-500.
7. Литманович А.А., Паписов И.М. Получение нанокомпозитов в процессах, контролируемых макромолекулярными псевдоматрицами. Теоретическое рассмотрение // Высокомолек. соед. 1997. 39, 2, 323-327.
8. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. 1993. 115, 8706-8715.

THE EMBEDDING OF COLLOIDAL CADMIUM SULFIDE NANOPARTICLES IN PMMA MATRIX

M.S. Bissengaliyeva, M.M. Zhukush, I.S. Irgibaeva

The technique of synthesis of polymethylmethacrylate – cadmium sulfide nanocomposites involving precipitation of CdS nanoparticles from polymethylmethacrylate solution in methylmethacrylate monomer with its subsequent polymerization is presented. A difference between the spectral-luminescent properties of the surface composite layer and the nanomaterial bulk, connected with redistribution of particles with higher degree of imperfection closer to the surface during polymerization is revealed.

ВНЕДРЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В МАТРИЦУ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М.С. Бисенгалиева, М.М. Жукуш, И.С. Иргибаева

Представлена методика синтеза нанокомпозитов «полиметилметакрилат-сульфид кадмия» с применением осаждения наночастиц CdS из раствора полиметилметакрилата в мономере метилметакрилата с последующей его полимеризацией. Обнаружена разница между спектрально-люминесцентными свойствами поверхностного композитного слоя и объема наноматериала, связанная с перераспределением частиц с высоким уровнем дефектности ближе к поверхности в процессе полимеризации.

УДК 547.91

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ 4-ТИАЗОЛИДОНОВ

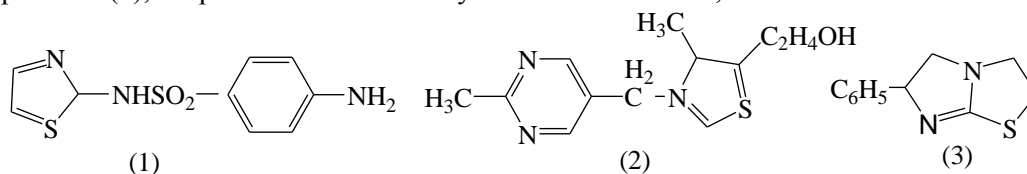
А.В. Болдашевский, С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, Т.С. Животова, К.А. Аяпбергенов

**Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда
Инновационный Евразийский университет, г. Павлодар
Luiziana_7@bk.ru, (7182)-60-65-64**

В статье рассмотрены некоторые результаты изучения реакционной способности 4-тиазолидонов при микроволновой активации.

Соединения, содержащие в молекулярной структуре тиазольную группировку, нашли широкое применение в медицинской практике. Это вызвано, во-первых, той исключительной ролью, которую играют в биоэнергетике организма вещества, полученные на их основе. Во-вторых, это

разнообразные виды физиологической активности этих соединений: противовоспалительная, противоопухолевая, противовирусная и др. /1, 2/. Одним из них является сульфамидный препарат – сульфотиазол (норсульфазол) (1), обладающий сильным бактерицидным действием. Тиазольный цикл входит в состав витамина В1 (тиамина (2) /3/. Сильными антигельминтными свойствами обладает тетрализон (3), открытый бельгийским ученым Янсеном /1,4/:

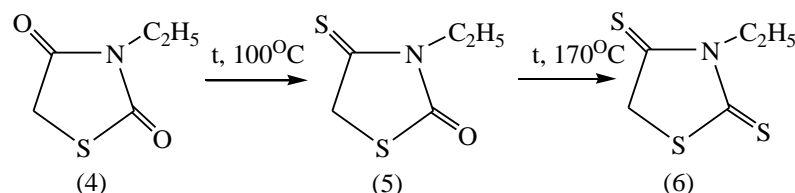


С химической точки зрения тиазоловые соединения благодаря своим разнообразным химическим свойствам, являются отличными исходными субстратами для формирования комбинаторных рядов гетероциклических соединений и моделирования структуры потенциальных биологически активных соединений, что и определяет высокую практическую значимость исследований в данном направлении. С другой стороны, различные производные тиазолов интересны с точки зрения таких классических вопросов теоретической органической химии, как реакционная способность, таутомерия, конформационный анализ и особенности электронного строения данных систем.

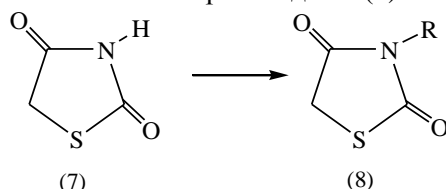
Одним из интересных в плане изучения строения и реакционной способности среди тиазоловых соединений является тиазолидиндион-2,4 («горчичноуксусная кислота») и 2-тиоксотиазолидин-4-он (роданин) /5/. В медицинскую практику внедрены стимуляторы эндогенного инсулина тиазолидиндионного ряда (троглитазон, пиоглитазон, розиглитазон, дорглитазон), которые стали отдельной фармакологической группой лекарственных средств в терапии инсулиннезависимого диабета. Производные роданина – эпальрестат является высокоэффективным ингибитором альдозоредуктазы и имеет определенные перспективы для лечения осложнений диабета (катаракты, нейропатии) /1-5/. Ряд оригинальных производных 4-тиазолидионов находятся на разных стадиях клинических исследований как потенциальные тиромиметические, противовоспалительные, антимикробные, противовирусные, противоопухолевые, тромболитические средства. С другой стороны 2,4-тиазолидиндионный и роданиновый циклы, благодаря разносторонней реакционной способности, являются «building blocks» для конструирования различных конденсированных и неконденсированных гетероциклических систем. Поэтому поиск структур-лидеров с использованием тиазолидинового каркаса («tempate») для целенаправленного синтеза биологически активных веществ в этом ряду соединений является перспективным. Для моделирования структуры новых веществ и синтеза комбинаторных библиотек нами изучаются производные тиазолидиндиона-2,4 и роданина. Следует отметить, что многие реакции синтеза их производных отличаются длительностью протекания и требуют создания определенных условий, что обусловлено их структурными особенностями.

Известно, что применение микроволнового облучения (МВО) способно значительно - в десятки и сотни раз способно уменьшить время протекания реакции /6/. В микроволновом поле многие полярные вещества способны разогреваться при воздействии на них электромагнитного излучения микроволнового диапазона (электромагнитные колебания с частотой примерно от 300 МГц до 300 ГГц). Анализ литературных данных показывает /6-8/, что метод МВ активации химических процессов применим практически ко всем типам органических реакций. Конечный результат химической реакции, проводимой в условиях МВО, зависит главным образом от природы исходных реагентов (их структурных особенностей и распределения электронной плотности в молекулах), от механизма реакции, от времени и мощности МВО, а также от типа применяемых в реакции носителя, катализатора и растворителя. При этом указанные выше факторы необходимо рассматривать в совокупности для каждого конкретного типа реакции. Поэтому разработка новых методов получения производных тиазолидинонов-4 не потеряла свою актуальность.

Производные тиазолидиндиона-2,4 вступают в реакции замещения, алкилирования и конденсации. Так, длительное нагревание производных 3-этилтиазолидиндиона-2,4 (4) с P₂S₅ в пиридине при 100°C приводят к 4-тиоаналогам (5). Дальнейшее нагревание 4-тиоаналогов с P₂S₅ в коллидине при 172°C ведет к образованию 4-тиороданинов (6) /7,8/:



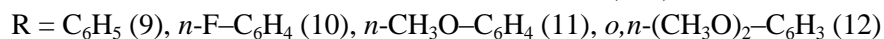
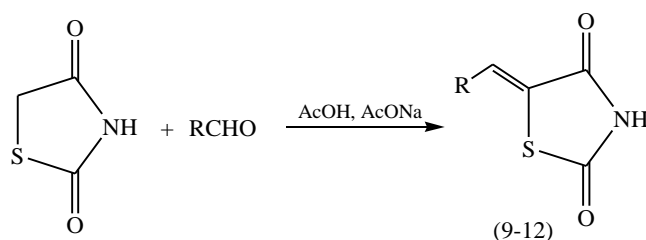
Алкилирование тиазолидиндионов-2,4 (7) с помощью алкилгалогенидов, диазометана или диметилсульфата приводит к образованию 3-алкилпроизводных (8) /4-9/:



Реакция может быть проведена с выделением Ag- или K-солями тиазолидиндионов-2,4, а также в присутствии водных и спиртовых растворов щелочей, CH_3ONa , K_2CO_3 и др. Ни в одном случае не наблюдалось замещение алкильными радикалами по положению 2. Калиевые соли тиазолидиндиона-2,4 вступают в реакцию с трихлорметилсульфонилхлоридом в хлороформе и образуют и образуют 3-производное (35) с хорошими выходами.

В тиазоловом цикле молекул тиазолидиндионов-2,4 атомы водорода в положении 5 обладают достаточной подвижностью, что позволяет провести конденсацию с ароматическими альдегидами (41). Реакция проходит в среде уксусной кислоты в среде минеральных кислот при длительном нагревании.

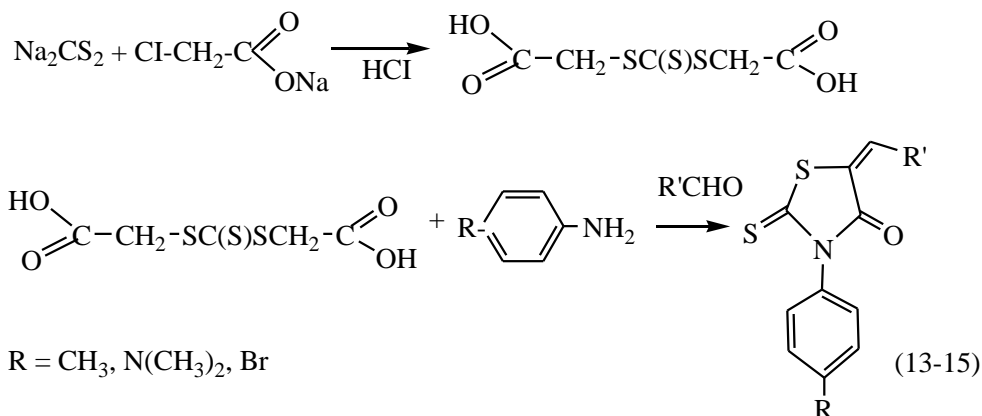
С целью оптимизации процесса нами изучено влияние микроволнового излучения на реакционную способность тиазолидин-2,4-диона (1) в реакции с различными ароматическими альдегидами с получением 5-арилиденпроизводных тиазолидин-2,4-диона (9-12). Для сравнения синтез веществ (2-5) проводили также в классических условиях (3-5 час) (мощность облучения 50-750 Вт).



Применение микроволновой активации реакционной среды при мощности облучения 50-750 Вт (частота 2,45 Гц) позволило нам значительно сократить время реакции и получить целевые продукты с выходом 67-80%.

Микроволновому облучению подверглась реакционная смесь, состоящая из тиазолидин-2,4-диона (0,01 моль), безводного ацетата натрия (0,01 моль) и соответствующего ароматического альдегида (0,0125 моль) в 10 мл AcOH. Установлено, что при мощности облучения 750 Вт целевые продукты (9-12) удается синтезировать в течение 3-10 минут. Выходы веществ (9-12) после перекристаллизации из AcOH аналогичны выходам в классических условиях и составляют 67-80% в зависимости от природы радикала в исходном альдегиде.

Другим изучаемым нами объектом исследований является 3-R-роданины, получаемые взаимодействием тиокарбонил-бис-тиогликолевой кислоты с *n*-замещенными производными анилина, которые в условиях реакции Кневенагеля микроволновой активацией (750 Вт) превращены в 5-арилиденпроизводные (54-66%) (13-15) по следующей схеме:



Строение и состав полученных соединений (13-15) доказаны данными ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии, элементного анализа.

Литература

1. Singh S.P., Parmar S.D., Raman K. Chemistry and biological activity of thiazolidinones // Chem. Rev. -1981. -Vol. 81. – С.175-203.
2. Vicini P., Geronikaki A. and et. Synthesis and antimicrobial activity of novel 2-thiazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2006. – Vol.14. –P.3859-3864.
3. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. -М.: Высшая школа, 1978. - 559 с.
4. St Laurent D.R., Gao Q., Wu D.D. Regioselective synthesis of 3-(heteroaryl)-iminothiazolidin-4-ones // Tetrahedron Letters, 2004. –Vol. 45(9). –P.1907-1910.
5. Colombo A., Carles Fernandes J. And et. Stereomeric studies on the oxidation and alkylation of 4-thiazolidinones // Tetrahedron Letters. -2008. -Vol.49. -P.1569-1572.
6. Kappe C.O., Stadler A. Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry. - Weinheim:Wiley-VCH, 2005. - 410 p.
7. Крус К., Масиас А., Белецкая И.П. Взаимодействие хлорангидрида хлоруксусной кислоты с солями N-алкил(арил)дитиокарбаминовой кислоты // Журнал органической химии. 1988. – Т.24. –Вып.7. – С.2024-2026.
8. Bouzroua S., Bentarzi Y., Kaoua R. And et. A convenient one pot preparation of 4-thiazolidinones from enamino-lactones // Org. Commun. -2010. –Vol.3:1. – P.8-14.
9. Singh S.P., Parmar S.S., Raman K., Stenberg V.I. Chemistry and biological activity of thiazolidinones // Chem. Rev. 1981. – Vol.81. – No 2. – P.175-203.

КЕЙБІР 4-ТИАЗОЛИДОНДАРДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МҮМКІНШІЛІКТЕРІ

А.В. Болдашевский, С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, Т.С. Животова, К.А. Аяпбергенов

Мақалада 4-тиазолидондардың реакциялық қабілеттіліктерінің кішітолқынды сәулелендіру жағдайындағы кейбір нәтижелері қарастырылған.

SYNTHESIS AND FUNCTIONAL POSSIBILITY OF SOME 4-TIAZOLIDONOV

A.B. Boldachevsky, S.D. Fazylov, O.A. Nurkenov, T.S. Zhyvotova, K.A. Aiapbergenov

In the article some results of a study of reactivity of 4-under microwave activation thiazolidonov

УДК 541.64

АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ β -ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДІНІҢ АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН СОПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ГИДРОГЕЛЬДЕН НИКЕЛЬ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ БОСАП ШЫҒУ ДӘРЕЖЕСІНЕ ӘРТҮРЛІ ФАКТОРЛАРДЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

**А.Р. Галиева, Г.Қ. Құдайберген, Е.М. Тажбаев, М.Ж. Бүркеев,
Т.С. Жұмағалиева, А.Т. Қажмұратова**

**Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды Мемлекеттік университеті, Қарағанды қаласы, Қазақстан,
e-mail: gulshahar90@mail.ru**

Мақалада полимерлі матрицадан никель иондарының босап шығуына ортаның рН мен температурасының әсері қарастырылды. Сыртқы ортаны өзгерте отырып, полимерден металдың босап шығуын бақылап отыруға болатыны анықталды. Бұл катализатор ретінде қолданыла алатындай ортада никельдің мөлшерін реттеуге мүмкіндік береді.

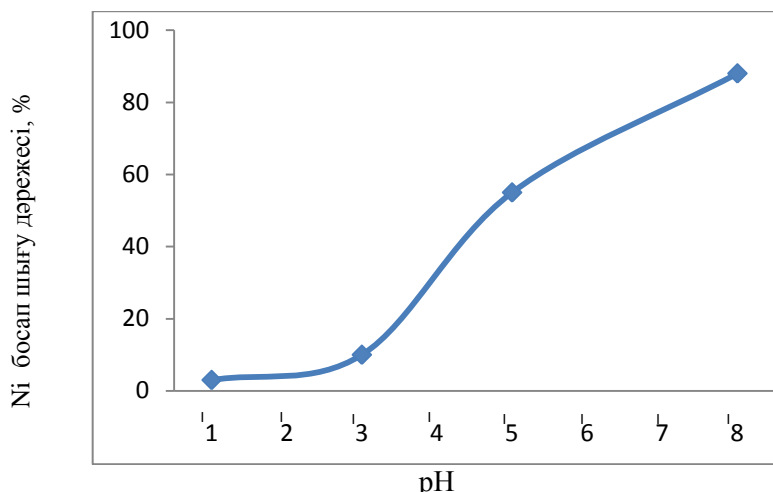
Нанохимия бағытындағы зерттеулердің бірі химия және мұнайхимиясы үшін жаңа катализаторлар алу, нанокристалдардағы каталитикалық реакциялар механизмін зерттеу қызықты болып табылады. Беттік қабаттың үлкендігі және бөлшектердің мөлшерінің аздығы жоғары реакциялық қабілеттілігін көрсетеді, ал асыл металдар коллоидтары көп уақыттан бері катализде қарқынды түрде қолданылуда [1, 2].

Біздің көзқарасымыз бойынша нанобөлшектерді катализде қолдану үлкен мүмкіндіктер ашады, сондықтан нанокристалды гетерогенді катализаторлар мен тасымалдағыштар жасалынатындай жаңа синтез әдістерін өндіру өзекті мәселеге айналып отыр.

Қазіргі кезде нанотехнология кең таралуда, оның ішінде металдың кішкентай бөлшектерінен тұратын полимерметалдық композицияларды алу маңызды мәселе болып табылады. Практикалық жағынан бұл композициялар бірқатар қасиеттерге ие: полимерлі матрицаны тұрақтандыру, ұзақ уақыт аралығында металл бөлшектерін тотығу мен агрегациядан сақтай алу, катализатордың реакция өнімдерінен оңай бөлініп алынуы, полимердің ісінуін реттей отырып катализ үрдісін бақылап отыру. Осыған байланысты осы бағытта біз үшін бұған дейін синтезделінген [3] 16,8:83,2 құрамды акрил қышқылының β -винилоксиэтиламинінің акрил қышқылымен (АҚ; β -ВОЭА–АҚ) сополимері негізіндегі гельдерді полимерлі ретінде қолдану қызықты болып табылды. Осы мақсатта АҚ; β -ВОЭА–АҚ сополимері негізіндегі полимер матрицасында никельді тотықсыздандыру арқылы полимерметалдық композициялар алынды [4].

Алдыңғы жұмыстарда АҚ; β -ВОЭА–АҚ сополимерінің ісіну дәрежесіне ортаның рН, температура мен органикалық еріткіштердің әсері зерттелінген [3] және бұл гидрогельдің негізінде никельдің ультрадисперсті бөлшектері алынған [5-6]. Полимерлі матрица ретінде стимулсезімтал гидрогельді қолдану металл бөлшектерінің мөлшерін реттеуге және ультрадисперсті Ni бөлшектерінің босап шығуын, сонымен қатар полимер ісінуін реттеп отырып, катализ үрдісін бақылауға мүмкіндік береді.

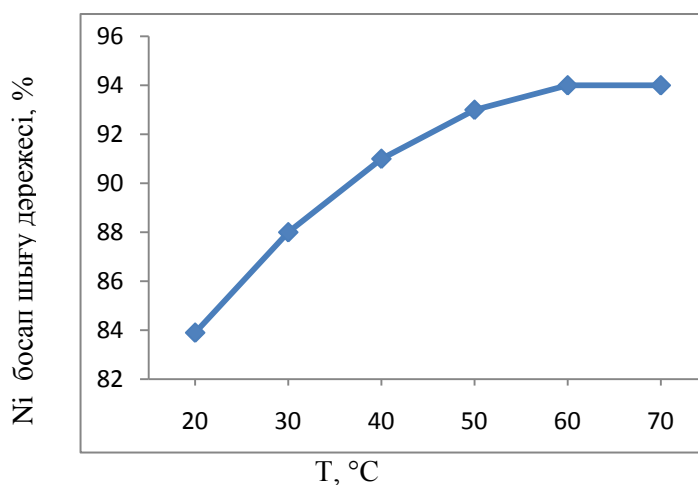
Ортаның рН каталитикалық және электрокаталитикалық үрдістерінде маңызды фактор болатындықтан, осы жұмыста полимерден Ni босап шығу дәрежесіне осы параметрдің әсерін кондуктометрлік әдіспен қарастырдық (1-сурет).



1-сурет. АҚ:β-ВОЭА – АҚ (16,8:83,2 мол.%) сополимерлерінің негізіндегі гидрогельдерден никель бөлшектерінің босап шығу дәрежесіне ортаның рН әсері

Біз ортаның рН мен никель иондарының босап шығу дәрежесі арасында сызықты қатынас емес екендігін анықтадық. Бұл әлсіз тігілген АҚ:β-ВОЭА – АҚ сополимерінің коллапстану қасиетіне байланысты, яғни сыртқы ортаның азғана өзгерісінде полимердің көлемін оннан жүз есеге өзгерте алуы. Берілген жағдайда бұл орта рН мәндерінің өзгерісі. Коллапстанған жағдайда полимерлі тордың құрылымы ерітіндідегі никель бөлшектерінің диффузиясына кедергі болады. Тәжірибе барысында ортаның рН жоғарлатқанда полимердің ісінетіні көрінді, нәтижесінде макротізбектер үлкейіп, никель ерітіндіге еркін кіре алатыны байқалды.

Назар аударуға қажетті тағы да бір фактор ол – температура. 2-суретте никель иондарының босап шығуына температураның әсерінің графигі келтірілген.



2- сурет. АҚ:β-ВОЭА – АҚ (16,8:83,2 мол.%) сополимерлерінің негізіндегі гидрогельдерден никель бөлшектерінің босап шығу дәрежесіне температураның әсері

Бұрынғы жұмыстарда сополимердің ісінуіне температураның әсері аз екені анықталды [4]. Осыған байланысты никельдің босап шығуына температураның әсері әлсіз болатынын күту керек еді, бірақ тәжірибелік мәліметтерге қарағанда температура жоғарлаған сайын босап шығу дәрежесі жоғарлайтыны байқалады. Температура көтерілген сайын никель нанобөлшектерінің шығуының жоғарылауы нанокатализатор бөлшектерінің диффузиясының тездетілуімен түсіндіріледі.

Осылайша АҚ:β-ВОЭА – АҚ гидрогельдерінің негізіндегі полимерлі матрица көлемдерінен Ni нанобөлшектерінің босап шығу дәрежесіне температура мен қоршаған ортаның рН сияқты сыртқы факторлардың әсер ететіні анықталды. Алынған нәтижелер бойынша Ni нанобөлшектерін катализатор ретінде одан әрі қарай қолдануда өзекті болып табылатыны туралы айтуға болады.

Әдебиеттер

1. Бимендина Л.А., Яшкарлова М.Г., Кудайберген С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы (получение, применение, свойства) // Под ред. Б.А.Жубанова. Семипалатинск: Семипалат.гос.ун-т, 2003 – с. 285.
2. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованных комплексами. М: Наука, 1991 – с. 448.
3. Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Сугралина Л.М., Жапарова Л.Ж. Гидрогели сополимеров β -винилоксиэтиламида акриловой кислоты с ненасыщенными карбоновыми кислотами // Высокомолекулярные соединения, 2007, Т.А49, №11, С.1999-2003.
4. Инновационный патент на изобретение № 2009/0560.1. Способ получения полимер-металлических комплексов для каталитических систем. Заявка от 22.04.2009. С08F 4/44 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Тусупбекова Г.К., Галиева А.Р.
5. Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Галиева А.Р. Исследование возможностей получения ультрамельких частиц никеля с помощью полимерной матрицы // Физика и химия наноматериалов: Сборник материалов II Международной школы-конф.молод.ученых (12-16 октября 2009г, Томск) – Томск: Изд-во «ТМЛ-Пресс», 2009 – с. 528.
6. Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т. Полимер – металлические композиции сополимера β -винилоксиэтиламида акриловой кислоты и акриловой кислоты с никелем // III Международная научно-практическая конференция «Теоретическая и экспериментальная химия» - Караганда: Изд-во КарГУ, 2006 – с.254-256

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ВЫСВОБОЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ИЗ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ β – ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

А.Р. Галиева, Г.К. Кудайберген, Е.М. Тажбаев, М.Ж. Буркеев, Т.С. Жумагалиева, А.Т. Кажмуратова

В статье рассмотрено влияние pH среды и температуры на высвобождение ионов никеля из полимерной матрицы. Установлено, что, изменяя внешние условия можно регулировать высвобождение металла из полимера в окружающую среду. Это делает возможным контролировать содержание никеля в среде, где он может быть использован в качестве катализатора.

INVESTIGATION OF INFLUENCE DIFFERENT FACTORS ON LIBERATION NICKEL NANOPARTICLES INTO THE HYDROGELS BASED ON COPOLYMERS β -VYNILOXYETHYLAMIDE OF ACRYLIC ACID WITH ACRYLIC ACID.

A.R. Galieva, G.K. Kudaibergen, E.M. Tazhbaev, M.Zh. Burkeev, T.S. Zhumagalieva, A.T. Kazhmuratova.

The article considers the influence of pH and temperature on the release of nickel ions from the polymer matrix. It is established that release of metal from the polymer to the environment may be controlled by changing the external conditions. This makes possible to control the content of nickel in the environment where it can be used as a catalyst.

УДК 547.362:37

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Е.Г. Гилязов, А.И. Абилхайров

**Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау, Республика Казахстан,
E-mail: aing-atr@nusat.kz**

Статья посвящена синтезу новых мономеров на основе циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов. Новые мономеры получены путем взаимодействия хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими спиртами. Синтезированы метакриловые эфиры циклических и O,S,N-содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов, определены их физико-химические свойства, установлена структура методами ИК-, ПМР-спектроскопии. Благодаря наличию нескольких реакционноспособных центров (двойные, тройные связи) и содержанию циклогексановой, пирановой, тиопирановой, пиперидиновой группировок, эти соединения могут быть важными объектами исследования химических превращений и получения на их основе целого ряда перспективных веществ.

Из литературы известно что, непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов являлись объектом исследования ряда ученых за последние годы. Однако этот класс соединений изучен только на основе соединений пропаргилового спирта и непредельных кислот (малеиновой, кротоновой, сорбиновой, акриловой и метакриловой) как ацилирующих агентов. Определенный интерес в этом направлении исследований могут иметь непредельные сложные эфиры циклических и O,S,N – содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов. Производные ацетиленовых спиртов, в зависимости от строения, обладают весьма ценными свойствами. Известно их применение в качестве лекарственных и биологических активных веществ /1/, как эффективных ингибиторов коррозии /2, 3/. В настоящее время наблюдается тенденция в развитии исследований по созданию лекарственных, биологических активных и других направленного действия соединений с пролангированными свойствами, путем введения активных групп в полимерную цепь /4/.

Благодаря наличию нескольких реакционноспособных центров (двойные, тройные связи) и содержанию циклогексановой, пирановой, тиопирановой, пиперидиновой группировок, эти соединения могут быть доступными объектами исследования химических превращений и получения на их основе целого ряда перспективных веществ.

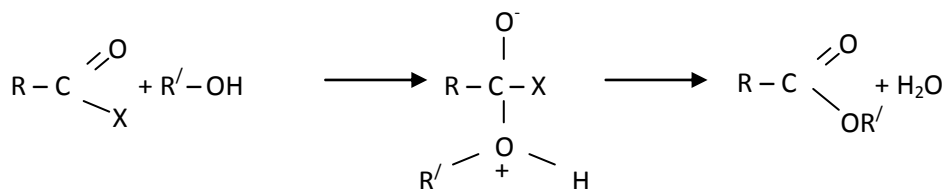
Общеизвестными методами синтеза сложных эфиров являются: 1) взаимодействие кислот со спиртами, 2) взаимодействие хлорангидридов или ангидридов кислот со спиртами, 3) реакция переэтерификации /5, 6/.

Нуклеофильная сила соединений (спиртов) общей формулы R-OH зависит от электронной плотности на атоме кислорода. В случае спиртов алифатического ряда алкильные группы, связанные с гидроксилем, увеличивают электронную плотность на атоме кислорода вследствие положительного индуктивного эффекта. Напротив, в фенолах электронная плотность на атоме кислорода понижена из-за взаимодействия неподеленной электронной пары атома кислорода с π -электронным облаком бензольного кольца. Поэтому спирты ацилируются значительно легче, чем фенолы. Применение ангидридов и хлорангидридов кислот в качестве ацилирующего средства особенно важно в тех случаях, когда проводят реакцию с мало реакционноспособными третичными спиртами и фенолами. Хлорангидриды и ангидриды кислот являются более сильными ацилирующими агентами, чем кислоты. Это объясняется тем, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы и этих соединений больше, чем в карбоновой кислоте, причем у хлорангидридов кислот больше, чем у ангидридов кислот. Следует заметить, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы у сложного эфира меньше, чем у соответствующей кислоты.

В связи с этим производные кислот, по увеличению величины положительного заряда на углеводородном атоме карбонильной группы, могут быть расположены в следующий ряд:



Механизм ацилирования спиртов хлорангидридами кислот выражается следующей схемой:



Экспериментальная часть

Масс-спектры получены на приборе MX-1303 при энергии ионизации 50 эВ с прямым вводом образца в источник ионов. Масс-1330 при энергии ионизации 70 эВ. Спектры ПМР записаны на приборе РЯ-2310 (60 мгц), внешний эталон ГМДС, растворитель CCl₄. ИК-спектры получены на приборе UR-20 в тонком слое.

1-Метакрилоилокси-1-этинилциклогексан (V). 12,4г (0,1 моль) 1-этинилциклогексан-1-ола и 0,1г ингибитора гидрохинона растворяли в 50 мл пиридина. При перемешивании, при комнатной температуре прикапывали 12,54г (0,12 моль) свежеперегнанного с т.кип. 95°C хлорангидрида

Непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов 1-метакрилоилокси-1-этинилциклогексан (V), 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран (VI), 4-метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротиопиран (VII), 4-метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин (VIII) синтезировали при соотношении ацетиленовых спиртов I-IV и хлорангирида метакриловой кислоты 1:1,2. Физико-химические характеристики и выходы метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов даны в таблице 1.

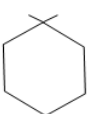
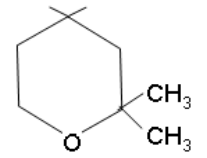
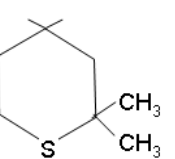
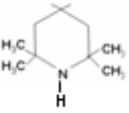
Таблица 1- Физико-химические характеристики и выходы метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

№ соединений	T _{кип} , °C, мм рт. ст.	T _{пл.} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Выход, %
V	95(4)	–	1,4775	0,9947	85
VI	96(2)	–	1,4750	1,0470	72
VII	130(4)	–	1,5110	1,0450	65
VIII	–	135	–	1,3961	58

Реакцию проводили путем нагревания при 80-95°C в среде безводного пиридина в присутствии ингибитора полимеризации ирганокса в течение 3-4 часов. Соединения XI – XIII представляли собой бесцветные жидкости, соединение XIV твердое вещество.

Строение синтезированных сложных непредельных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов подтверждено ИК- и ПМР-спектрами (таблица 2).

Таблица 2 - ИК- и ПМР- спектры метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов CH₂ = C(CH₃)COO – R – C ≡ CH

	R	Химические сдвиги, б.м.д.				ИК – спектры, см ⁻¹			
		H ₂ C=C	HC≡C-	-CH ₂ -	-CH ₃	C=C	C=O	C≡C	-C≡CH
		5,48 - 5,98	2,52	1,24-2,22	1,68	1637	1720	2110	3300
I		5,50 - 5,96	2,68	0,84-2,3	1,08-1,8	1640	1730	2118	3300
II		5,94-6,20	2,57	1,92	1,22	1637	1728	2116	3300
III		5,92-6,30	2,60	1,89	1,23	1620	1712	2110	3250

Данные ИК-спектроскопии показали, что в спектрах сложных эфиров отсутствует характеристическая частота валентных колебаний – OH группы в области 3330-3295 см⁻¹, которая присутствует в ИК-спектрах третичных ацетиленовых спиртов I – IV.

Спектры всех синтезированных соединений имеют частоты поглощения, характерные для валентных колебаний концевой ацетилена и однозамещенного алкина в области 3300, 2110 - 2118 см⁻¹. Появляются новые полосы поглощения, соответствующие частотам валентных колебаний у C=O и C=C связи в областях 1728, 1730, 1720, 1712, 1640, 1637, 1620 соответственно к соединениям V – VIII.

В спектрах ПМР соединений V и VI сигналы протона этиновой группы проявляются синглетом в области 2,52 и 2,68 м.д., метильной группы для V, синглетом при 1,68 м.д., а на VI в виде мультиплета при 1,08-1,8 м.д., метиленовой группы в области 1,24-2,22 и 0,84-2,3 м.д. м.д., сигнал протона двойной связи выходит дублетом 5,48-5,98 м.д. и 5,50 - 5,96 м.д.

Таким образом, взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими спиртами синтезированы метакриловые эфиры циклических и O,S,N- содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов, определены их физико-химические свойства, установлена структура методами ИК-, ПМР- спектроскопии.

Литература

1. Азербайев И.Н. Химия производных ацетилена. Избранные труды. Алма-Ата, «Наука», Каз. ССР, 1976, 352 с.
2. Караев С.Ф., Гараева Ш.В. Пропаргиловые эфиры. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 9, -С. 1775-1800.
3. Иванов Е.С. Ацетиленовые эфиры - эффективные ингибиторы коррозии стали. Тезисы докладов VI Всесоюзной научной конференции по химии ацетилена. Баку, изд-во Азинефтехим. 1979, -С. 19.
4. Исэ Н. и Табуси И. Полимеры специального назначения. Перевод с японского, под редакцией док. хим. наук В.А.Розенберга М.: «Мир», 1983, 204.
5. G.F.D'aleluo and R.C.Evers Linear polymers of acrylyc monomers containing a acetylenic moiety. J.Polym. Sci., 1967, part A-I, v. 5, p. 818-832.
6. G.F.D'aleluo and R.C.Evers Linear polymers of some vinyl monomers containing atrminal acetylenic group. J.Polym. Sci., 1967, part A-I, v. 5, p. 999-1014.

ЦИКЛДІ ЖӘНЕ ГЕТЕРОЦИКЛДІ АЦЕТИЛЕН СПИРТТЕРІ НЕГІЗІНДЕ МОНОМЕРЛЕР СИНТЕЗІ

Е.Ғ. Ғилазов, А.И. Әбілхайыров

Мақала циклді және гетероциклді ацетиленді спирттер негізінде жаңа мономерлер синтездеуге арналады. Жаңа мономерлер сәйкес спирттерді метакрил қышқылының хлорангидімен әрекеттестіру жолымен алынған. Синтезделген циклді және құрамында O,S,N-бар гетероциклді ацетилен спирттерінің метакрил эфирлерінің физика-химиялық қасиеттері анықталып, құрылысы ИК-, ПМР-спектроскопия әдістерімен дәлелденген. Құрамында бірнеше реакцияға қабілетті орталықтардың (екі, үш байланыстардың) және циклогексан, пиран, тиопиран, пиперидин топтарының болуы, бұл қосылыстардың химиялық өзгерістерді зерттеудің ыңғайлы объектісі болады және олардың негізінде маңызды заттардың тұтас қатары алынуы мүмкін.

SYNTHESIS OF MONOMERS ON THE BASIS OF CYCLIC AND HETEROCYCLIC ACETYLENE ALCOHOLS

T.G. Gilazhov, A.I. Abilkhairrov

The article is devoted to the synthesis of new monomers on the basis of cyclic and heterocyclic acetylene alcohols. New monomers obtained by interaction chloride of metacrylic acid with the corresponding alcohols. Synthesized methacrylic esters of cyclic and O,S,N- containing heterocyclic acetylene alcohols, are defined by their physical-chemical properties, set the structure of the methods of IR, the DMR-spectroscopy. Thanks to the presence of several reactive centers (double, triple) communications and content of cyclohexane, piran, thiopiran, piperidino groups, these connections can be important convenient objects of study of chemical transformations and obtaining on their basis of a number of promising substances.

УДК 661.1:541.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИИ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ

А.Н. Дюрягина¹, Е.А. Кулёмина¹

Северо-Казахстанский государственный университет им. Козыбаева, г. Петропавловск

Определены равновесные характеристики адсорбции на поверхности пигмента в зависимости от концентрационных факторов и температуры дисперсионной среды. Изучены кинетические закономерности поверхностной активности бинарных, тройных гомогенных и гетерогенных модельных систем. Осуществлена оценка механизмов процесса адсорбции.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), применяются в процессе получения лакокрасочных материалов в качестве диспергаторов, стабилизаторов, пластификаторов, смачивателей выполняют роль поверхностно-активных добавок, существенно изменяющих природу межфазной границы, вследствие чего появляется возможность целенаправленного регулирования основных эксплуатационных свойств дисперсных систем (1-3)см.

Механизм действия ПАВ в процессах с быстро изменяющимися параметрами изучен не достаточно, и единой теории подбора ПАВ в связи с их многофункциональностью не существует (4). Выявление закономерностей поведения ПАВ в неравновесных технологических процессах на границах раздела фаз необходимо для более глубокого понимания механизма действия этих веществ и, как следствие, повышение эффективности применения ПАВ.

В этой связи представлялось целесообразным установить влияние качественно-количественного состава жидкой фазы на закономерности развития адсорбционных процессов на всех стадиях, с начала контакта составляющих суспензии до момента достижения равновесных (стабилизированных) структур (τ , мин), и их эволюцию с изменением температуры ($T=283-313$ К).

В качестве объекта исследования было выбрано органическое аминопроводное АС (ТУ 655-РК 05606434-001-2000), структура которого состоит из чередующихся полярных и неполярных участков, сто обеспечивает дифильность молекул (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики АС

Структурная формула	Мг	Аминное число, мг НСI/г	Показатель преломления n_D^{20}
R^1-NH_2, R^1-NH-R^2 , где R^1 - бутил, R^2 -2-этил-2-гексенил (в отношении 1:3)	283	30	1,49

Матрицей для изучения адсорбционных процессов АС в толуоле (ГОСТ 14710-78) являлся широко применяемый в лакокрасочных композициях пигмент - алюминиевая пудра (марки ПАП – 2, ГОСТ 5494-71).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований оптимизировали содержание ПАВ в исходных растворах и расходы алюминиевой пудры. В качества критерия оптимальности, обеспечивающего при измерениях лучшую разрешающую способность, определили ширину интервала изменений коэффициентов оптического пропускания ΔT в зависимости от концентрации АС в растворе толуола. Приемлемый показатель по ΔT (не менее 70%) отмечали в растворах с содержанием АС $1г/дм^3$.(табл.2).

Влияние расхода алюминиевой пудры иллюстрирует зависимость, представленная на рисунке 1. По мере увеличения массы алюминиевой пудры адсорбция АС увеличивалась и достигла

насыщения при 0,4 г. В дальнейших исследованиях все опыты проводили в суспензиях с концентрацией АС на уровне 1 г/дм³ и массой алюминиевой пудры – 0,4 г.

Таблица 2. Коэффициент оптического пропускания в зависимости от концентрации АС

С (ПАВ), г/дм ³	Т, %		
	λ , нм		
	400	440	490
0	100	90	92
0,25	75	76	80
0,5	56	65	76
1	30	54	69
2	10	31	53

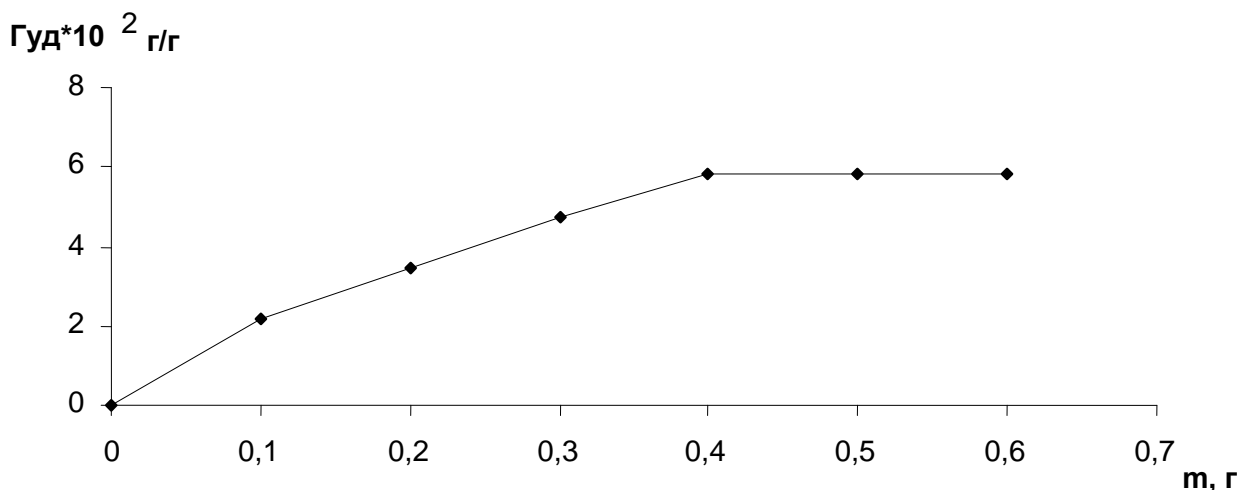


Рисунок 1. Зависимость удельной адсорбции ПАВ от массы адсорбента

С момента смешивания (который принимали за начало опытов) включали секундомер и через определенные промежутки времени фотометрически (КФК-3-01) регистрировали значения коэффициента оптического пропускания (Т, %).

Все опыты проводили в термостатируемом режиме при постоянном перемешивании и фиксированных количествах алюминиевой пудры и ПАВ. По завершении операций составляющие суспензии быстро разделяли центрифугированием, при тех же температурных режимах, при которых выполняли опытные исследования.

Развитие процесса адсорбции контролировали по остаточному содержанию в растворе ПАВ (5), с использованием калибровочной зависимости $T, \% = f(C_{\text{ПАВ}})$.

Как свидетельствуют полученные данные (табл.3), в результате адсорбции на поверхности пигмента (Т=293 К) концентрация АС в растворе уменьшается и при достижении адсорбционного равновесия становится постоянной и равной $C=0,062$ г/дм³. Адсорбционное равновесие фиксировали по истечении 100 мин.

Таблица 3. Показатели удельной адсорбции АС в зависимости от времени экспозиции суспензий

τ , мин	Т, %	С дозир, г/дм ³	С, г/дм ³
10	41	1	0,776874
20	53	1	0,549959
30	62	1	0,411326

40	68	1	0,329677
50	73	1	0,266963
60	76	1	0,231365
70	80	1	0,186027
80	84	1	0,142901
90	88	1	0,101782
100	92	1	0,062491
110	92	1	0,062491

Отметим, что восходящий участок на кинетических зависимостях отвечает области формирования во времени адсорбционного слоя и включает последовательные макростадии:

1. Диффузию АС из объема дисперсионной среды к поверхности твердофазной алюминиевой пудры и образованию этого слоя.

2. Адсорбцию ПАВ.

Т, %

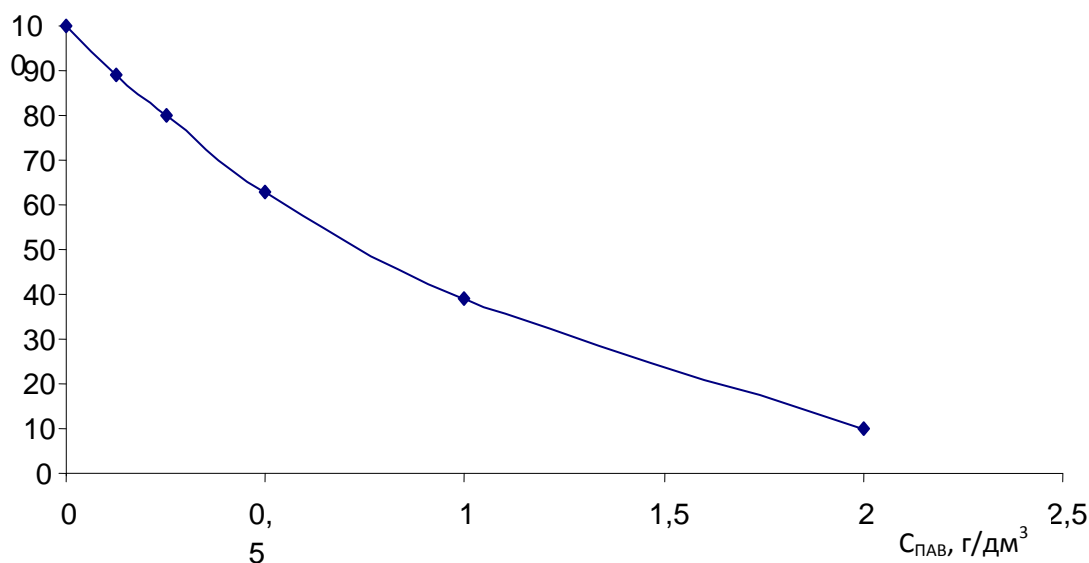


Рисунок 2. Калибровочная зависимость $T, \% = f(C_{\text{ПАВ}})$

По современным представлениям (Дис), вторая стадия включает безактивационное связывание молекул ПАВ с поверхностью в предсорбционное состояние. В этом состоянии слабой связи полярные группы АС диффундируют по поверхности до встречи с активным центром и протекание хемосорбционного взаимодействия. В отличие от физической адсорбции, протекающей с небольшим тепловыделением и практически безактивационно, хемосорбцию-образование поверхностных соединений - характеризует энергия активации (E_a)

Аналогичные опыты были проведены при температурах 283 и 313 К. Кинетические зависимости адсорбции ПАВ при различных температурах представлены на рисунке 3.

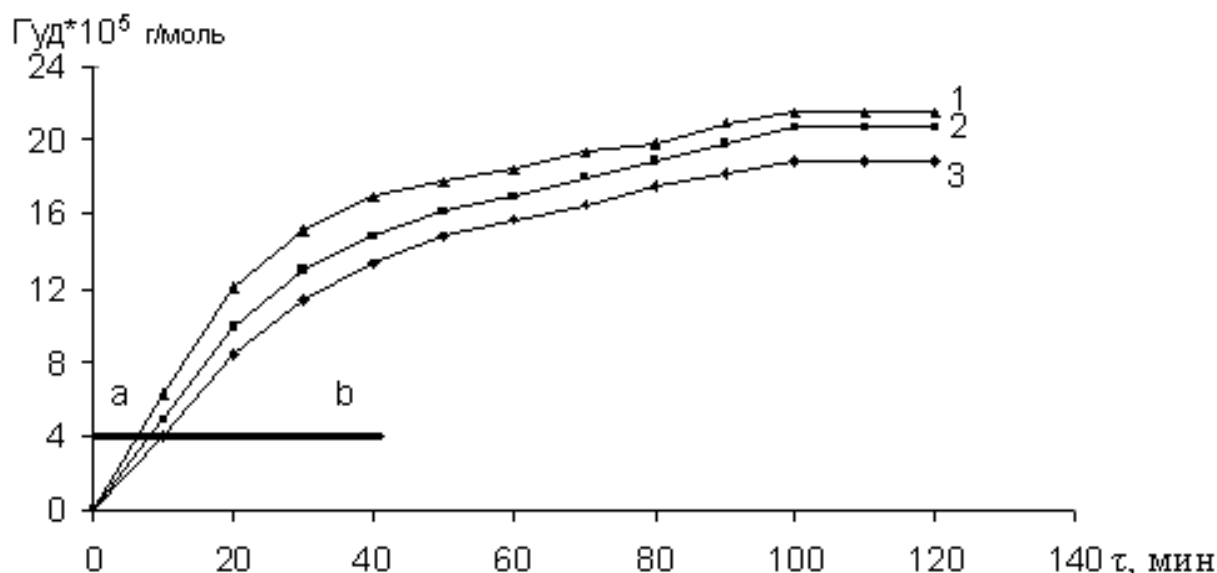


Рисунок 3. Зависимость удельной адсорбции от времени
1 - $T=313\text{K}$, 2- $T=293\text{K}$, 3- $T=283\text{K}$

Стабилизацию адсорбционных процессов отражают плато (рис.3), которым соответствуют максимальные и постоянные значения $\Gamma_{\text{уд}}$.

Для оценки механизма адсорбции АС была рассчитаны энергетические характеристики адсорбции. С этой целью, на начальных (линейных) участках установленных зависимостей проводили горизонтальную линию при одном и том значении удельной адсорбции ($\Gamma_{\text{уд}}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/г), пересекающую полученные изотермы (линия ab на рисунке 3). И в точках пересечения определили скорости адсорбции при соответствующих температурах (T, K : 283, 293 и 313).

Полученные нами значения температурного коэффициента ($\gamma=1,98$) укладываются в рамки эмпирического правила Вант-Гоффа. Для определения энергии активации были построены зависимости в аррениусовских координатах (рис.4а):

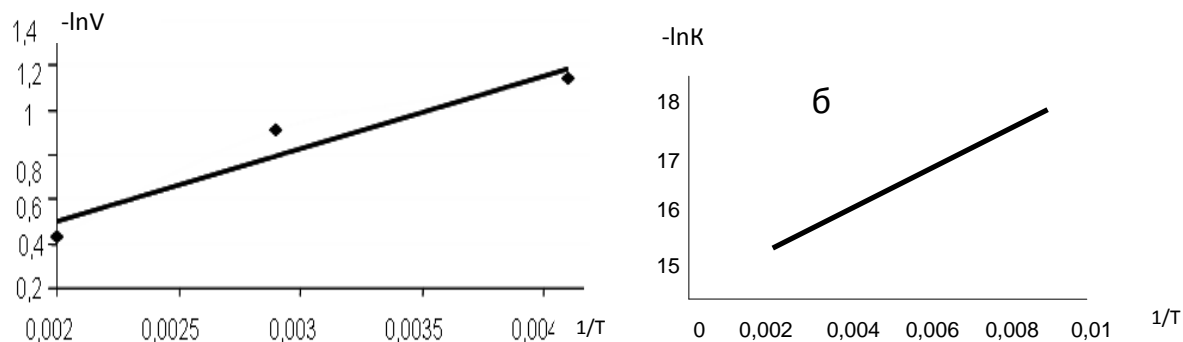


Рисунок 4 - Влияние температуры на скорость (а) и равновесную константу адсорбции (б).

Рассчитанное значение энергии активации в исследуемом интервале температур составила $10,686 \text{ кДж/моль}$, что свидетельствует о хемосорбционном характере концентрирования адсорбата на твердой поверхности (7). Специфическая адсорбция ПАВ возможна с образованием донорно-акцепторных связей между атомом металла (акцептор) на поверхности пигмента и атомом азота (в аминогруппах АС), потенциально способного быть донором.

На основе температурных зависимостей равновесной константы адсорбции K рассчитывали энергетические параметры – изменение энтальпии и энергии Гиббса.

Методология расчёта ΔH сводилась к построению зависимости:

$$\ln\left(\frac{\Gamma_p}{\Gamma_\infty}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

$$\Delta H = -\text{tg}\alpha \cdot R, \text{ где} \quad (2)$$

$\text{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона касательной прямой к оси абсцисс;
 $R = 8,314$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная
Энергию Гиббса вычисляли по уравнению:

$$\Delta G = RT \ln K \quad (3)$$

Для процесса адсорбции амисодержащего ПАВ на алюминиевой пудре значение ΔH составило -7,56 КДж/моль (рис 4б).

Повышении температуры композиции на 10-20 К сокращает расходы энергии на реализацию процессов в 2,3 раза; при $T, K=283, 293$ и 313 изменение энергии Гиббса составляет: 0,37, 0,16 и 0,07 кДж/моль соответственно.

Выводы:

1. Значение равновесной адсорбции ПАВ на алюминиевой пудре составило $20,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г (293 К).
2. Лимитирующей стадией процесса адсорбции является не массоперенос адсорбата к адсорбенту, а химический акт взаимодействия. Энергии активации адсорбции АС составили свыше 10 кДж/моль.
3. Процесс хемосорбционного закрепления является экзотермическим. Рассчитанные значения энтальпии АС составили -7,56 кДж/моль.
4. Повышение температуры композиций на 10-20К сокращает расходы энергии на реализацию адсорбционных процессов в 2,3 раза.

Литература

1. Верхоланцев В. Добавки в рецептурах лакокрасочных материалов.// Лакокрасочные материалы и их применение.-2001.№7-8. -С.76.
2. Верхоланцев В. Добавки в рецептурах лакокрасочных материалов.// Лакокрасочные материалы и их применение.-2001.№6. -С.25.
3. Плёнкообразователи, растворители и добавки, используемые при производстве лакокрасочных материалов.// World Paint File 1999-2000. DMC Business Media Ltd, 1998. – р.48, 49, 62-64, 71-74.
4. Толстая С.Н., Шабанова С.А. Применение поверхностно – активных веществ в лакокрасочной промышленности. М.: Химия. 1979. 176 с.
5. Малахова А.Я. Практикум по физической и коллоидной химии. Минск., «Высшая школа», 1974 г.336 с.
6. Дмитриева И.Б. Адсорбция азот- и кислородсодержащих органических биологически активных веществ из водных растворов на поверхностях оксидов переходных металлов: Дис.доктора химических наук по специальности коллоидная химия.-Санкт-Петербург, 2009.-103 с.
7. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.:Химия. 2006. 420 с.

АМИНДІ БЕТТІК-БЕЛСЕНДІ ЗАТТЫҢ АЛЮМИНИЙ ҰНТАҒЫНЫҢ БЕТІНДЕ АДСОРБЦИЯЛАНУ ҮРДІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А.Н. Дюрягина, Е.А. Кулёмина

Дисперстік жүйенің температурасы мен концентрациялық факторларға тәуелділікте пигменттің беткі қабатындағы адсорбцияның тепе-теңдік сипаттамалары анықталды.

Бинарлық, үштік гомогендік және гетерогендік модельдік жүйелердің беттік белсенділігінің кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Адсорбция үрдісінің механизмдеріне баға берілді.

RESEARCH OF PROCESSES OF ADSORPTION AMINO COMPOUND OF SURFACE-ACTIVE
SUBSTANCE ON THE SURFACE OF ALUMINIUM POWDER

A.N. Djurjagina, E.A. Kulyomina

Equilibrium characteristics of adsorption on a surface of a pigment depending on concentration factors and temperature of the dispersive environment are defined. Kinetic laws of superficial activity of binary, threefold homogeneous and heterogeneous modeling systems are studied. The estimation of mechanisms of process of adsorption is carried out.

УДК 541,18; 579,2

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ГИДРОХЛОРИДА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА С
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА РОСТ БАКТЕРИЙ
Pseudomonadaceae и *Enterobacteriaceae*

О.А. Есимова*, С.Ш. Кумаргалиева*, Г.Д. Исенова**, К. Кокуров**,
К.Б. Мусабеков*, Г. Бурумбаева

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби
** ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений»

*Исследована бактерицидная активность композиций гидрохлорида полигекса-метиленгуанидина с анионным (додецилсульфат натрия), катионным (бромид цетилпиридиния) и неионогенным (Твин-80) поверхностно-активными веществами по отношению к бактериям семейств *Pseudomonadaceae* (виды родов *Pseudomonas*) и *Enterobacteriaceae* (виды рода *Erwinia*).*

Исследования различных свойств композиций, ассоциатов и комплексов на основе поверхностно-активных веществ и полимеров, обладающих бактерицидными, вирулицидными, фунгицидными свойствами, с одной стороны, вызывают непреходящий теоретический интерес ученых-исследователей, с другой стороны, обладают несомненной практической привлекательностью [1-5]. Кроме того, экологическая обстановка некоторых регионов Казахстана требует разработки биоцидных препаратов, т.к. бактериозы лесных пород, инфекционные болезни деревьев и кустарников, вызываемые бактериями наносят огромный ущерб лесным насаждениям [6,7]. Большинство возбудителей бактериальных болезней лесных пород относится к семействам *Pseudomonadaceae* (виды родов *Pseudomonas*), *Enterobacteriaceae* (виды рода *Erwinia*). В связи с этим, изучено влияние композиций гидрохлорида полигексаметиленгуанидина (метацида) и поверхностно-активных веществ (ПАВ) на рост бактерий из семейства *Pseudomonadaceae* и *Enterobacteriaceae* в лабораторных условиях.

Объекты и методы исследования

Для составления композиций, обладающих биологической активностью по отношению к бактериям *Pseudomonadaceae* и *Enterobacteriaceae* выбран полимер гидрохлорид полигексаметиленгуанидина (метацид), используемый в составах различных дезинфицирующих средств [8,9] и поверхностно-активные вещества: анионное - додецилсульфат натрия ДДСNa), катионное -цетилпиридиния бромид (ЦПБ) и неионогенное - оксиэтилированный моноолеат ангидросорбита (Твин-80). Композиции получали смешиванием водных растворов отдельных компонентов в различных соотношениях, при этом исходные концентрации составили для метацида - 0,01 осново-моль/л, для ДДСNa – 0,01 моль/л, для ЦПБ - 0,01 моль/л, для Твин-80 – 1%. Контролем служил вариант без обработки.

Оценка бактерицидной активности комплексных соединений полимера метацид и ПАВ проводили в лаборатории токсикологии пестицидов ТОО «КазНИИ защиты и карантина растений». Для проведения работ по культивированию бактерий приготовлены колбы на 250 мл, чашки Петри. Посуда тщательно промывалась и термостатировалась при 150-200⁰ С. После для стерилизации посуду ставили в автоклав. Средой для посева культуры выбрана питательная среда картофельный агар. Агарную среду разливали в чашки Петри, через сутки на среде проводили посев бактерий и

оставляли в боксе при температуре 250° С. Рост бактерий контролировался на десятые сутки после обработки [10].

Результаты изучения бактерицидной активности комплекса полимер метацид + ПАВ приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 1 – Влияние композиций метацид - ПАВ на рост бактерий из семейства Pseudomonadaceae (виды рода Pseudomonas), Enterobacteriaceae (виды рода Erwinia) в лабораторных условиях.

№ п/п	Наименование бактерии	Рост бактерии, на 10-й день, мм	Варианты	Рост бактерии после обработки, мм
1	2	3	4	5
	Контроль <i>Erwinia (2(1)49)</i>	2,2 ±0,1	Без обработки	2,4±0,1
1	<i>Erwinia (2(1)49)</i>	2,1±0,1	Метацид (0,01 н)	2,1±0,1
2	<i>Erwinia (2(1)49)</i>	1,8±0,1	Метацид (0,01 н) +ДДСNa (0,01 н)	1,7±0,1
3	<i>Erwinia (2(1)49)</i>	1,8±0,1	Метацид (0,01 н) + ЦПБ (0,01 н)	1,9±0,1
4	<i>Erwinia (2(1)49)</i>	2,0±0,1	Метацид (0,01 н) + Твин-80 (1%)	2,1±0,1
5	<i>Erwinia (2(1)49)</i>	1,9±0,1	Метацид (0,01 н) + Твин-80 (0,25%)	2,0±0,1
	Контроль <i>Erwinia 03.9</i>	1,3±0,1	Без обработки	1,5±0,1
6	<i>Erwinia 03.9</i>	1,2±0,1	Метацид (0,01 н)	1,2±0,1
7	<i>Erwinia 03.9</i>	1,4±0,1	Метацид (0,01 н) +ДДСNa (0,01 н)	1,3±0,1
8	<i>Erwinia 03.9</i>	1,4±0,1	Метацид (0,01 н) +ДДСNa (0,005 н)	1,4±0,1
9	<i>Erwinia 03.9</i>	1,3±0,1	Метацид (0,01 н)+ДДСNa (0,0025 н)	1,4±0,1
10	<i>Erwinia 03.9</i>	1,4±0,1	Метацид (0,01 н) + ЦПБ (0,01 н)	1,5±0,1
11	<i>Erwinia 03.9</i>	1,4±0,1	Метацид (0,01 н) + ЦПБ (0,005 н)	1,5±0,1
12	<i>Erwinia 03.9</i>	1,5±0,1	Метацид (0,01 н)+ ЦПБ (0,0025 н)	1,6±0,1
13	<i>Erwinia 03.9</i>	1,2±0,1	Метацид (0,01 н) + Твин-80 (1%)	1,4±0,1
14	<i>Erwinia 03.9</i>	1,2±0,1	Метацид (0,01 н)+ Твин-80 (0,5%)	1,3±0,1
	Контроль <i>Pseudomonas 2.43</i>	1,4	Без обработки	1,8±0,1
15	<i>Pseudomonas 2.43</i>	1,4	Метацид (0,01 н)	1,5±0,1
16	<i>Pseudomonas 2.43</i>	1,3	Метацид (0,01 н) +ДДСNa (0,01 н)	1,3±0,1±0,1
17	<i>Pseudomonas 2.43</i>	1,3	Метацид (0,01 н) + ЦПБ (0,01 н)	1,4±0,1
18	<i>Pseudomonas 2.43</i>	1,2	Метацид (0,01 н) + Твин-80 (1%)	1,3±0,1
19	<i>Pseudomonas 2.43</i>	1,3	Метацид (0,01 н) + Твин-80 (0,25%)	1,4±0,1
	Контроль <i>Pseudomonas 1.13</i>	1,8	Без обработки	2,2±0,1
20	<i>Pseudomonas 1.13</i>	1,8	Метацид (0,01 н) +ДДСNa (0,01 н)	1,9±0,1
21	<i>Pseudomonas 1.13</i>	1,8	Метацид (0,01 н)	1,9±0,1
22	<i>Pseudomonas 1.13</i>	1,9	Метацид (0,01 н) +ДДСNa (0,005 н)	2,0±0,1
23	<i>Pseudomonas 1.13</i>	1,7	Метацид (0,01 н) + Твин-80 (0,25%)	1,8±0,1
24	<i>Pseudomonas 1.13</i>	1,8	Метацид (0,01 н) +ЦПБ (0,01 н)	1,9±0,1

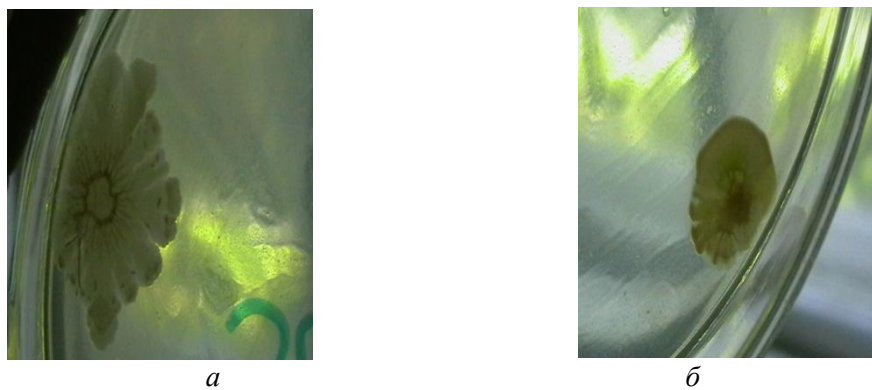


Рисунок – Бактерия (*Erwinia* (2(1)49) без обработки (а) и после обработки композицией метацид – ПАВ (б)

Из данных таблицы и фотографий (рисунок) видно, что при обработке посевов метацидом (0,01 н) и комплексным соединением полимер метацид (0,01 н) + ДДЦNa (0,01 н) замедляется рост бактерий *Erwinia* (2(1)49), *Erwinia* 03.9 и *Pseudomonas* 1.13.

Таким образом результаты изучения бактерицидной активности комплексных соединений метацид + ПАВ показали, что метацид (0,01 н) + ДДЦNa (0,01 н) оказывает ингибирующее влияние на рост бактерий *Erwinia* (2(1)49), *Erwinia* 03.9.

Литература

- 1 Жубанов Б.А., Батырбеков. Е.О., Искаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. – Алматы: Комплекс, 2000.- 220 с.
- 2 Воинцева И.И., Гильман Л.М., Валецкий П.М. Интерполимеры со специфическими свойствами на основе хлорсульфированного полиэтилена и азотсодержащих полимеров //Высокомолекул. соед. - 2000. – Сер А. - Т.42, № 8. – С. 1281-1287.
- 3 Пат. 2177499 Россия. Моющее средство с дезинфицирующим эффектом /Гембицкий П.А., Ефимов К.М.; опубл. 27.12.2001.
- 4 Байменова У.С. Модификация активированного угля интерполимерными комплексами метацида: автореф. ... канд. хим. наук. 02.00.11. – Алматы: 1999. – С. 7-8.
- 5 Тулегенова Г.У. Коллоидные поликомплексы метацида с бактерицидной активностью: Дисс. ... канд. хим. наук. 02.00.11. – Алматы: 2005. - 110 с.
- 6 Щербин-Парфененко А. Д., Бактериальные заболевания лесных пород, М., 1963.
- 7 Горленко М. В., Бактериальные болезни растений, 3 изд., М., 1966.
- 8 Пат. 2177499 Россия. Моющее средство с дезинфицирующим эффектом /Гембицкий П.А., Ефимов К.М.; опубл. 27.12.2001.
- 9 Пат. 2182889 Россия. Дезинфицирующее средство /Щерба А.С., Звягин И.Б.; опубл. 27.05.2002.
- 10 Методические указания по проведению регистрационных испытаний фунгицидов, протравителей семян и биопрепаратов в растениеводстве. Алматы-Акмолла, 1997. под общей ред. Р. Касымханова. – 64 с.

ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГИДРОХЛОРИДИ МЕН БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНЫҢ *Pseudomonadaceae* МЕН *Enterobacteriaceae* БАКТЕРИЯЛАРЫНЫҢ ӨСУІНЕ ӘСЕРІ

С.Ш. Құмарғалиева, О.А. Есімова, Г.Д. Исенова, К. Кокуров, Қ.Б. Мұсабеков*

Полигексаметилен гидрохлоридінің анионды (натрий додецилсульфаты), катионды (цетилпиридиний бромиді) және ионсыз (Твин-80) беттік-активті заттармен композицияларының *Pseudomonadaceae* (*Pseudomonas* тегінен) мен *Enterobacteriaceae* (*Erwinia* тегінен) бактериялардың өсуіне көрсететін әсері зерттелді.

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF HYDROCHLORIDE POLYHEXAMETYLENEGUANIDINE WITH SURFACTANTS ON GROWTH *Pseudomonadaceae* AND *Enterobacteriaceae* BACTERIUM

S.Sh. Kumargaliyeva, O.A. Esimova, G.D. Isenova, K. Kokurov, K.B. Musabekov

Bactericidal activity of compositions of a hydrochloride polyhexametyleneguanidine with anionic (dodecyl sulfate sodium), cationic (bromide cetylpyrites) and nonionogen (Tvin-80) surface-active substances in relation to bacteria of families Pseudomonadaceae (kinds of sorts Pseudomonas) and Enterobacteriaceae (kinds of sort Erwinia) is investigated

УДК 547.8+543.422.25

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 1-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛДЕКАГИДРОХИНОЛИН-4-ОНА

О.Т. Жилкибаев

КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, zhilkibaevoral@mail.ru

Изучена стереохимия восстановления 1-метил-2е-фенил-транс-декагидро-хинолин-4-она в различных условиях: восстановление натрием в этаноле в соответствии с механизмом этой реакции дает в основном экваториальный спирт; с боргидридом натрия и каталитическом гидрировании – образуется смесь аминоспиртов с преобладанием экваториального эписмера; восстановление аминокетона изопропилатом алюминия протекает с обычной для этого метода направленностью и приводит к преимущественному образованию аксиального спирта.

Гидроксильные производные насыщенных циклических систем широко распространены среди различных классов природных соединений (стероиды, алкалоиды, ксантоспермины, терпены и др.). От стерической направленности гидроксильной группы в этих соединениях в значительной мере зависят и физиологическая активность и химические свойства. С целью исследования влияния метильной группы на направленность реакции и на биологическую активность, нами было изучено восстановление 1-метил-3е-фенилдекагидрохинолин-4-она (**1**) в различных условиях [1–3].

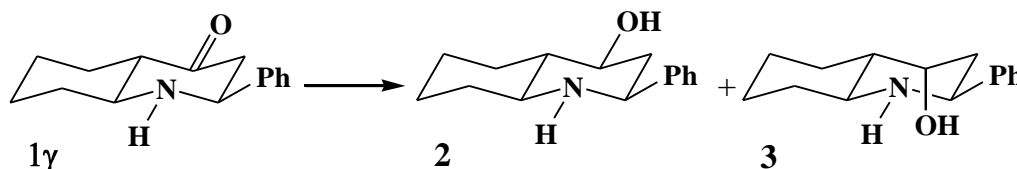


Таблица 1. Условия восстановления (**1**) и выходы эписмерных спиртов (**2**, **3**)

Соединение	Восстанавливающий реагент	Растворитель	Общий выход, %	Соотнош. эписмеров, %	
				2 (экв. OH)	3 (акс. OH)
1	Na + этанол	этанол	81,3	86,4	13,6
	NaBH ₄	<i>i</i> -пропанол	91,4	82,3	17,7
	H ₂ /Ni-Re	этанол	95,0	79,7	20,3
	Al(<i>i</i> -OC ₃ H ₇) ₃	<i>i</i> -пропанол	78,8	31,9	68,11

Вторичные спирты **2** и **3** были синтезированы восстановлением **1** натрием в спирте, боргидридом натрия, каталитическим гидрированием и изопропилатом натрия – которые протекают, как правило, стереоизбирательно и отличаются высокими выходами (табл. 1). Восстановление натрием в спирте **1** проходит стереонаправленно и приводит к образованию смеси эписмерных вторичных спиртов **2** и **3** с преобладанием изомера **2** (85,7 % от общего количества смеси изомеров) и небольшого количества его эписмера **3** (14,3 % по ГЖХ). При восстановлении боргидридом натрия с выходом 90,8% образуется смесь аминоспиртов **2** и **3** с преобладанием (80,8 % от общего количества смеси изомеров) изомера **2** и небольшого количества его эписмера **3** (16,1 %). При каталитическом гидрировании также образуется смесь эписмеров **2** и **3** с преимущественным образованием изомера **2** (78,6 %) и 21,3 % – изомера **3**. При восстановлении изопропилатом алюминия в абсолютном

изопропаноле выход смеси спиртов **2** и **3** составляет 77,3 %, однако соотношение стереоизомеров в смеси заметно меняется: в большем количестве образуется спирт **3** (66,1 %), доля же изомера **2** в смеси падает до 33,2 % (табл. 1). Разделение смеси изомеров **2** и **3** на индивидуальные формы проводилось колоночным хроматографированием на слабощелочной окиси алюминия. Элюент: эфир – гексан (1:1).

Установление пространственной структуры вторичных спиртов **2** и **3** проводили используя данные анализа их ПМР и ИК-спектров (табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические и спектральные характеристики эписмеров **2** и **3**

Индекс соединения	R _f	Т. пл., °С	ИК-спектр, ν, см ⁻¹		ПМР, δ от ТМС м.д.	
			С–О	ОН	H ⁴	ОН
2	0,30	118-119	1048	3624	3,22	3,60
3	0,38	143-144	993	3628	3,80	3,40

Данные спектра ЯМР ¹H показывает, что в обоих спиртах (**2** и **3**) сохраняется конформация исходного аминокетона (**1**). Определение ориентации гидроксильной группы в эписмерных по С⁴ спиртах **2** и **3** проводилось на основании анализа КССВ протона H⁴ с вицинальными. Самым слабopольным сигналом протонов пиперидинового кольца является сигнал протона H⁴, из которого находили величины ²J_{H³H⁵} – две из них для спирта **2**, составляют 12,1 Гц, что говорит о наличии двух аксиально-аксиальных взаимодействий. Следовательно, протоны при С⁴ и С⁵ расположены аксиально, а гидроксильная группа ориентирована экваториально. Сравнение характеристик ПМР спектров спирта **2** и его эписмера **3** показывает, что сигнал протона H⁵ спирта **3** сместился в слабое поле до δ 3,7 м.д, а ²J_{H³H⁵} стали меньше – 2,8 и 3,1 Гц, соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что протон H⁴ в спирте **3** занимает экваториальное, а ОН группа – аксиальное положение.

Выводы о пространственной ориентации заместителей при С⁴ в эписмерных спиртах **2** и **3** подтверждаются данными ИК-спектроскопии. Известно, что у аксиальных спиртов частоты валентных колебаний связей С–О меньше, а ОН больше, чем у экваториальных на 2–7 см⁻¹ [4-8]. В соответствие с этим, сравнение величин ν_{ОН} в ИК-спектрах указывает на то, что гидроксильная группа в **2** (3624 см⁻¹) ориентирована экваториально, а в **3** (3628 см⁻¹, узкая полоса) – аксиально.

Таким образом, определение количественного соотношения и пространственного строения эписмерных вторичных спиртов **2** и **3**, полученных в различных условиях, позволяет сделать некоторые выводы о стерической направленности присоединения водорода к аминокетону **1**. Восстановление натрием в спирте, боргидридом натрия и каталитическое гидрирование приводит к образованию эписмерных вторичных спиртов с явным преобладанием спирта с экваториальной ОН группой. Совершенно иная картина наблюдается при восстановлении изопропилатом алюминия: в этом случае преимущественно образуется аксиальный спирт **3**. Отсюда следует, что стереохимический итог реакции восстановления зависит от природы восстанавливающего агента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стереоизомеров 1-метил-2-фенилдекагидрохинолин-4-олов (**2**, **3**)

а) **Восстановление натрием в спирте.** В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой поместили раствор 5,0 г (0,021 моля) аминокетона **1** в 125 мл этанола. К раствору при перемешивании небольшими порциями в течение 1 ч. прибавили 13,0 г металлического натрия и нагревали при 90-95°С до полного растворения натрия. Реакционную смесь при охлаждении льдом обработали 60 мл конц. соляной кислоты. Спирт отогнали в вакууме водоструйного насоса, остаток растворили в воде и обработали избытком поташа. Основание экстрагировали эфиром, сушили поташом, эфир отогнали. Получено: 4,10 г (81,3 % от теории) смеси изомеров **2** и **3** с R_f 0,30 и 0,38.

б) **Восстановление боргидридом натрия.** К смеси 1,0 г (0,0025 моля) NaBH₄ в 50 мл изопропанола при перемешивании медленно добавляли раствор 2,5 г (0,001 моля) аминокетона **1** в 125 мл абсолютного изопропанола. Затем реакционную смесь перемешивали при 70-75°С в течение 2,5 ч, растворитель отгоняли, остаток подкисляли разбавленной (1:1) соляной кислотой. Водно-кислый раствор подщелачивали избытком поташа, основание многократно экстрагировали эфиром и

сушили сульфатом магния. Эфир отогнали и получили 2,3 г (91,4 % от теории) кристаллической смеси эпимеров (**2** и **3**).

Разделение эимерной смеси (2 и 3) на индивидуальные формы. 3 г смеси изомерных аминокспиртов (2 и 3) растирали с 8 г Al_2O_3 и хроматографировали на колонке высотой 80 см и диаметром 2,5 см, содержащей 500 г слабощелочной окиси алюминия. Элюентом служил эфир, пробы отбирали по 10-15 мл. После разделения и отгонки эфира получали 0,51 г (17,1 % от общего количества смеси) спирта **3** с т.пл. 143–144 °С (из эфира), R_f и 0,38 и 2,40 г (80,8 % от общего количества смеси) спирта **2** с т.пл. 118–119 °С (из эфира), R_f 0,30.

Найдено, **2** %: С 77,98; Н 9,76; N 5,13. $C_{16}H_{23}NO$. Вычислено, %: С 78,32; Н 9,45; N 5,71.

Найдено, **3** %: С 78,54; Н 9,15; N 6,01. $C_{15}H_{23}NO$. Вычислено, %: С 78,32; Н 9,45; N 5,71.

в) **Каталитическое восстановление никелем Ренея.** После наыщения водородом 0,5 г свежее-приготовленного «скелетного» никеля добавили 1,0 г (0,004 моля) аминокетона **1** в 50 мл абс. Этаноле. После окончания реакции, отогнав растворитель 0,95 г (95%) смеси эпимеров **2** и **3**.

г) **Восстановление изопропилатом алюминия.** К смеси 0,68 г (0,01 моля) изопропилата алюминия в 25 мл абсолютного изопропанола приливали раствор 2,5 г (0,01 моля) аминокетона **1** в 125 мл абс. изопропанола. Реакционную смесь при перемешивании нагревали 24 ч при 70-75 °С, изопропанол отогнали, остаток растворили в воде, обрабатывали избытком поташа, продукты реакции экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. После удаления растворителя получали 1,99 г (78,8 %) кристаллической смеси изомеров вторичного спирта (**2**, **3**), которую разделяли на индивидуальные формы колоночной хроматографией по описанной выше методике.

Образцы вторичных спиртов **2** и **3**, полученные в различных опытах, не показывали депрессию температуры плавления в пробе смешения между собой.

Литература

1. Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Рожнов В.Б., Соколов Д.В. Стереохимия азотистых гетероциклов. VI. Стереоизомерия 2-фенилдекагидрохинолона-4 // Изв. АН КазССР. Сер.хим. – 1985. – № 1. – С. 55–59.
2. Жилкибаев О.Т., Пралиев К.Д., Клепикова С.Г. Пространственное строение стереоизомеров 2-фенилдекагидрохинолин-4-она // Труды Межд. конф. «Состояние и перспективы развития органической химии в РК». – Алматы, 2002 г. – С. 113 – 115.
3. Жылқыбаев О.Т., Пірәлиев Қ.Ж. 3-Фенил-2-азабицикло[4.4.0]-декан-5-онды тотықсыздандыру // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2007. – № 1. – С. 92 – 94.
4. Demarco P.V., Parcas E., Dollerell D. Pyridine induced solvent shifts in the nuclear magnetic resonance spectra of hydroxylic compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1968. – Vol. 90. – P. 5480 – 5486.
5. Luts E.T.G., van der Maas I.H. Structural information from OH stretching frequencies. VII. Preferential OH rotamers in saturated tertiary alcohols // Spectrochim. Acta. – 1982. – Vol. 37A. – N 8. – p. 693 – 697.
6. Van der Maas I.H., Luts E.T.G. Structural information from OH stretching frequencies. X. OH rotamer in tertiary cyclohexanols // Spectrochim. Acta. – 1982. – Vol. 38A. – N 8. – p. 927 – 931.
7. Иллис Э., Аллинджер Н., Энжисал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. М.: Мир. 1969. 592 с.

1-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛДЕКАГИДРОХИНОЛИН-4-ОНДЫ ТОТЫҚСЫЗДАНДЫРУ

О.Т. Жылқыбаев

1-Метил-3е-фенил-транс-декагидрохинолин-4-онды түрлі жағдайларда тотықсыздандырудың стереохимиясы зерттелді: этанолдағы натриймен тотықсыздандырғанда бұл реакцияның механизміне сәйкес негізінен экваториалды спирт түзіледі; натрий боргидридмен және катализдік гидрленде – экваториалды эпимердің басымдылығымен аминокспирттердің қоспасы түзіледі; алюминий изопропилатымен тотықсыздандыру – бұл әдістің әдеттегі бағытталуы бойынша жүріп — аксиалды спирттің басымдылықпен түзілуіне әкеледі.

REDUCTION OF 1-METHYL-2-PHENYLDECAHYDROQUINOLIN-4-ONE

О.Т. Zhilkibayev

Stereochemistry of the reduction of 1-methyl-2e-phenyl-trans-decahydroquinoline-4-one has been studied under different conditions: the reduction by sodium in ethanol in accordance with the mechanism of this reaction gives mainly an equatorial alcohol; with sodium boron hydride – there forms a mixture of aminoalcohols with the predominance of an equatorial epimer; the reduction of aminoketone by aluminum isopropylate proceeds with the direction, usual for this method, and results in the predominant formation of axial alcohol.

УДК 541.183

**ВЛИЯНИЕ PW_{12} -ГПК НА КИСЛОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Ni-, Pd-, Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ПИЛЛАРИРОВАННЫЙ Al
МОНТМОРИЛЛОНИТ**

Д.А. Жумадуллаев, Н.А. Корнаухова, Н.А. Закарина, А.И. Ниязбаева

**Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: dauletmmm@mail.ru
КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан**

Изучены кислотные характеристики Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием CaH-монтмориллонит, модифицированных гетерополикислотой $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (PW_{12}) методом термодесорбции аммиака.

Применение гетерополикислот 12-го ряда (ГПК) представляет собой перспективное направление создания новых катализаторов для реакций, катализируемых кислотами средней и слабой силы. На металлнанесенных катализаторах, модифицированных ГПК, реализуется классический бифункциональный механизм изомеризации n-алканов [1].

Целью данной работы было изучение влияния ГПК $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (PW_{12}) на кислотные свойства Ni-, Pd-, Pt-катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием монтмориллонит в Ca-форме (AlCaНММ).

Для определения кислотных центров и их распределения использовался метод термодесорбции аммиака (ТПД NH_3). Концентрация алюминия составляла 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г. Количество ГПК в катализаторах варьировали в диапазоне 10-20%. Условия испытания каталитической активности катализаторов ($5cm^3$) в проточном реакторе: p=1 атм; T=250-400 $^{\circ}C$; $H_2:C_6H_{14}=3,5$; $W_{H-C_6H_{14}}=0,82$ час $^{-1}$.

При нанесении Ni на исходный неактивированный CaНММ методом ТПД было показано, что суммарное количество КЦ на данном образце составляет 15,1%, процентное соотношение слабых и средних кислотных центров примерно одинаковое (табл. 1).

Пилларирование катализатора данного состава алюминием приводит к резкому росту суммарного количества КЦ. На катализаторе с концентрацией алюминия 2,5 ммоль/г.глины общее количество кислотных центров растет до 95 Мкмоль NH_3 /г Кт. 84,5% кислотных центров относится к средним, остальные 15,5% к слабым. При увеличении концентрации алюминия до 7,5 ммоль/г.глины соотношение средних и слабых КЦ сохраняется примерно таким же, как на катализаторе с Al=2,5 ммоль/г.глины, а суммарное количество КЦ растет до 104,4 Мкмоль NH_3 /г Кт. Введение 5,0 ммоль Al^{3+} /г.глины приводит к увеличению суммарного количества кислотных центров до 121,1 Мкмоль NH_3 /г Кт, а так же образованию небольшого высокотемпературного пика (6,0 Мкмоль NH_3 /г Кт), соответствующего сильным кислотным центрам. Основная доля приходится на средние КЦ (88,2%) (табл. 1).

Далее были определены кислотные свойства катализаторов аналогичного состава, на нанесенных на активированный кислотой монтмориллонит (CaНММ). Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние концентрации пилларированного оксида алюминия на распределение КЦ Ni/AlCaММ и Ni/AlCaНММ-катализаторов

№ Кт	Al^{3+}/MM (ммоль/г)	$T_{дес}, ^{\circ}C$	Кол-во КЦ, мкмоль NH_3 /г кт	Относительное кол-во КЦ, %	Σ кол-во КЦ (мкмоль NH_3 /г.кт)
328	Ni /CaММ	103,8	7,94	52,5	15,1
		221,7	7,18	47,5	
346	Ni/CaAl(2,5)ММ	100,9	14,9	15,7	95,0
		227,9	80,1	84,3	

347	Ni/CaAl(5,0)MM	112,9	8,2	6,7	121,1
		259,1	106,8	88,2	
		435,7	6,1	5,1	
348	Ni/CaAl(7,5)MM	112,6	17,2	16,4	104,0
		242,2	87,8	83,6	
340	Ni/CaHMM	104,1	24,3	14,6	168,0
		216,4	119,2	71,0	
		351,9	24,2	14,4	
349	Ni/Al(2,5)/CaHMM	106,8	19,0	13,6	139,7
		220,2	120,7	86,4	
350	Ni/Al(5,0)/CaHMM	98,3	5,2	7,3	70,8
		136,5	29,8	42,1	
		261,3	35,8	50,6	
351	Ni/Al(7,5)/CaHMM	113,9	34,7	30,3	114,4
		237,2	79,7	69,7	

Как видно из таблицы 1, пилларирование оксидом алюминия активированного кислотой монтмориллонита приводит к исчезновению высокотемпературного пика десорбции аммиака. Вследствие этого, Ni/AlCaHMM-катализаторы характеризуются меньшей гидрокрекирующей активностью. Введение оксида алюминия способствует снижению суммарного количества кислотных центров по сравнению с Ni/CaHMM. Катализатор с концентрацией оксида алюминия 7,5 ммоль $Al^{3+}/г$ имеет промежуточное по сравнению с катализаторами с 2,5 и 5,0 ммоль $Al^{3+}/г$ суммарное количество кислотных центров (114,4 ммоль $NH_3/г.кт$) с максимумами десорбции аммиака при 113,9 и 237,2⁰С. Известно, что процессу изомеризации н-гексана способствует наличие мезопор (20-100 Å) и формирование кислотных центров средней силы. Совокупность этих свойств характерна для Ni/Al(7,5)CaHMM-катализатора, который при 250⁰ проводит селективную изомеризацию н-гексана с выходом изомеров 12,9% при температуре 250⁰С [2].

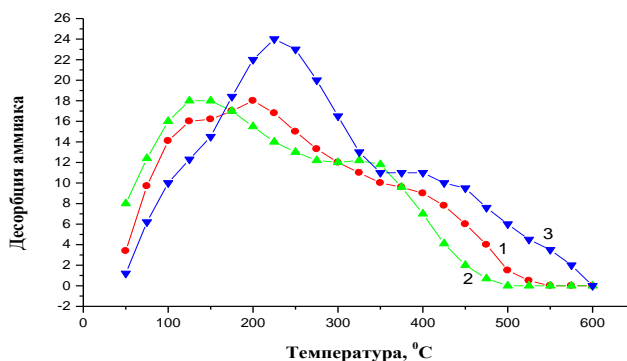
Концентрацию алюминия 7,5 моль/г.гл использовали в дальнейших исследованиях для приготовления AlCaHMM катализаторов, модифицированных тремя концентрациями гетерополикислоты PW_{12} (10, 15 и 20%). Данные по кислотным свойствам и модифицированных ГПК катализаторов показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации PW_{12} -ГПК на распределение КЦ на Ni/Al(7,5)CaHMM - катализаторах

Катализатор	$T_{дес}, ^0C$	Кол-во К. Ц, Мкмоль $NH_3/г$ Кт	Относительное кол-во К. Ц, %	Σ кол-во КЦ
Ni/Al(7,5)CaHMM+ PW_{12} (10%)	102,7	27,3	10,1	270
	201,3	168,5	62,4	
	384,5	73,8	27,5	
Ni/Al(7,5)CaHMM+ PW_{12} (15%)	145,37	180,8	66,1	273,3
	333,12	92,5	33,9	
Ni/Al(7,5)CaHMM+ PW_{12} (20%)	224,5	251,0	76,4	328,4
	442,3	77,4	23,6	

Из таблицы 2 видно, что при введении ГПК существенно растет суммарное количество КЦ, которое колеблется от 270 до 328 ммоль/г, в зависимости от концентрации модифицирующей добавки.

При введении 10% PW_{12} наблюдается три пика десорбции аммиака, 27,5% из которых соответствуют сильным КЦ (рис.1). На Ni/Al(7,5)CaHMM+ PW_{12} 15% и 20% образуется по два пика десорбции, но при 15% они соответствуют КЦ только средней силы, а при 20% средние и сильные КЦ(рис. 1).



- 1 – Ni/Al(7,5)CaHMM+PW₁₂ (10%)
- 2 – Ni/Al(7,5)CaHMM+PW₁₂ (15%)
- 3 – Ni/Al(7,5)CaHMM+PW₁₂ (20%)

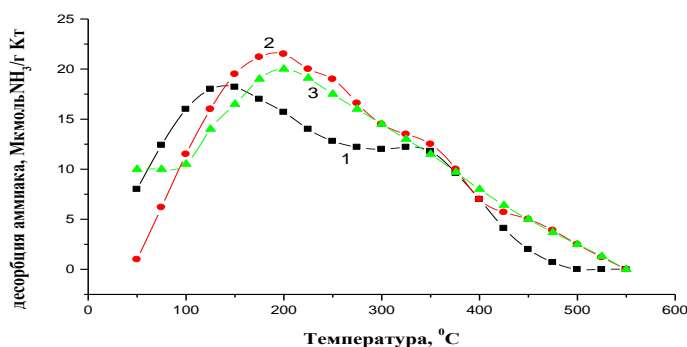
Рисунок 1 - Кривые термодесорбции NH₃ с Ni-катализаторов на пилларированном алюминии CaHMM, модифицированных тремя концентрациями PW₁₂-ГПК

Так как для процесса изомеризации, в котором используются данные катализаторы, предпочтительны слабые и средние кислотные центры, а сильные увеличивают газообразование [3], то в дальнейших испытаниях Pd- и Pt-нанесенные катализаторы модифицировали 15% ГПК. Результаты измерения КЦ показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние металла на распределение КЦ на Al(7,5)CaHMM/PW₁₂-катализаторах

Катализатор	T _{дес} , °C	Кол-во К. Ц, МкмольNH ₃ /г Кт	Относительное кол-во К. Ц, %	Σ кол-во КЦ МкмольN H ₃ /г Кт
Ni/Al(7,5)CaHMM+PW ₁₂	145,4	181,0	66,0	273,5
	333,0	92,5	34,0	
Pd/Al(7,5)CaHMM+PW ₁₂	164,6	97,0	33,0	194,0
Pt/Al(7,5)CaHMM+PW ₁₂	282,4	197,0	67,0	286,0
	232,0	286,0	100	

На рисунке 2 показано распределение кривых термодесорбции NH₃ на металлнанесенных катализаторах на Al CaHMM, модифицированном PW₁₂-ГПК.



- 1 - Ni/Al(7,5)CaHMM+PW₁₂
- 2 - Pd/Al(7,5)CaHMM+PW₁₂
- 3 - Pt/Al(7,5)CaHMM+PW₁₂

Рисунок 2 - Кривые термодесорбции NH₃ с Me-катализаторов на пилларированном алюминии CaHMM, модифицированном PW₁₂-ГПК

Изучение данных образцов методом ТПД NH_3 показало, что на Ni-катализаторе фиксируется самый высокотемпературный пик десорбции аммиака, при $T=333^\circ\text{C}$ (34%) (табл.3, рис.2), что объясняет наиболее высокие выходы $\text{C}_1\text{-C}_3$ - УВ из н-гексана по сравнению с двумя другими образцами. На Pd-катализаторе зафиксировано два пика десорбции, относящихся к КЦ средней силы, при 165°C (33%) и при 282°C (67%), а на Pt-катализаторе 100% аммиака десорбируется при $T=232,0^\circ\text{C}$ и максимальное суммарное количество кислотных центров - 286 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ кт. (табл.3, рис.2). На Pd и Pt-катализаторах заметно снижается процесс гидрокрекинга и увеличивается изомеризирующая активность, особенно при высоких температурах, что находится в соответствии с кислотными характеристиками изученных систем.

Литература

1 Костенко А.В., Гоев М.М., Феркель Е.В., Соловых А.И., Шакун А.Н., Федорова М.Л. Освоение низкотемпературного процесса изомеризации легких бензиновых фракций «Изомалк-2» // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 2. С. 58-60

2 Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Шаповалов А.А., Григорьева В.П. Влияние концентрации алюминия на каталитическую активность, структурные и кислотные характеристики Ni катализаторов, нанесенных на пилларированный Al монтмориллонит. // Известия НАН РК Сер. хим.- 2007.- № 4.- С. 12 – 18.

3 Корнаухова Н.А., Закарина Н.А., Комашко Л.В. Влияние типа цеолита и гетерополикислоты на кислотные характеристики Ni/CaHMM-катализаторов и направление превращения н-гексана. // Влияние типа цеолита и гетерополикислоты на кислотные характеристики Ni/CaHMM-катализаторов и направление превращения н-гексана. // Известия НТО «Кахак» Сер. хим.- 2007.- № 2 (18).- С. 56 – 62.

ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН АІ МОНТМОРИЛЛОНИТКЕ ЖАҒЫЛҒАН Ni-, Pd-, Pt-ӨРШІТКІЛЕРІНІҢ ҚЫШҚЫЛДЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫНА PW₁₂-ГПК ӘСЕРІ

Д.А. Жұмадуллаев, Н.А. Корнаухова, Н.А. Закарина, А.И. Ниязбаева

H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O (PW₁₂) гетерополикислотымен модифицирленген, алюминиймен пилларирленген CaH-монтмориллонитке жағылған Ni-, Pd-, Pt- өршіткілерінің қышқылдық сипаттамалары аммиактың термодесорбциясы әдісімен қарастырылды.

INFLUENCE OF PW₁₂ – GPK TO ACID CHARACTERISTICS OF NI-, PD-, INFLUENCE OF PW₁₂-GPK TO ACID CHARACTERISTICS OF NI-, PD-, PT- CATALYZERS, DEPOSITED TO PYLLARYED AL MONTMORILLONITE

D.A. Zhumadullaev, N.A. Kornauhova, N.A. Zakarina, A.I. Niyazbaeva

Acid characteristics of Ni-, Pd-, Pt- catalyzers , deposited to Al pyllaryed CaH montmorillonite modified by heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O (PW₁₂) by ammonia thermoadsorbition method has been studied.

УДК 547.972 + 616-006:577.1:615.3.001.37:633.88

**СТАНДАРТИЗАЦИЯ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРИМЕНЕНИЕ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ РАСТЕНИЙ *LIMONIUM
GMELINII***

**Г.Е. Жусупова¹, Ж.А. Абилов¹, Ж.А. Абдраимова², А.В. Гадецкая¹, Ж.А. Кожамкулова¹,
М. Сейлгазы¹, С.В. Айбулатова¹, М. Шынгысбаева¹**

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, zhusupova@gmail.com
АО «Химфарм», Шымкент, Казахстан**

*Представлены данные по химическому исследованию растений вида *Limonium gmelinii* и созданию на их основе эффективных препаратов широкого спектра действия, внедренных в практическую медицину*

Спрос здравоохранения на лекарственные препараты в Казахстане до настоящего времени почти на 90 % покрывается за счет импорта, доля отечественных препаратов на фармацевтическом рынке республики Казахстан составляет лишь 9-10 %, что вдвое ниже уровня, рекомендованного ВОЗ (20 %), для обеспечения стратегической безопасности каждого государства.

Создание собственной фармацевтической промышленности, увеличение рентабельности и конкурентоспособности существующих производств, а также скорейшее повышение доли отечественных лекарственных препаратов до 40-50 % к 2014 году обозначены в качестве первоочередных приоритетов экономического развития страны (Постановление Правительства РК № 302 от 14.04.2010 года).

Для решения поставленных задач необходимо использовать, прежде всего, лекарственное растительное сырье, как это делается во всех ведущих странах мира. Преимущество растительных лекарственных препаратов заключается в мягкости и комплексности их терапевтического действия, малой токсичности, отсутствии кумулятивного эффекта, привыкания, редком индуцировании аллергических реакций, что особенно важно в случае заболеваний, требующих длительного лечения. Совместимость растительных лекарственных средств с физиологическими системами организма в силу их подобия способна целенаправленно индуцировать и мобилизовать его защитные ресурсы, что на практике реализует принцип "лечить организм, а не болезнь".

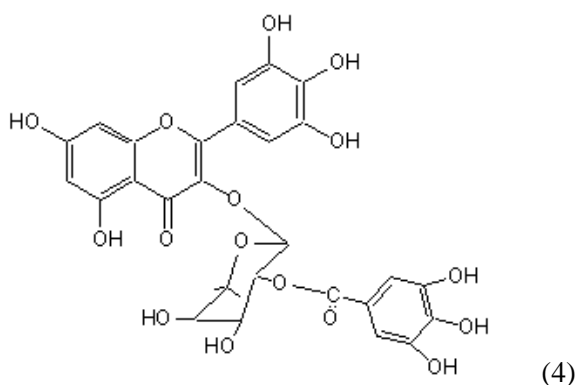
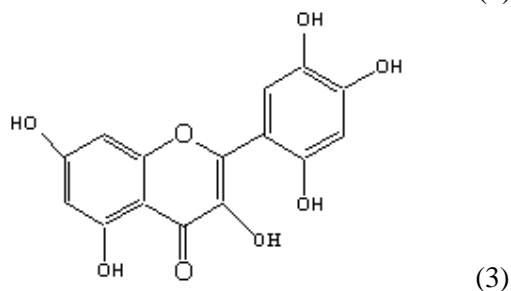
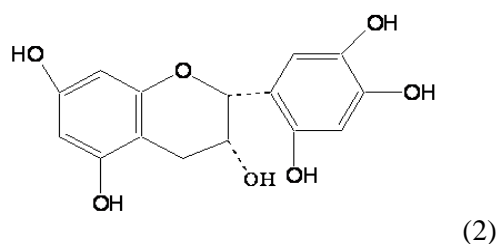
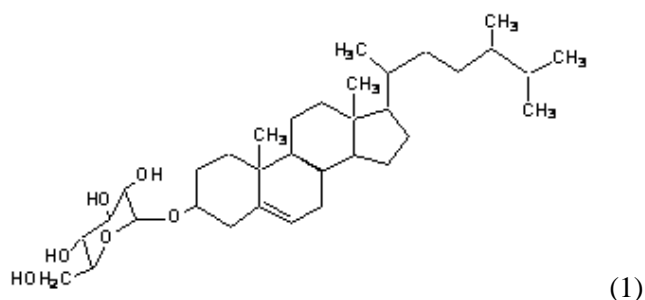
Во флоре Казахстана более 100 видов растений являются лекарственными. Имеющиеся запасы подавляющего большинства этих растений при их целесообразной заготовке были бы достаточны для удовлетворения потребностей медицины Республики Казахстан, но в настоящее время промышленное значение из них имеют лишь 5%.

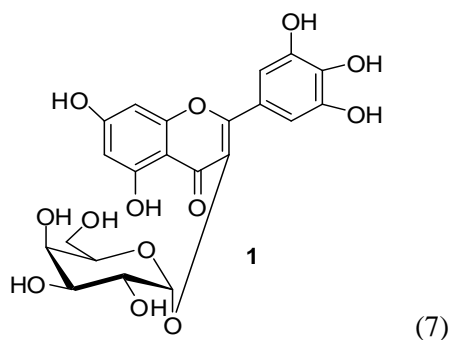
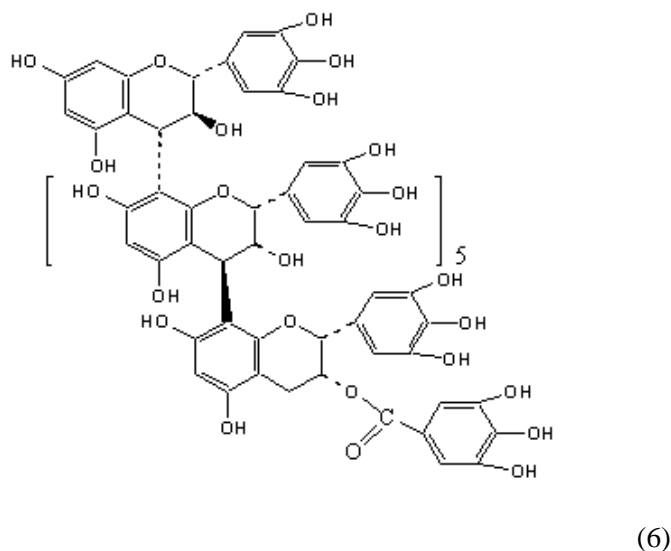
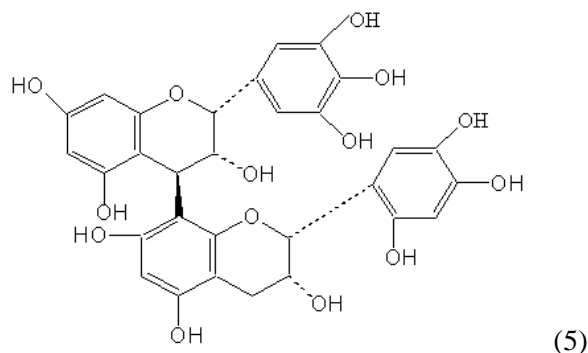
Для решения этой важной государственной проблемы необходимо осуществлять отбор наиболее перспективных лекарственных видов растений с учетом их биологической активности, сырьевых ресурсов на территории Казахстана, условий культивирования, степени сложности их заготовки и технологических процессов получения фитопрепаратов на их основе, исходя из экономической и экологической целесообразности. Именно к таким объектам относятся растения рода *Limonium* (L.) Mill семейства *Plumbaginaceae*, произрастающие в экстремальных условиях и издревле широко используемые в народной медицине /1-12/. Род *Limonium* Mill в мире насчитывает около 300 видов, из них на территории стран СНГ описано 32 вида, во флоре Казахстана – 18. Два вида – *L. gmelinii* и *L. myrianthum* имеют промышленные запасы на территории РК и их производственный запас в Алматинской, Жамбылской, Атырауской, Западно-Казахстанской, Семипалатинской и Восточно-Казахстанской областях на площади свыше 160 тысяч га превышает 54,4 тысяч тонн /1, 5, 8-9, 11/.

Стандартизация лекарственных растений, равно как и лекарственных средств, получаемых на их основе, включает в себя химическое и фармакологическое их исследование в соответствии с требованиями стандартов и нормативных документов по их качеству, изложенных в монографиях Фармакопей ведущих стран мира и классических учебниках /13-14/.

Биологическая активность растительных объектов определяется наличием в них комплекса биологически активных соединений и, в первую очередь, как показал анализ патентной литературы, реферативных журналов, оригинальных статей, материалов и тезисов конференций различного ранга, Государственных реестров лекарственных средств, годовых отчетов и монографий Фармакопей

ведущих стран мира, вторичными метаболитами. Из вторичных метаболитов наиболее распространенными являются флавоноиды, число последних к настоящему времени достигает более 6000 /15-16/. Спектр воздействия флавоноидов на биологические процессы многогранен и он распространяется от образования комплексов с биологическими макромолекулами до их влияния на активность многих ферментов, участвующих в специфической и неспецифической защите организма. Вовлекая большое разнообразие клеток и органов, флавоноиды изменяют метаболические процессы в иммунных клетках организма /17-31/. Экспериментально было показано, что растения вида *L. gmelinii* наряду с феноло- и аминокислотами, высшими карбоновыми кислотами, микроэлементами, стеролами, витаминами, ксантофиллами и другими биологически активными веществами в значительном количестве содержат агликоны и гликозиды флавоноидов окисленного и восстановленного типов, в том числе ди- и олигомерные формы флаван-3-олов. Из растений вида *L. gmelinii* впервые выделены и идентифицированы семь новых, неописанных в литературе соединений: 3-О-β-D-глюкопиранозид кампестерина (1), 3,5,7,3',4',6'-гексагидроксифлаван (2), 3,5,7,3',4',6'-гексагидроксифлаван (3), 3-О-α-L-(2''-галлоил)-арабинопиранозид мирицетина (4), (-)-эпигаллокатехин-(4β→8)-(-)-3,5,7,3',4',6'-гексагидроксифлаван (5), (+)-галлокатехин-(4α→8)-[(-)-эпигаллокатехин]₅-(4β→8)-(-)-эпигаллокатехингаллат (6), а также α-галактопиранозид мирицетина (7) /32-34/.





Доклинические исследования субстанции «Лимонидин», выделенной из корней *L. gmelinii*, показали ее высокие антиоксидантные, гепатопротекторные, антимикробные, антимуtagenные и антивирусные свойства. Она является активным модификатором метаболических нарушений организма, вызванных наличием в нем опухоленосителей, повышая потенциальную возможность усиления анаболических процессов. На основе субстанции «Лимонидин» получены мазь «Санжар» и сироп «Лимонидин».

Углубленные доклинические исследования мази «Санжар», а также последующий полный комплект ее клинических испытаний, показали, что она обладает противовоспалительной и антивирусной активностями, способствующими ускорению процесса заживления ран кожи и слизистой оболочки различного генеза при отсутствии местнораздражающих и аллергизирующих свойств, не оказывает общего и местного токсического эффекта, улучшает иммунный статус организма. Клинические исследования мази были проведены в клинике Республиканского Научно-исследовательского Центра охраны здоровья матери и ребенка (г. Алматы), Научно-практическом центре дерматовенерологии и косметологии проф. З.Б. Кешелевой (г. Алматы), на кафедре терапевтической стоматологии КазНМУ им. С.Д. Асфендиярова (г. Алматы). Мазь «Санжар» соизмерима по действию с мазью «Бепантен» (Франция), но эффективнее метилурациловой (Россия), бутатионовой (Германия) мазей, а также мазей календулы (Россия) и «Эпиген» (Испания). В настоящее время по приказу Председателя Комитета контроля медицинской и фармацевтической

деятельности МЗ РК для унификации всех лекарственных средств, получаемых на основе растений *Limonium gmelinii*, мазь «Санжар переименована в мазь «Лимонидин».

I и II фаза клинических испытаний сиропа «Лимонидин» и настойки «Лимонидин», полученной из корней кермека Гмелина, проведенные на базе кафедры внутренних болезней Казахстанского мединститута (г. Алматы) и 2 городской поликлиники (г. Алматы), показали их безопасность и эффективность: полное купирование симптомов заболевания, улучшение эндоскопической картины у больных с хроническими заболеваниями желудочно-кишечного тракта. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности применения данных лекарственных форм в гастроэнтерологической практике для лечения катаральных и с единичными эрозиями форм хронических гастритов и эзофагитов. Кроме того, в НИИ кардиологии и внутренних болезней МЗ РК (2011 г.) была показана эффективность настойки «Лимонидин у больных с антибиотик-ассоциированной диареей, обусловленной сочетанным семидневным приемом двух антибиотиков – амоксициллина и кларитромицина при проведении эрадикационной терапии по поводу *Helicobacter pylori*-ассоциированных заболеваний желудка и 12-ти перстной кишки. Сироп «Лимонидин» рекомендован в качестве эффективного препарата при функциональной неязвенной диспепсии.

Корни кермека Гмелина введены в Государственную Фармакопею Республики Казахстан, субстанция, мазь, сироп и настойка с одноименным названием «Лимонидин», разрешенные для применения в медицине, – в Государственный реестр лекарственных средств Казахстана.

Литература

- 1 Лекарственные растения Казахстана и их использование. - Алматы: Гылым, 1996. - 344 с.
- 2 Флора СССР. - М.: АН СССР, 1952. - Т. XVIII. - С. 411-467.
- 3 Флора Казахстана. - Алма-Ата: Наука, 1961. - Т. VII. - С. 79-80.
- 4 Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений Казахстана. - Алматы: Гылым, 1994. - С. 41.
- 5 Кукенов М.К. Ботаническое ресурсосведение Казахстана. - Алматы: Гылым, 1999. - 160 с.
- 6 Сиверцев И.И., Абакумова Л.Ф. Фармакологическое изучение и лечебное применение препаратов кермека // Изв. АН Каз ССР. Серия физиолог. - 1950. - Вып. 3. - С. 75-88.
- 7 Клышев Л.К., Алюкина Л.С. Материалы к вопросу изучения дубильных промышленных видов кермека (*Statice gmelinii* Wild. *Statice myrianthum* Schrenk) // Вестн. АН КазССР. - 1951. - №5. - С. 99-104.
- 8 Павлов Н. В. Растительное сырье Казахстана. - М., Л.: АН СССР, 1947. - 552 с.
- 9 Михайлова В.П. Дубильные растения флоры Казахстана и их освоение. - Алма-Ата: Наука, 1968. - 326 с.
- 10 Алюкина Л.С. Флавоноидоносные и танидоносные растения Казахстана. - Алма-Ата: Наука, 1977. - 152 с.
- 11 Чумбалов Т. К. Химическое исследование дубильных и сопутствующих им веществ некоторых растений Казахстана: автореф. ... д-ра хим. наук. - Ташкент, 1966. - 26 с.
- 12 Растительные ресурсы СССР. - Л.: Наука, 1985. - Т.1. - С. 293-297.
- 13 European Pharmacopoeia. - Strasburg, 2001. - 1705 p.
- 14 Иванова Л.А. и др. Технология лекарственных форм. - М.: Медицина, 1991. - Т. 1. - 496 с.; Т. 2. - 544 с.
- 15 Kramer C.M., Prata R.T.N., Willits M.G., de Luca V., Steffens J.C., Graser G. Cloning and regiospecificity studies of two flavonoid glucosyltransferases from *Allium cepa* // Phytochem. - 2003. - Vol. 64. - P. 1069-1076.
- 16 Harborne J.B., Williams C.A. Advances in flavonoid research since 1992 // Phytochem. - 2000.- Vol. 55.- P. 481-504.
- 17 Ferriola P., Cody V., Middleton E. Protein kinase C inhibition by plant flavonoids, kinetic mechanism and structure-activity relationships // Biochem. Pharmacol. - 1989. - Vol. 38. - P. 1617-1624.
- 18 Akiyama T., Ishida J., Nakagawa S. et al. Genistein, a specific inhibitor of tyrosine-specific protein kinases // J. Biol. Chem.- 1987.- Vol. 262.- P. 5592-5595.
- 19 Kyriakidis S.N., Sotiroudis T.G., Evangelopoulos A.E. Interaction of flavonoids with rabbit muscle phosphorylase kinase // Biochim. Biophys. Acta.- 1986. - Vol. 871. - P. 121-129.
- 20 Atluru S., Atluru D. Evidence that genistein, a protein-tyrosine kinase inhibitor, inhibits CD28 monoclonal-antibody-stimulated human T-cell proliferation. // Transplant. - 1991. - № 51. - P. 448-450.
- 21 Dibirdik I., Langlie M.C., Letbetter J.A., Tuel-Ahlgren L. et al. Engagement of interleukin-7 receptor stimulates tyrosine phosphorylation, phosphoinositide turnover, and clonal proliferation of human T-lineage acute lymphoblastic leukemia cells // Blood. - 1991. - № 78. - P. 564-570.
- 22 Pruzanski W., Vadas P. Phospholipase A₂ mediator between proximal and distal effectors of inflammation // Immunol. Today.- 1991.- Vol. 12.- P. 143-144.
- 23 Lee T., Matteliano M., Middleton E. Effect of quercetin on human polymorphonuclear leukocyte lysosomal enzyme release and phospholipid metabolism // Life Sci. - 1982. - Vol. 31. - P. 2765-2774.

- 24 Gil B., Sanz M.J., Bustos G. et al. Effects of flavonoids on *Naja naja* and human recombinant synovial phospholipase A₂ and inflammatory responses in mice // *Life Sci.* - 1994. - Vol. 54. - P. PL333-PL338.
- 25 Gali S.J. New concepts about mast cells // *N. Engl. J. Med.* - 1993. - Vol. 328. - P. 257-265.
- 26 Bennett J.P., Gomperts B.D., Wollenweber E. Inhibitory effect of natural flavonoids on secretion from mast cells and neutrophils // *Arzneim-Forsch. Drug Res.* - 1981. - № 31. - P. 433-437.
- 27 Middleton E., Drzewiecki G., Krishnarao D. Quercetin: An inhibitor of antigen-induced human basophil histamine release // *J. Immunol.* - 1981. - № 127. - P. 546-550.
- 28 Shoshan V., Mac Lennan D.H. Quercetin interaction with the (Ca²⁺ 1 Mg²⁺) ATPase of sarcoplasmic reticulum // *J. Biol. Chem.* - 1981. - Vol. 256. - P. 887-892.
- 29 Murakami S., Muramatsu M., Otomo S. Inhibition of gastric H₁, K(1)-ATPase by quercetin // *J. Enzyme Inhib.* - 1992. - Vol. 5. - P. 293-298.
- 30 Cotellet N., Bernier J.L., Cateau J.P. et al. Antioxidant properties of hydroxy-flavones // *Free Radic. Biol. Med.* - 1996. - Vol. 20, № 1. - P. 35-43.
- 31 Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships // *J. Nutr. Biochem.* - 2002. - Vol. 13. - P. 572-584.
- 32 Zhusupova G.E., Abilkaeva S.A. Dimeric prodelfinidins from *Limonium gmelinii* roots. III // *Chemistry of Natural Compounds.* - 2006. - № 2. - C.134-138. <http://dx.doi.org/10.1007/s10600-006-0068-8>.
- 33 Zhanar A. Kozhamkulova, Mohamed M. Radwanb, Galiya E. Zhusupova, Zharilkasin Zh. Abilov, Saniya N. Rahadilova and Samir A. Ross. Gmelinoside I, a New Flavonol Glycoside from *Limonium gmelinii* // *Natural Product Communications.* - 2010, Vol. 5, № 1-2.
- 34 Shalakhmetova T.M., Zhusupova G.E., Askarova Sh.N. Antiodidative and hepatoprotective properties of phytomedicine extracted from *Limonium Gmelinii* // *International journal of biology and chemistry* - 2010. - №1. - P.61-66.

**LIMONIUM GMELINII ӨСІМДІГІНІҢ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН ДӘРІЛІК ЗАТТАРДЫ СТАНДАРТТАУ,
БИОЛОГИЯЛЫҚ АКТИВТІЛІК ЖӘНЕ ПАЙДАЛАНУ**

**Г.Е. Жусупова, Ж.Ә. Әбілов, Ж.А. Абдраимова, А.В. Гадецкая, Ж.А. Қожамкулова,
М. Сейлғазы, С.В. Айбулатова, М. Шыңғысбаева**

Limonium gmelinii өсімдік түрінің химиялық зерттеулері, оның негізінде кең ауқымды әсер беруші эффективті препарат алу және практикалы медицинаға ұсыну мәліметтері берілген.

**STANDARDIZATION, BIOLOGICAL ACTIVITY AND APPLICATION OF MEDICINES FROM PLANTS
LIMONIUM GMELINII**

**G.E. Zhusupova, Zh.A. Abilov, Zh.A. Abdraimova, A.V. Gadetskaya, Zh.A. Kozhamkulova, M. Seilgazy,
C.V. Aibulatova, M. Shingisbaeva**

*There are the data on the chemical study for plants of the genus *Limonium gmelinii* and of the creation on their basis the effective medicines of wide action range which introduced into practical medicine.*

УДК 541.64

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТИОЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И 3-МЕРКАПТОПРОПИЛМЕТОКСИСИЛАНА**

Г.С. Ирмухаметова¹, В.В. Хуторянский², Г.А. Мун¹

¹КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан, Galiya.Irmukhametova@kaznu.kz

²Университет Рединга, Школа Фармации, г. Рединг, Великобритания

В настоящей работе был получен и охарактеризован тиолированный полимер на основе неионного полигидроксиэтилакрилата (ПГЭМА) и 3-меркаптопропилметоксисилана (МПТС). Методами Раман-спектроскопии и Элманса было показано присутствие тиольных групп в модифицированном полимере.

Мукоадгезивными полимерными носителями лекарственных веществ являются синтетические или натуральные макромолекулы, способные прилипать к мукозным поверхностям. Первое понятие о мукоадгезивных полимерах появилась в фармацевтической литературе более 40 лет назад и сейчас оно рассматривается как перспективный способ создания лекарственных систем пролонгированного

действия, с возможностью определенного расположения систем по доставке лекарств на различных мукозных поверхностях. Мукоадгезивные материалы сами по себе могут быть так же использованы в качестве терапевтических материалов, в качестве покрытия и защиты поврежденных тканей (язва желудка или повреждения оральной мукозы) или в качестве лубрикантов (при кариесе зубов, для лечения глазных и вагинальных заболеваний). Мукоадгезивные свойства широкого круга мукоадгезивных полимеров были описаны в различных работах [1-3].

Механизм адгезии мукоадгезивов на поверхность мукозной мембраны достаточно сложный и зависит от многих факторов: природы адгезивной поверхности, сил, способствующих прочному сцеплению [3, 4]. Тиолированные полимеры обладают большей мукоадгезией по сравнению с соответствующими немодифицированными полимерами благодаря ковалентной природе дисульфидных связей, образующихся со слоем муцина [5-7]. Кроме того, известно, что по сравнению с анионными и катионными полимерами, мукоадгезивные свойства неионных полимеров, таких как гидроксипропилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, полиэтиленгликоль и поливинилпирролидон не подвержены влиянию полиэлектролитов, благодаря чему они обладают более продолжительной адгезией [8]. Ранее сообщалось о том, что природные полисахариды, производные целлюлозы, поливинилпирролидон и полиэтиленгликоль обладают более низкой мукоадгезией по сравнению с карбополом, поликарбофилом, полиакриловой кислотой [2]. Кроме того, другие экспериментальные данные показали, что ПГЭМА в действительности обладает отталкивающим свойством по отношению к муцинам в водных растворах. Это объяснялось тем, что ПГЭМА обладает только гидроксильными группами, способными к образованию водородных связей и эта их способность экранируется многочисленными молекулами воды [9].

Таким образом, в настоящей работе были осуществлены попытки улучшить мукоадгезивные свойства неионного ПГЭМА с помощью ковалентного связывания МПТС и АПТС.

Экспериментальная часть

Материалы

3-меркаптопропилтриметоксисилан (МПТС, 95%) фирмы ABCR GmbH & Co (Германия), 5,5'-дителибис(2-нитробензойная кислота) (ДТНБ, $\geq 98\%$ (TLC)), гидрохлорид цистеина фирмы Sigma-Aldrich. Диметилсульфоксид (ДМСО), HCl и NaOH лабораторной степени очистки фирмы Fisher Scientific Ltd (UK).

Синтез полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) модифицированного 3-меркаптопропилметоксисиланом в присутствии HCl (ПГЭМА-МПТС-HCl) и NaOH (ПГЭМА-МПТС-NaOH).

0,52 г ПГЭМА растворили в 20 мл диметилсульфоксида (ДМСО) и добавили 0,75 мл МПТС и 0,5 мл 0,5М HCl для получения ПГЭМА-МПТС-HCl и 0,5 мл 0,5М NaOH для получения ПГЭМА-МПТС-NaOH. Процесс смешения и синтеза проходил при непрерывном перемешивании в течение 24 часов. Полученный полимер был очищен с помощью целлюлозной диализной мембраны 12400 Da в дистиллированной воде в течение 6 часов, в этаноле в течение 12 часов и снова в дистиллированной воде в течение 2 дней. Очищенный образец был высушен в лиофильной сушке Heto Power Dry LL 3000 freeze-drier (Thermo Electron Corporation) в течение 3 дней до полного высыхания.

Характеристика полученных полимеров

Raman спектроскопия

FT-Raman спектры были записаны с использованием FT-Raman NXR 9600 (Thermo Scientific). Спектры были сняты для сухих образцов полимеров, предварительно высушенных в лиофильной сушке. Спектры МПТС были записаны для жидкого образца.

Метод Элмана

Содержание тиольных групп в полимере было установлено методом Элмана [14]. Дисперсия тиолированного полимера с концентрацией 2 мг/мл в 500 μ л раствора фосфатного буфера (0.5 моль/л, pH 8) была приготовлена и оставлена на 1 час. Тем временем 3 мг реагента Элманса или ДНБА растворили в 10 мл 0,5 моль/л фосфатном буфере при pH 8. Затем 500 μ л раствора ДТНБ смешали с 500 μ л раствора полимера и поместили в темное место на 90 мин. После этого полученная полимерная дисперсия была отцентрифугирована в течение 10 мин. со скоростью 3000 об/мин на центрифуге (Sanyo, MSE Micro Centaur). И 300 μ л фильтрата было помещено в 96-ячеистую тарелку для микротитрования. Величина абсорбции была измерена при длине волны 405 нм с помощью (Spectra max 340 PC). Концентрация тиольных групп была рассчитана из калибровочной кривой для

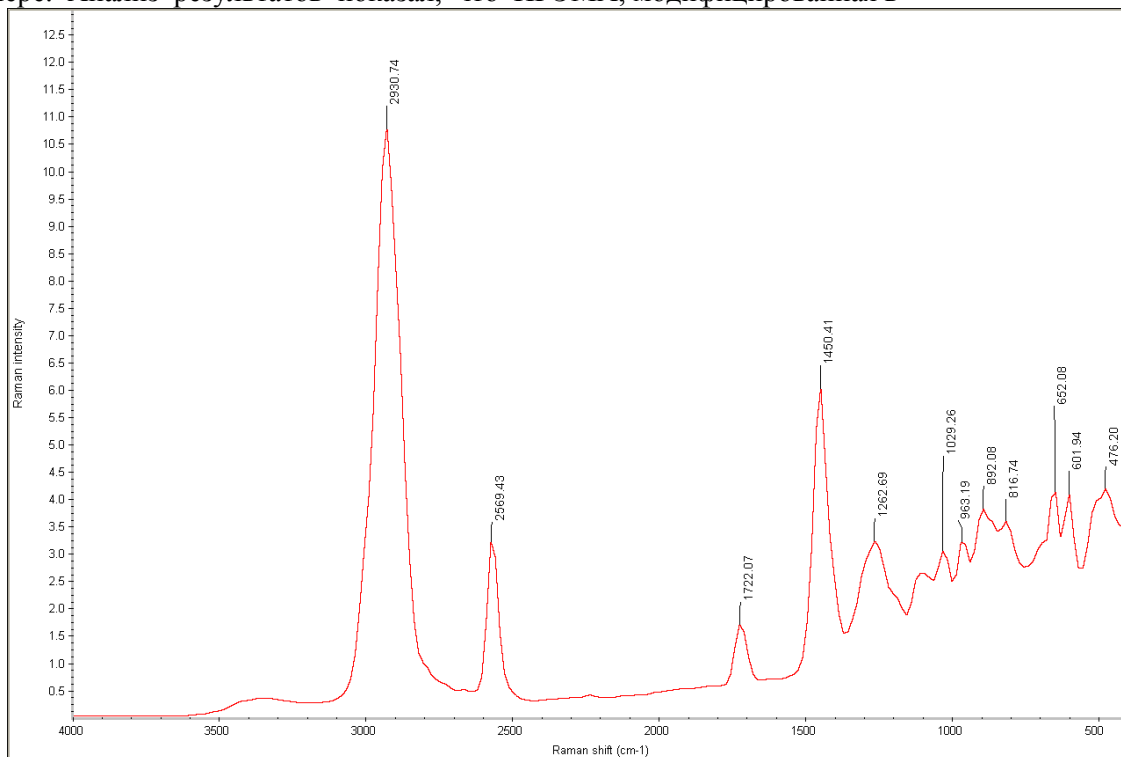
гидрохлорида цистеина, которая была рассчитана из серии растворов проанализированных при тех же условиях в интервале концентраций 0.020 – 0.793 $\mu\text{моль/мл}$.

Результаты и их обсуждение

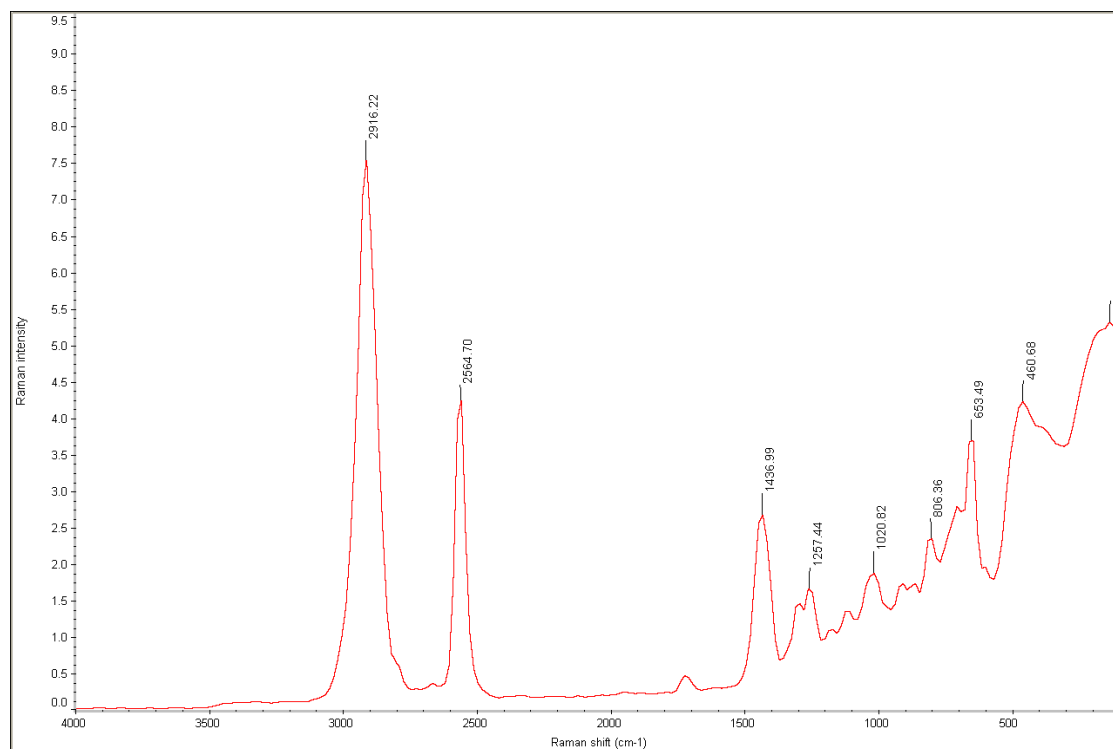
ПГЭМА является нетоксичным биосовместимым, гидрофильным, инертным полимером, проницаемым для жидких тканей. Он используется в микроскопии, в качестве покрытий для имплантов и протезов, для контактных линз, в качестве микросфер в адсорбционных исследованиях и т.д. Поскольку полимер содержит гидроксильные группы, МПТС, содержащий метоксисилановые и тиольные группы, может быть ковалентно связан с ним с помощью реакции конденсации метоксисилановых групп МПТС в присутствии кислотных или основных катализаторов. В результате реакции образуются Si-O-Si связи между силоксановыми группами органосилоксанов и OH группами полимеров.

В результате реакции ПГЭМА в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии NaOH и HCl в качестве катализатора с МПТС был получен модифицированный полимер с тиольными группами в составе, что было подтверждено FT-Raman спектроскопией. Анализ Raman-спектров ПГЭМА_МПТС_HCl (Рисунок 1 а) и ПГЭМА_МПТС_NaOH (Рисунок 1 б) показал появление новых пиков при 2569 см^{-1} , принадлежащих колебаниям SH групп [11,12] и 2573 см^{-1} , принадлежащих колебаниям групп МПТС (Рисунок 1 в). Присутствие сдвинутого пика при 652 см^{-1} и 653 см^{-1} обнаружено на спектрах ПГЭМА_МПТС_HCl (рисунок 1 а) и ПГЭМА_МПТС_NaOH (рисунок 1 б) соответственно, ответственных за колебание C-S групп МПТС при 641 см^{-1} (Рисунок 1 в). Так же новые пики при 476 см^{-1} (Рисунок 1 а) подтверждает присутствие Si-O-Si связи в модифицированных полимерах [13].

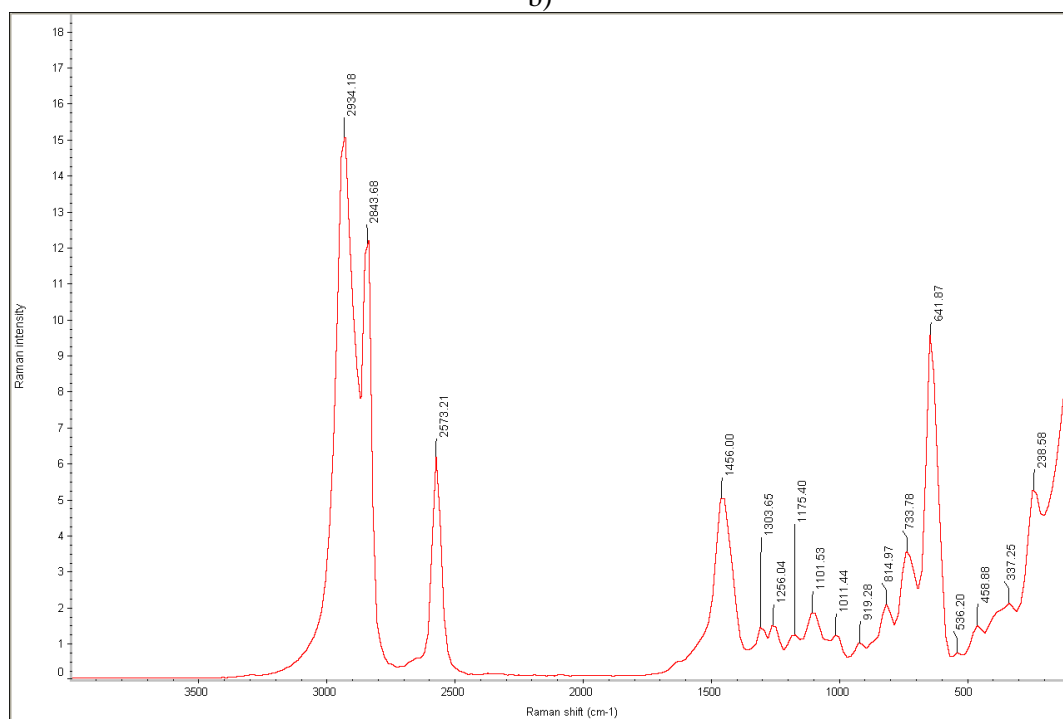
Степень модификации ПГЭМА была определена с помощью определения количества тиольных групп МПТС с использованием реагента Элмана (5,5'-дитиобис(2-нитробензойной кислоты, ДТНБ) [14]. Протокол эксперимента описан в экспериментальной части. На основании полученных данных была построена калибровочная кривая (рисунок 2) и рассчитано содержание тиольных групп в полимере. Анализ результатов показал, что ПГЭМА, модифицированная в



а)



b)



(c)

Рисунок 1. Раман-спектры ПГЭМА_МПТС_НСI (а), ПГЭМА_МПТС_NaOH (б) и МПТС (в).

присутствие HCl (ПГЭМА_МПТС_НСI) содержит 149 ± 15 $\mu\text{моль/мг}$, что в три раза больше по сравнению с ПГЭМА, модифицированной NaOH (ПГЭМА_МПТС_NaOH), где было установлено содержание SH групп 55 ± 7 $\mu\text{моль/мг}$. Вероятно, такая разница обусловлена способностью тиольных групп подвергаться протонированию и депротонированию при изменении pH окружающей среды. В случае прививки в кислой среде SH группы МПТС протонированы и, следовательно, не подвержены реакции образования дисульфидных связей. Следовательно, при синтезе в основной среде в присутствии NaOH, часть тиольных группы МПТС, привитые к цепям ПГЭМА образуют дисульфидные связи.

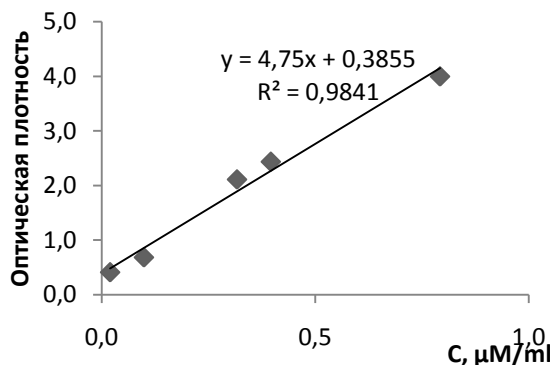


Рисунок 2. Калибровочная кривая для определения тиольных групп в полимере.

Таким образом, в работе получен мукоадгезивный полимер на основе ПГЭМА и МПТС. Методами спектроскопии и Элмана установлено содержание тиольных групп в структуре полимера. В зависимости от природы используемого катализатора, содержание SH-групп в ПГЭМА варьируется.

Литература

- 1 N.A. Peppas, J.J. Sahlin, Hydrogels as mucoadhesive and bioadhesive materials: a review, *Biomaterials* 17 (1996) 1553– 1561.; *Advanced Drug Delivery Reviews* 57 (2005) 1713– 1723;
- 2 Comparison of the mucoadhesive properties of various polymers Vjera Grabovac, Davide Guggi, Andreas Bernkop-Schnurch *Advanced Drug Delivery Reviews* 57 (2005) 1713– 1723;
- 3 Vitaliy V. Khutoryanskiy *Advances in Mucoadhesion and mucoadhesive polymers / Macromol. Biosci* 2010, 10.
- 4 *Advanced Drug Delivery Reviews* 57 (2005) 1556– 1568 The basics and underlying mechanisms of mucoadhesion John D. Smart,
- 5 Improvement in the mucoadhesive properties of alginate by the covalent attachment of cysteine Andreas Bernkop-Schnurch, Constantia E. Kast, Martina F. Richter *Journal of Controlled Release* 71 (2001) 277–285
- 6 Nina Langoth, Jochen Kalbe, Andreas Bernkop-Schnurch Development of a mucoadhesive and permeation enhancing buccal system for PACAP (pituitary adenylate cyclase-activating polypeptide) / *International Journal of Pharmaceutics* 296 (2005) 103-111.
- 7 Davide Guggi, Andreas Bernkop-Schnurch Matrix tablets based on thiolated poly(acrylic acid) / *International Journal of Pharmaceutics* 274 (2004) 97-105.
- 8 A. Bernkop-Schnurch, in: S. Dumitriu (Ed.), *Mucoadhesive Polymers, Polymeric Biomaterials*, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 147– 165.
- 9 H. Park, J.R. Robinson, Physical and chemical properties of water insoluble polymers important to mucin/epithelial adhesion, *J. Control. Release* 2 (1985) 47– 57.
- 10 F. Madsen, K. Eberth, J.D. Smart, A rheological examination of the mucoadhesive/mucus interaction: the effect of mucoadhesive type and concentration, *J. Control. Release* 50 (1998) 167– 178.
- 11 Moller, K.; Kobler, J.; Bein, T. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 624.;
- 12 Okabayashi, H.; Izawa, K.; Yamamoto, T.; Masuda, H.; Nishio, E.; O'Connor, C.J. *Colloid Polym. Sci.* 2002, 280, 135.
- 13 HORIBA Jobin Yvon, Raman application note
- 14 I. Bravo-Osuna, D. Teutonico, S. Arpicco, C. Vauthier, G. Ponchel, *Int. J. Pharm.* 2007, 340, 173.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THIOLATED POLYMERS BASED ON POLYHYDROXYETHYLAKRYLATE AND 3-MERCAPTOPROPYLMETHOXYSILANE

G.S. Irmukhametova¹, V.V. Khutoryanskiy², G.A. Mun¹

In the presented paper thiolated polymer based on nonionic polyhydroxyethylmethacrylate (PHEMA) and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) was obtained and characterized. Results of Raman-spectroscopy and Elman's assay showed the presence of thiol groups in the modified polymer.

ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ ЖӘНЕ 3-МЕРКАПТОПРОПИЛМЕТОКСИСИЛАН НЕГІЗІНДЕГІ ТИОЛДАНҒАН ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Г.С. Ирмухаметова¹, В.В. Хуторянский², Г.А. Мун¹

Жұмыста неионогенді полигидроксиэтилакрилат (ПГЭМА) пен 3-меркаптопропилметоксисилан (МПТС) негізінде тиолданған полимерлер алынып және сипатталды. Raman- және Элманс спектроскопия әдісімен түрлендірілген полимерлерде тиолды топтардың бар екендігі анықталды.

УДК 541.64

ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА МЕН ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ОРТАЛАРДА КОМПЛЕКС ТҮЗУ ҮРДІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

М.Б. Қатаева, Р.А. Мангазбаева, Р.А. Абдыкалыкова

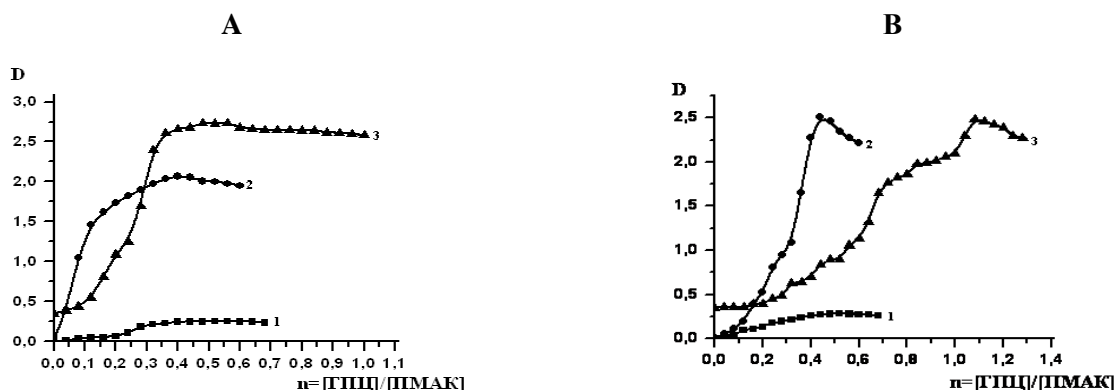
**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы, ҚР,
Rauash.Mangazbayeva@kaznu.kz**

Жұмыста гидроксипропилцеллюлозаның (ГПЦ) полиметакрил қышқылымен (ПМАҚ) комплекс түзу процестері турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу әдістерімен зерттелді. Титрлеу қисықтарындағы максимумның орналасуы полимерлердің концентрациясына және полисахаридтің молекулалық массасына тәуелді әр түрлі мәнге ие болатыны көрсетілді.

Термосезімтал полимерлердің қатарында табиғи шығу тегіне байланысты практикалық қолданудың аспектілері зор болып целлюлозаның эфирлері, олардың ішінде гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) саналады. ГПЦ – су жүйесі үшін фазалық тепе-теңдік төменгі критикалық еру температурасымен (ТКЕТ) сипатталады. ТКЕТ-тен төмен температурада жүйе гомогенді, ал жоғары шамада екі фазаны қалыптастыра жүретін фазалық ауысу байқалады. Бұл фазалық ауысу процесіне ГПЦ-ның поликарбон қышқылдарымен әрекеттесуі әсер етуі мүмкін. Ұсынылған жұмыстың мақсаты гидроксипропилцеллюлозаның полиметакрил қышқылымен сулы орталарда комплекс түзу үрдісінің негізгі заңдылықтарын анықтау болып келеді.

Жұмыста гидроксипропилцеллюлозаның (ГПЦ) екі түрі: «Sigma-Aldrich» фирмасының өнімі, орташа массалық молекулалық массалары 1×10^5 ; 3.7×10^5 , 2%-тік ерітінділерінің тұтқырлығы 150 000 – 400 000 cps және негізгі өнімнің құрамы 99%-ды құрайтын ГПЦ-ны қосымша тазалаусыз қолданылды. *Полиметакрил қышқылы (ПМАҚ)* химиялық иницирленген радикалды полимерлеу әдісімен алынды. Инициатор ретінде *азо-бис-изомай қышқылының динитрилі* қолданылды. Синтез 60 °С температурада, молибденді шыныдан жасалған, дәнекерленген ампулаларда жүргізілді. Ампулалардағы реакциялық қоспаны оттектен тазарту үшін аргон газымен үрленді. Сызықты полимер этил спиртінде ерітіліп, гександа тұндыру жолымен мономер қалдықтарынан және еріткіштерден тазартылды. Тазартудан кейін вакуум шкафта тұрақты салмаққа дейін кептірілді.

Комплекс түзу процестері турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу әдістерімен зерттелді. Ерітінділердің *оптикалық тығыздығы* турбидиметрия әдісімен УК – спектрофотометрінде “UV-2401PC” (Shimadzu, Жапония) 400 нм. толқын ұзындығында өлшенді. Өлшеу, 1 см. қалыңдықтағы пластикалық кюветада өткізілді. Әр түрлі концентрациялы ПМАҚ-тың сулы ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен титрлеп, алынған нәтижелер бойынша турбидиметриялық титрлеу қисықтары салынды. ПМАҚ-тың ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен ортаның рН-ын реттеусіз титрленді (1-сурет).



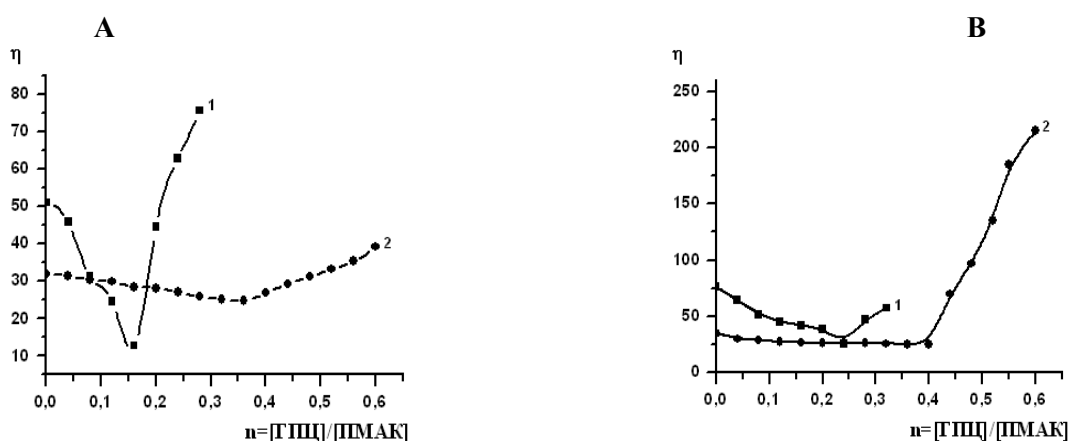
ММ (ГПЦ) = 1×10^5 (А), 3.7×10^5 (В); ММ (ПМАҚ) = 5×10^6
 $[ГПЦ]_0 = [ПМАҚ]_0 = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.1 моль/л (3).

1-сурет. ПМАҚ-тың сулы ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен турбидиметриялық титрлеу қисықтары

Алынған титрлеу қисықтарында көрсетілгендей, концентрацияның барлық мәндерінде оптикалық тығыздықтың өзгерісі максимум арқылы өтетінін байқауға болды. Титрлеу қисықтарының мұндай сипатынан жүйеде комплекс түзу процестері жүреді деген қорытынды жасауға болады, ал экстремумға сәйкес келетін компоненттердің қатынасы поликомплектің құрамына сәйкес келеді. Бірақ, титрлеу қисықтарындағы максимумның орналасуы полимерлердің концентрациясына және полисахаридтің молекулалық массасына тәуелді әр түрлі мәнге ие. Сондықтан да турбидиметриялық әдістің көмегімен полимерлі комплекстің құрамын дәл анықтауға мүмкіндік болмады.

Сутектік байланыстардың жүйесімен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекстердің қалыптасуы кезінде әрекеттесуші макромолекулалар компактты құрылым түзе алатыны белгілі. Сол себепті вискозиметриялық титрлеу әдісімен макротізбектердің гидродинамикалық өлшемдерінің өзгерісін бағалай отырып, комплекс түзу процесін зерттеуге болады.

2-суреттерде ПМАҚ ерітіндісін ГПЦ ерітіндісімен вискозиметриялық титрлеу қисықтары келтірілген. Барлық титрлеу қисықтарында минимумды байқауға болады, бірақ олардың орналасуы әр түрлі. Алынған турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу қисықтарынан ГПЦ-ПМАҚ жүйесінде ауыспалы құрамды комплекс түзіледі деп қорытынды жасауға болады. Поликомплектің құрамы ауыспалы болу себебін ПМАҚ-тың сулы ерітінділерінде оған тән екіншілік құрылыммен түсіндіруге болады.



ММ (ГПЦ) = 1×10^5 (А), 3.7×10^5 (В); ММ (ПМАҚ) = 5×10^6
 $[ГПЦ]_0 = [ПМАҚ]_0 = 0.001$ (1), 0.01 моль/л (2).

2-сурет. ПМАҚ-тың сулы ерітінділерін ГПЦ-ның сулы ерітінділерімен вискозиметриялық титрлеу қисықтары

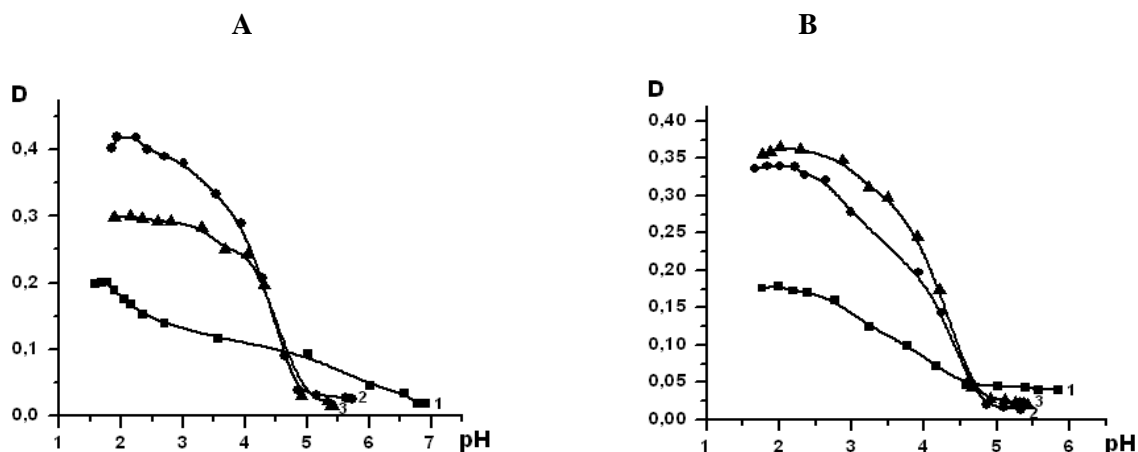
ИПК түзілу процестері бірқатар дағдарыстық құбылыстармен сипатталады [1]. Сыртқы ортаның әр түрлі параметрлерінің болмашы өзгерістеріне жүйенің қасиеттері елеулі тәуелділік танытуы мүмкін. Комплементарлы макромолекулалар арасында сутектік байланыс тығыздығының қажетті деңгейін қамтамасыздандыратын, полимер-полимер комплексі қалыптасу үшін полимерде функционалды топтардың минималды дағдарыстық мөлшері болуы қажет. Бірқатар авторлардың пікірінше, сулы ерітіндіде ИПК рН-тың белгілі бір дағдарыстық мәндерінен ($pH_{\text{дағд.}}$) төмен шамада ғана түзіледі. Мұның себебі, поликарбон қышқылдарының құрылымында сутектік байланыс түзуге қабілеттілікті тек иондалмаған карбоксил топтары ғана көрсетеді. Комплекстүзудің дағдарыстық рН-ы бар екендігін алғаш рет Tsuchida [2] әріптестерімен көрсеткен.

Жүйедегі молекулааралық әрекеттесуге ортаның рН-ының әсерін анықтау мақсатымен ГПЦ:ПМАҚ=1:1, 1:2, 1:3, 1:4 қоспалары дайындалып, осы қоспалардың оптикалық тығыздықтарының ортаның рН шамасының өзгерісіне тәуелділігі зерттелді. ГПЦ-ның сулы ерітінділерінің ПМАҚ-пен *комплектүзілудің дағдарыстық рН мәнін* анықтау лайлану әдісімен тұрақты 298 К температурада және толқын ұзындығы $\lambda=400$ нм болатын, қалыңдығы 1см пластикалық кюветаларда “UV-2401PC” (Shimadzu, Жапония) УК – спектрофотометрінде жүргізілді.

Комплектүзілудің дағдарыстық рН мәнін анықтау үшін, бастапқы компоненттерді 1:2, 1:3, 1:4 қатынаста араластырылып дайындалған интерполимерлі комплекс ерітінділері 5 мин. уақыт аралығында тепе-теңдік орнатылғанша ұсталынды. Содан кейін барып өлшеулер жүргізілді.

Ерітінділердің рН-ы дәлдігі 0.01 бірлік болатын сандық ионометрде «Ion Meter 3345» (Jenway LTD, Ұлыбритания) жүргізілді. рН мәні 0.1 н HCl немесе NaOH ерітінділерінің аз мөлшерін қосу арқылы тұрақтандырылған.

3-суретте оптикалық тығыздықтың ортаның рН-на тәуелділігін зерттеу нәтижелері келтірілген. Алынған нәтижелерден рН шамасы төмендегенде оптикалық тығыздықтың монотонды түрде өсетінін байқауға болады. Әдебиетте келтірілген мәліметтерге сүйенетін болсақ, полиакрил қышқылы қатысында алынған ұқсас тәуелділіктер әдетте рН шамасы мардымсыз өзгерген жағдайда оптикалық тығыздықтың кенеттен артатыны белгілі. Ұсынылған жұмыста ПМАҚ қатысында алынған қисықтардағы ерекшеліктерді әрбір буынның құрамында гидрофобтық қасиетке ие метил топтарының қатысуымен қалыптасатын екіншілік құрылымның әсерімен түсіндіруге болады. ГПЦ-ПМАҚ үшін анықталған комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы 4,5-5,0 аралығында жатыр. Бұл ГПЦ-ПАҚ жүйесі үшін әдебиеттен белгілі дағдарыстық рН шамаларынан ($3,66 \div 3,92$) жоғары, яғни ГПЦ-мен полиметакрил қышқылы тиімді түрде комплекс түзеді. Қисықтардағы ерекшеліктерді әрбір буынның құрамында гидрофобтық қасиетке ие метил топтарының қатысуымен қалыптасатын екіншілік құрылымның әсерімен түсіндіруге болады. ГПЦ-ПМАҚ үшін анықталған комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы 4,5-5,0 аралығында жатыр. Бұл ГПЦ-ПАҚ жүйесі үшін әдебиеттен белгілі дағдарыстық рН шамаларынан ($3,66 \div 3,92$) жоғары, яғни ГПЦ-мен полиметакрил қышқылы тиімді түрде комплекс түзеді.



ММ (ГПЦ) = 1×10^5 ; ММ (ПМАҚ) = 5×10^6
 $[ГПЦ]_0 = [ПМАҚ]_0 = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.1 моль/л (3).

3-сурет. ГПЦ:ПМАҚ = 1:3(А), 1:4 (В) қоспаларының оптикалық тығыздықтарының рН-қа тәуелділігі

Сонымен, жұмыста ГПЦ-ның молекулалық массасы 100 000 және 370 000 болатын екі үлгісі үшін полиметакрил қышқылымен комплекс түзу процестері турбидиметриялық және вискозиметриялық титрлеу әдістерімен зерттелді. Титрлеу қисықтарындағы максимумның орналасуы полимерлердің концентрациясына және полисахаридтің молекулалық массасына тәуелді әр түрлі мәнге ие болатыны анықталды. Жүйедегі молекулааралық әрекеттесуге орта рН-ының әсерін анықтау мақсатымен ГПЦ:ПМАҚ қоспалардың оптикалық тығыздықтарының ортаның рН шамасының өзгерісіне тәуелділігі зерттелді. ГПЦ-ПМАҚ үшін анықталған комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы 4,5-5,0 аралығында жатыр. Бұл ГПЦ-ПАҚ жүйесі үшін әдебиеттен белгілі дағдарыстық рН шамаларынан (3,66÷3,92) жоғары, яғни ГПЦ-мен полиметакрил қышқылы тиімді түрде комплекс түзеді деген қорытынды жасалды.

Әдебиеттер

1. Мун Г.А., Нұркеева З.С., Үркімбаева П.И. Макромолекулааралық комплекстер және олардың негізіндегі композициялық материалдар: Оқу құралы. Алматы: Қазақ Университеті, 2008. Б.34.
2. Tsuchida E., Abe K. Interaction between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. - 1992. - №45.-P.1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

М.Б. Қатаева, Р.А. Мангазбаева, Р.А. Абдыкалыкова

В работе методами турбидиметрического и вискозиметрического титрования были изучены процессы комплексообразования гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) с полиметакриловой кислотой (ПМАК). Установлено, что расположение максимумов на кривых титрования зависит от концентрации полимера и молекулярной массы полисахарида.

INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION PROCESSES OF HYDROXYPROPYLMETHYLCELLULOSE AND POLYMETHACRYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

M.B. Katayeva, R.A. Mangazbayeva, R.A. Abdykalykova

The complex formation process of hydroxypropylcellulose (HPC) with polymethacrylic acid (PMA) have been studied using methods of turbidimetric and viscosimetric titration. Position of maximum depending on polymer concentration and molecular mass of polysaccharide have different values.

УДК 541.138+547.82+547.83

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАСЫЩЕННЫХ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

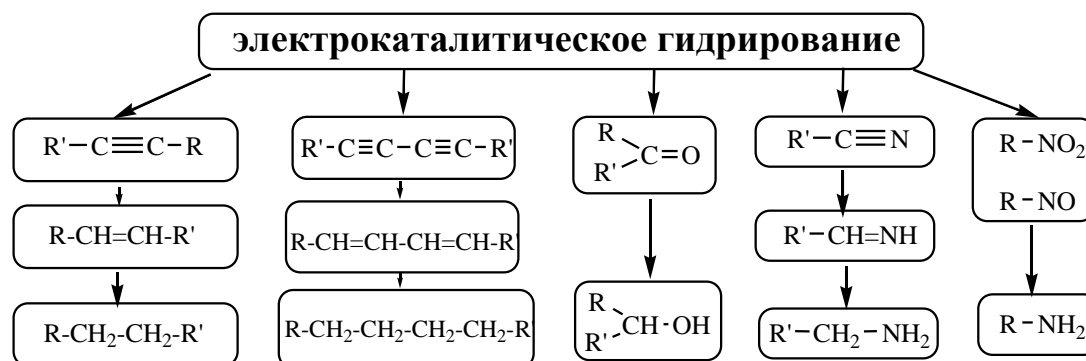
И.В. Кирилос, Н.М. Иванова, Е.В. Кулакова, Е.А. Соболева, Г.К. Макашева, С.З. Закарин

**ТОО "Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан",
Казахстан, г. Караганда**

В работе обобщены результаты исследований по восстановлению различных производных пиридина и хинолина в электрокаталитической системе на катоде, активированном скелетными металлами-катализаторами, в водно-щелочной среде католита с добавлением органических растворителей. Показано, что пиридиновое кольцо в N-окси- и карбоксильных производных пиридина и хинолина гидрируется с высокими скоростями и выходами продуктов гидрирования. Установлено селективное восстановление функциональных нитро-, нитрозо- и циано-групп в производных пиридина, а также нитрогрупп, введённых в бензольное кольцо производных хинолина.

Для восстановления органических веществ в промышленности и лабораторной практике чаще всего применяются каталитические, химические и электрохимические методы [1-7], которые в

настоящее время пополнились использованием различных наноматериалов /8-10/. Электрокаталитические методы также получили своё развитие с открытием новых углеродных материалов, применяемых в качестве подложки для катализатора, например, наночастиц Pd, равномерно распределяемых по поверхности графена /11/. Хорошо известно, что методы электрокаталитического восстановления имеют ряд преимуществ, к которым, прежде всего, относится возможность гидрирования органических веществ атомарным водородом, который выделяется на катоде в процессе электролиза, адсорбируется на поверхности катализатора, наносимого на катод, где и происходит его взаимодействие с органическим веществом. Конкурирующим процессом является образование молекулярного водорода и выделение его в виде газа. Кроме того, электрокаталитические процессы идут при атмосферном давлении и невысоких температурах (20-50°C). Эти преимущества были полностью подтверждены применением метода электрокаталитического восстановления, разработанного под руководством профессора Кириллоса И.В., для гидрирования органических соединений различных классов, что иллюстрируют примеры на приведённой ниже схеме:



В этом методе катод активируется нанесением на его поверхность скелетных металлических катализаторов гидрогенизации или их порошков, удерживаемых внешним магнитом, если они обладают ферромагнитными свойствами /12,13/, или специальной насадкой в их отсутствии. В общем случае возможно применение различных катализаторов, проявляющих активность при гидрировании органических веществ. Более подробную информацию о процессах, указанных на схеме, а также касающуюся механизмов этих процессов, влияния материала катода, природы катализатора и электролита и других факторов, можно найти в монографиях Кириллоса И.В. и соавторов /14-17/. Следует отметить, что электрокаталитическим восстановлением ацетиленовых и диацетиленовых соединений можно селективно получить с высокими выходами и чистотой как промежуточные вещества с этиленовой связью, так и целевые продукты с насыщенными углерод-углеродными связями в зависимости от природы используемых катализаторов. Селективность гидрирования ацетиленовых соединений до этиленовых важна с практических позиций, так как последние применяются в синтезе различных полимеров, витаминов, душистых веществ и лекарственных препаратов.

В последние годы более пристальное внимание нами уделяется исследованию возможности электрокаталитического гидрирования азотсодержащих гетероциклических соединений и, в частности, производных пиридина и хинолина, так как их насыщенные N-гетероциклы входят в структуру большого количества синтетических лекарственных препаратов. Например, в группу важнейших анальгетиков пиперидинового ряда входит хорошо известные обезболивающие лекарства «промедол», «меперидин» (или «лидол»), «фентанил» и др. В последнее время особое внимание привлекли полигидроксилированные производные пиперидина (азасахара), у которых найдена высокая анти-ВИЧ-активность. Производные пиперидина, конденсированного с бензольным кольцом (тетрагидрохинолины), также являются лекарственными средствами («плазмохин», «хиноцид», «примахин» и др.), обладающими антималярийным, антисептическим, жаропонижающим и местноанестезирующим действием. В данной работе предпринята попытка обобщить выполненные исследования по восстановлению пиридина и хинолина и их производных в электрокаталитической системе.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в диафрагменной электрокаталитической ячейке, разделенной на анодную и катодную части (каждая объемом 60 мл) мембранной диафрагмой (марки МА-40) /1/. В качестве анода использовали платиновую сетку, катода – медную пластину с видимой поверхностью $5 \cdot 10^{-4}$ м², плотно прилегающую ко дну электролизера и служащую подложкой для наносимого катализатора. Для активации катода были использованы скелетные катализаторы (Ni, Co, Cu, Fe, Zn). Сила тока составляла 2А, температура реакционной среды, равная 40°С, поддерживалась с помощью ультратермостата при перемешивании 400 об./мин. В качестве анолита использовали 50 мл 20%-ного NaOH, католита – 60 мл 2%-ного раствора NaOH или с добавлением в него органических растворителей (метанол, этанол, изопропанол, диоксан) для улучшения растворимости гидрируемого вещества, или 2%-ного раствора Na₂SO₄. Изменение условий опытов, а также использование методов математического планирования экспериментов позволили определить оптимальные условия электрокаталитического восстановления изучаемых соединений. Схема электрокаталитической ячейки представлена на рисунке 1.

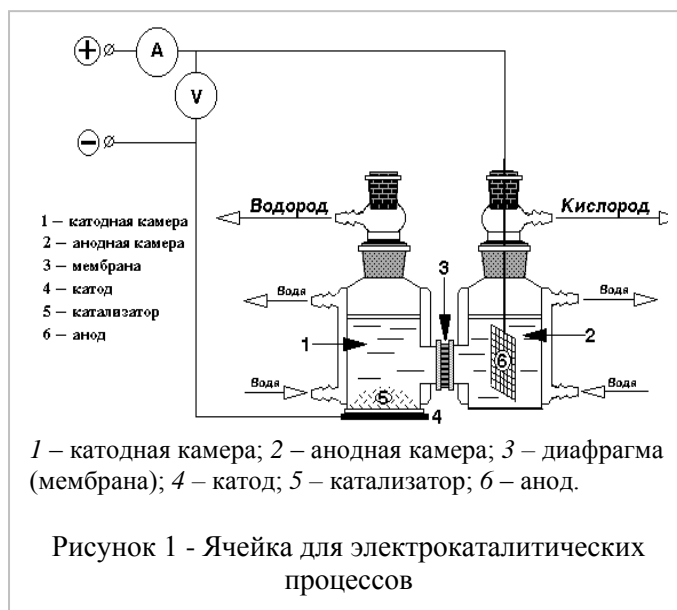
Исходные вещества для электрокаталитического восстановления брались либо квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.», либо были синтезированы по известным методикам с определением соответствующих физико-химических характеристик.

Результаты и обсуждение

Известно /1/, что пиридин и его производные восстанавливаются гораздо легче, чем производные бензола, например, их каталитическое восстановление идёт при обычных температурах и атмосферном давлении в слабокислых средах, а также в щелочных условиях при применении никелевых катализаторов. В электрокаталитической системе при нормальных условиях бензольное кольцо также не восстанавливается, и, как показали выполненные исследования, не гидрируются и такие производные пиридина, как 2- и 4-аминопиридины, 3-оксипиридин. Квантовохимические расчёты, выполненные методом B3LYP/6-31G(d,p), показали, что пиридиновое кольцо в этих соединениях существенным образом обеднено электронной плотностью: -0,238, -0,206 и -0,148, соответственно. В молекуле пиридина суммарная электронная плотность в кольце (Σq) составляет -0,483. Возможно, в условиях электрокатализа такое понижение электронной плотности в кольце является ослабляющим фактором для его взаимодействия с катализатором. Сам пиридин и некоторые его производные гидрируются с высокими выходами насыщенных продуктов, как это видно из данных таблицы 1.

Как было отмечено выше, электрокаталитическое восстановление всех исследуемых веществ было выполнено в водно-щелочном (2% NaOH) растворе католита. Если лучшие результаты были получены в присутствии органических растворителей (20 мл растворителя + 40 мл 2% NaOH), в таблице 1 эти растворители указаны. Кроме того, для некоторых соединений щелочной раствор католита был заменен на 2% раствор Na₂SO₄, и это, действительно, позволило несколько повысить выходы продуктов гидрирования, например, в случае 3- и 4-пиколинов (соединения 8, 9 в таблице 1).

Согласно приведённым в таблице 1 данным, с наибольшей конверсией в электрокаталитической системе проходит восстановление пиридина и двух его карбоксипроизводных – пиколиновой и изоникотиновой кислот, а точнее их натриевых солей. Формирование Na-соли, как показали квантовохимические расчёты, способствует повышению электронной плотности в пиридиновом кольце, особенно в пиколинате натрия ($\Sigma q = -0,499$), и это интенсифицирует процесс его гидрирования. Однако в случае гидрирования никотиновой кислоты этот электронный фактор, по-видимому, не является решающим – и скорость гидрирования W (в начальный период процесса



при степени превращения $\alpha = 25\%$), и выход продукта оказались заметно ниже, чем при гидрировании её изомерных аналогов. Для амидных производных никотиновой кислоты (соединения 13,14) эти характеристики процессов гидрирования также являются невысокими.

Наибольшую каталитическую активность при электрокаталитическом восстановлении пиридинового кольца, как следует из данных таблицы 1, проявили скелетные Ni и Co катализаторы. Причем гидрирование соединений 6, 9, 10, 11 и 13 на Co катализаторе сопровождается несколько большими выходами продуктов.

В нитропроизводном пиридина (соединение 3) селективно гидрируется только нитрогруппа с образованием 4-аминопиридина, который является основным действующим веществом в лекарственном препарате «пимадин». Причем этот процесс более интенсивно идёт при добавлении органических растворителей в водно-щелочной раствор католита и практически на всех исследованных скелетных катализаторах. В электрохимической системе (без нанесения катализатора) на медном катоде нитрогруппа восстанавливается с заметно меньшим поглощением водорода. В N-оксиде 4-нитропиридина (соединение 4) помимо восстановления нитрогруппы последовательно-параллельно идёт процесс деоксидирования, и продуктом гидрирования также является 4-аминопиридин. Деоксидирование, осуществляемое при гидрировании N-оксида пиридина наряду с гидрированием пиридинового кольца, заметно повышает общую скорость восстановления этого вещества, однако выход пиперидина оказывается ниже, чем при восстановлении пиридина.

В молекуле 4-цианпиридина (соединение 5 в таблице 1) суммарная электронная плотность в кольце составляет $-0,269$, что указывает на сильное электроноакцепторное воздействие нитрильного заместителя.

Таблица 1 - Электрокаталитическое восстановление пиридина и его производных

№ п/п	Соединение	Катализатор, орг. растворитель	W($\alpha=25\%$), мл H ₂ /мин.	Выход, %	Продукты гидрирования
1.	Пиридин	Ni	7,8	100	пиперидин
2.	N-оксид пиридина	Ni	11,3	87	пиперидин
		2,5% Cu/Ni	10,5	89	
		2,5% Pd/Ni	7,8	81	
		без кат-ра	-	7	
3.	4-нитропиридин	Ni, диоксан	10,7	88	4-аминопиридин
		Ni, этанол	11,3	82	
		Co, этанол	11,2	80	
		Cu, этанол	11,2	79	
		Fe, этанол	11,3	76	
		без кат-ра	8,8	69	
4.	N-оксид 4-нитропиридина	Ni, этанол	11,4	82	4-аминопиридин
		Co, этанол	11,3	83	
5.	4-цианпиридин	Ni	8,4	54	4-(аминометил)пиридин, 4-(аминометил)-пиперидин
		Ni, диоксан	8,6	55	
		Ni, 2% Na ₂ SO ₄ + H ₃ BO ₃	9,5	60	
6.	2-метилпиридин	Ni	3,5	52	2-метилпиперидин
		Co	4,3	61	
7.	N-оксид 2-метилпиридина	Ni	6,0	45	2-метилпиридин
8.	3-метилпиридин	Ni	2,0	54	3-метилпиперидин
		Co	1,8	51	
		Ni, 2% Na ₂ SO ₄	3,1	70	
9.	4-метилпиридин	Ni	1,5	36	4-метилпиперидин
		Co	1,1	46	
		Ni, 2% Na ₂ SO ₄	2,4	55	
10.	пиколиновая кислота	Ni	9,2	95	пиперидин-2-карбоновая кислота
		Co	9,0	99	

		Ni, 2% Na ₂ SO ₄	9,5	100	
11.	никотиновая кислота	Ni Co	3,1 5,1	62 75	пиперидин-3-карбоновая кислота
12.	изоникотиновая кислота · HCl	Ni Co	6,7 4,8	100 100	пиперидин-4-карбоновая кислота
13.	амид никотиновой кислоты	Ni Co Ni, 2% Na ₂ SO ₄	7,0 5,2 7,3	51 58 60	амид никепотиновой кислоты
14.	диэтиламид никотиновой кислоты	Ni, 1% NaOH Ni, 2% Na ₂ SO ₄	0,9 2,5	22 36	диэтиламид никепотиновой кислоты
15.	амид изоникотиновой кислоты	Ni, 1% NaOH Ni, 2% Na ₂ SO ₄	7,8 8,9	86 82	изонипекотамид
16.	анабазин	Ni	2,1	76	дипиперидил
17.	N-нитрозоанабазин	Ni Cu	8,9 6,3	100 40	N-аминодипиперидил N-аминоанабазин

По-видимому, электрокаталитическое восстановление 4-цианпиридина начинается с цианогруппы, а при образовании 4-(аминометил)пиридина ($\Sigma q = -0,374$) возможно и восстановление пиридинового кольца. Однако, как показывают выполненные исследования, основным продуктом гидрирования является именно 4-(аминометил)пиридин, и в незначительных количествах присутствует 4-(аминометил)пиперидин. При этом лучшие характеристики этого процесса были получены при использовании в качестве катода 2%-го раствора Na₂SO₄ с добавлением борной кислоты как буфера, сдерживающего повышение щелочности раствора.

Восстановление N-нитрозоанабазина (соединение 17) на Ni катализаторе идет практически полностью с образованием N-аминодипиперидила. На Cu катализаторе селективно восстанавливается только нитрозогруппа, и образуется N-аминоанабазин, который в дальнейшем можно использовать для целенаправленных модификаций с целью получения различных биоактивных веществ. Результаты выполненных исследований по электрокаталитическому восстановлению пиридина и его производных опубликованы в работах /18-22/.

Для хинолина возможно восстановление как пиридинового цикла, так и бензольного кольца – примеры проведения этих процессов в различных химических и каталитических системах описаны в работах /1, 7, 23/. В электрокаталитической системе при использовании для активации катода скелетных катализаторов Ni, Cu и Co бензольное кольцо в хинолине не восстанавливается, гидрируется только пиридиновый цикл с образованием 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (таблица 2). Условия проведения экспериментов по электрокаталитическому восстановлению хинолина и его производных аналогичны описанным в экспериментальной части данной работы.

Таблица 2 - Электрокаталитическое восстановление хинолина и его производных

№ п/п	Соединение	Катализатор, орг. растворитель	W($\alpha=0,25\%$), мл H ₂ /мин	Выход, %	Продукты гидрирования
1	хинолин	Ni, диоксан	5,0	84	1,2,3,4-тетрагидрохинолин
		Cu, диоксан	4,8	79	
		Co, диоксан	4,3	78	
2	N-оксид хинолина	Ni	9,2	79	1,2,3,4-тетрагидрохинолин
		Co	8,6	82	
3	8-оксихинолин	Ni	9,0	100	1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолин
		Cu	6,0	93	
		Co	5,0	89	
4	5-нитро-8-оксихинолин	Ni, диоксан	9,4	89	5-амино-8-оксихинолин
		Fe, диоксан	4,3	87	

5	5-нитрохинолин	Ni, диоксан	10,5	98	5-аминохинолин
		Cu, диоксан	6,2	67	
6	8-нитрохинолин	Ni, диоксан	9,1	100	8-аминохинолин
		Cu, диоксан	10,3	100	
7	6,8-динитрохинолин	Ni, диоксан	7,5	92	6,8-диаминохинолин
		Cu, диоксан	6,7	76	
8	5,7-дибром-8-оксихинолин	Ni, диоксан	6,2	87	1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолин
		Cu, диоксан	6,4	86	
9	хинальдиновая кислота	Ni	9,5	96	1,2,3,4-тетрагидрохинальдиновая кислота
		Cu	8,8	93	
		Co	6,1	93	

В отличие от пиридина и его производных, гидрирование которых лучше проходит в водно-щелочной среде католита, хинолин, его нитропроизводные и 5,7-дибром-8-оксихинолин гидрируются легче в присутствии органических растворителей, из которых диоксан, как показали исследования, оказался наиболее эффективным. Добавление органических растворителей в католит существенно улучшает растворимость этих веществ, а, следовательно, и их доставку к поверхности катализатора.

Согласно данным таблицы 2, хинолин на всех исследованных катализаторах восстанавливается не полностью и с меньшей скоростью процесса, чем пиридин. Это очевидно обусловлено присутствием в структуре хинолина конденсированного с пиридиновым циклом бензольного кольца, которое проявляет электроакцепторное воздействие. Характерной особенностью хинолина в рассматриваемых процессах восстановления является его способность гидрироваться на Cu катализаторе, тогда как при восстановлении пиридина этот катализатор был не активен. По-видимому, присутствие бензольного кольца даёт дополнительные возможности к эффективному адсорбционному взаимодействию с поверхностью медного катализатора.

Скорость электрокаталитического гидрирования заметно повышается в случае N-оксида хинолина (соединение 2 в таблице 2) за счёт последовательно-параллельного прохождения процесса деоксидирования, однако выход продукта – 1,2,3,4-тетрагидрохинолина – существенно не повысился. И только в 8-оксихинолине пиридиновое кольцо восстанавливается полностью и с высокой скоростью гидрирования благодаря взаимодействию OH-группы (или ONa-группы), находящейся в бензольном кольце, с атомом азота пиридинового цикла (рисунок 2). Восстановление дибромпроизводного 8-оксихинолина (соединение 8) в подобных условиях сопровождается дегалоидированием, при этом снижается и скорость процесса, и выход продукта.

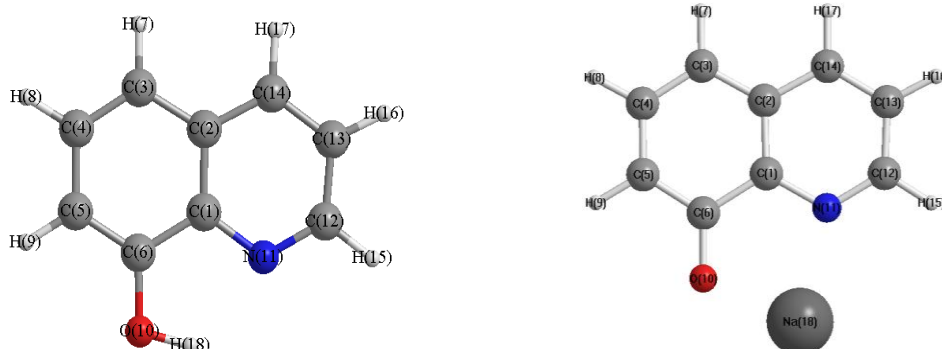


Рисунок 2 – Пространственная структура молекулы 8-оксихинолина и его натриевой соли

Как было показано выше, введение нитрогруппы в пиридиновое кольцо, а также аминогруппы, образующейся в результате её восстановления, лишают пиридиновое кольцо способности гидрироваться в заданных условиях электрокатализа. Выполненными исследованиями по восстановлению нитропроизводных хинолина было установлено, что в присутствии одной и тем более двух нитрогрупп в соседнем бензольном кольце (соединения 4-7 в таблице 2) пиридиновое кольцо также не гидрируется, а достаточно интенсивно (на Ni и Cu катализаторах) идёт восстановление нитрогрупп с образованием соответствующих аминохинолинов.

С высокими выходами на всех трёх указанных катализаторах проходит электрокаталитическое восстановление хинальдиновой (хинолин-2-карбоновой) кислоты (соединение 9), по-видимому, также обусловленное взаимодействием атома азота с карбоксильной (или Na-карбоксилатной) группой. Результаты выполненных исследований по электрокаталитическому восстановлению хинолина и его производных опубликованы в работах /24-27/.

Таким образом, можно заключить, что восстановление пиридина и хинолина и ряда их производных в электрокаталитической системе осуществляется с высокими выходами соответствующих насыщенных аналогов, или селективно восстанавливаются только функциональные группы с образованием производных пиридина и хинолина. Все полученные продукты восстановления имеют важное практическое значение, поэтому с целью их получения электрокаталитический метод восстановления может быть рекомендован для внедрения в производство, тем более что установка с необходимым количеством электролизёров может иметь универсальный характер.

Литература

1. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений. – М.: Мир, 2004. – 728 с.
2. Бартошевич Р., Мечниковска-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений. – М.: Иностранная литература, 1960. – 406 с.
3. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1962. – 488 с.
4. Сокольский Д.В., Закумбаева Г.Д. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1973. – 280 с.
5. Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы-катализаторы гидрогенизации. – Алма-Ата: Наука, 1970. – 436 с.
6. Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимический синтез органических веществ. – Л.: Химия, 1976. – 424 с.
7. Караханов Э.А., Дедов А.Г. Каталитическое гидрирование гетероциклических соединений. – М: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 196 с.
8. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наночастицы в катализе // Успехи химии. – 2001. – Т.70. – С.167-171.
9. Петрий О.А., Цирлина Г.А. Рамерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. – 2001. – Т.71. – 330-344.
10. Okamoto K., Akiyama R., Yoshida T. et al. Formation of Nanoarchitectures including Subnanometer Palladium Clusters and Their Use as Highly Active Catalysts // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol.127. – P.2125-2135.
11. Bong S., Uhm S., Kim Y.-R., Lee J., Kim H. Graphene Supported Pd Electrocatalysts for Formic Acid Oxidation // Electrocat. – 2010. – Vol.1. – P.139-143.
12. А.с. 196732 СССР. Способ активации ферромагнитного электрода / Кирилос И.В., Матвийчук А.Я., Жук М.А. – Бюлл. № 12, 1967.
13. А.с. 597744 СССР. Электрод с активным слоем / Кирилос И.В., Дузь-Крытченко Г.А., Томилов А.П. – Бюлл. № 10, 1978.
14. Кирилос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 134 с.
15. Кирилос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1990. – 128 с.
16. Кирилос И.В., Мулдахметов М.З. Электрокатализ в синтезе лекарственных веществ. – Алматы: Гылым, 1998. – 100 с.
17. Кирилос И.В., Бекенова У.Б., Кулакова Е.В., Соболева Е.А., До С.В., Иванова Н.М., Сиволобова О.А. Электрокатализ в синтезе душистых веществ. – Караганда: Изд-во КарГУ, 2006. – 173 с.
18. Кирилос И.В., Филимонова В.И., Негода А.Н. Электрокаталитическое гидрирование пиридина // Электрохимия. – 1996. – Т.32, №1. – С.148-151.
19. Тусупбекова Г.К., Кирилос И.В. Электрокаталитический синтез пиперидина и его производных // Хим. фарм. ж. – 1989. – №7. – С.866-868.
20. А.с. № 1631965. СССР. Способ получения пиперидина / Кирилос И.В., Томилов А.П., Филимонова В.И., Негода А.Н. Приоритет 06.02.89.
21. Кулакова Е.В., Иванова Н.М., Кирилос И.В., Закарин С.З., Мулдахметов З.М. Селективное получение N-аминоанабазина электрокаталитическим гидрированием N-нитрозо-анабазина // Известия НАН РК. Серия хим. – 2009. – №5 (377). – С.41-44.
22. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Кулакова Е.В., Макашева Г.К., Кирилос И.В. Влияние заместителей на электрокаталитическое восстановление производных пиридина // Тез. докл. Евразийского симпозиума по инновациям в катализе и электрохимии, посвящ. 100-летию академика Д.В. Сокольского. 26-28 мая 2010. – Алматы: Институт орг. катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, 2010. – С.218.

23. Пожарский А.Ф. Практические работы по химии гетероциклов. - Ростов, 1988.- 158с.
24. Авт.свид. СССР № 1824397. Способ получения 1,2,3,4-тетрагидрохинолина / Негода А.Н., Кириллос И.В., Филимонова В.И. - Бюлл. №24, 1993.
25. Кириллос И.В., Кулакова Е.В., Филимонова Н.М., Иванова Н.М. Изучение кинетики электрокаталитического гидрирования пиридина и хинолина // Хим. ж. Казахстана. - 2007. - №16 (спец. выпуск). - С. 379-384.
26. Кулакова Е.В., Иванова Н.М., Кириллос И.В., Макашева Г.К. Селективное восстановление нитрохинолинов в электрокаталитической системе // XVII Всеросс. совещ. с межд. участием «ЭХОС – 2010». - Тамбов, 20-24 сентября 2010. - С.102.
27. Макашева Г.К., Иванова Н.М., Кулакова Е. В., Кириллос И.В. Электрокаталитическое восстановление 5,7-дибром-8-оксихинолина // Новости науки Казахстана. - 2010.- №2. - С.30-33.

ҚАНЫҚПАҒАН N-САҚИНАЛЫ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ӘДІСТІ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ТОТЫҒУ СИНТЕЗІ

И.В. Кириллос, Н.М. Иванова, Е.В. Кулакова, Е.А. Соболева, Г.К. Макашева, С.З. Закарин

Әртүрлі пиридин және хинолиннің электрокаталитикалық жүйедегі катодта активтендірілген торлы металдық-катализаторда және де катодит ортасында сулы-негізге органикалық еріткіштер қосу арқылы тотығуының зерттеу нәтижелері жалпыландырып жұмыста көрсетілген. Пиридин сақинасының тотығу үлкен жылдамдықпен және де пиридин мен хиноксалиннің карбоксилді туындылары және N-окси өнімдері шығатыны көрсетілген. Пиридин туындылардың функционалдары нитро-, нитрозо- және цианотоптарының, сонымен қатар хинолин туындыларының бензол сақинасына енгізген нитротоптың селективті тотығуы белгілі болды.

APPLICATION OF AN ELECTROCATALYTIC METHOD OF REDUCTION FOR SYNTHESIS OF SATURATED N-HETEROCYCLIC COMPOUNDS

I.V. Kiriljus, N.M. Ivanova, E.V. Kulakova, E.A. Soboleva, G.K. Makasheva, S.Z. Zakarin

In the work the results of researches on reduction of various pyridine and quinoline derivatives in electrocatalytic system on the cathode activated by skeleton metals-catalysts, in the water-alkaline environment of catholyte with addition of organic solvents are generalized. It is shown, that pyridine ring in N-oxides and carboxylic pyridine and quinoline compounds is hydrogenated with high rates and yields of products. A selective reduction of functional nitro-, nitroso- and cyano-groups in pyridine derivatives, and also nitro-groups entered into benzene ring of quinoline compounds is established.

УДК 541.18

ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕН ГИДРОХЛОРИДІ – БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАР КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНЫҢ БЕТТІК КЕРІЛУІ

С.Ш. Құмарғалиева, А.Г. Аубакирова, Г.Б. Бурумбаева, К.Б. Мусабеков, С.Б. Айдарова

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Алматы, Қазақстан, salta_k72@mail.ru**

Жұмыста бактерицидтік компонент полигексаметиленгуанидин гидрохлориді (метацид) мен анионды натрий додецилсульфаты, катионды цетилпиридиний бромиді мен бейионды БАЗ - Твин-80-нен тұратын композициялар құрастырылып, олардың судағы ерітінділерінің беттік керілуі өлшенді. Зерттеу нәтижесінде жеке компоненттерге қарағанда композициялардың беттік активтіліктері жоғары екені көрсетілді.

Технологиялық процестердің қарқындылығын арттыру қазіргі химия ғылымының басты мәселелеріне жатады. Осы мәселені шешуде БАЗ – полимер комплекстеріне негізделген композициялық БАЗ-дардың қолдануы маңызды орын алады. Олар дисперстік жүйелердің қатысуымен жүретін коллоидтық-химиялық процестерді реттеу үшін тиімді флокулянттар, құрылым түзгіштер, эмульсиялар мен көбіктердің тұрақтандырғыштары ретінде экологиялық мәселелерді шешуде, медицинада, биотехнологияда және т.б. салаларда кеңінен қолданылады.

Қазақстандағы санитариялық-эпидемиологиялық жағдайды ескере отырып, осындай бактерицидтік, фунгицидтік, вирулицидтік қасиеттері бар жаңа беттік-активті заттарды өндіру бір жағынан теориялық қызығушылық туғызса, екінші жағынан практикалық маңызды.

Жұмыстың мақсаты - метацидтің беттік-активті заттармен композицияларының әртүрлі температураларда беттік керілуін анықтау.

Зерттеу нысандары мен әдістері

Зерттеуде бактерицидтік, фунгицидтік, вирулицидтік компонент ретінде полигексаметиленгуанидин гидрохлориді (метацид) $[-(\text{CH}_2)_6\text{-NH-C}(\text{NH}\cdot\text{HCl})\text{-NH-}]_n$ және беттік-активті цетилпиридиний бромиді $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}$ алынды. Жуғыш заттар ретінде әйгілі БАЗ-дар (Fluka, Germany): натрий додецилсульфаты - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, Твин-80 (ангидросорбиттің оксиэтилендірілген моноолеаты) - $(\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{O})\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H})(\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R})\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p\text{H}$, $n+m+p=20$. Қолданылған заттар қосымша тазартуды талап етпеді, себебі беттік керілудің изотермаларында ауытқулар болмады. Судағы ерітінділер $10^{-5} - 10^{-5}$ моль/л (немесе негіз-моль/л) аралығында дайындалды.

Беттік керілу жетілдірілген Вильгельми тәсілімен өлшенді. Бұл әдіс тік табақшаның сұйыққа тартылу күшін өлшеуіне негізделген. Беттік керілуді өлшеу құралының негізгі бөлшегі платина табақшасы. Ол торзион таразының табағының орнына жіңішке шыны таяқша арқылы ілінеді. Өлшеу табақшасы ретінде микроскопиялық зерттеулерге арналған қалыңдығы 0,06 мм платина фольгасынан жасалған табақша қолданылады. Беттік керілуін өлшеу нәтижесі дұрыс шығу үшін табақшаның бетін қырпап тегістейді. Температурасы бір қалыпты тұратын шыны ұяшыққа зерттелетін сұйықты құйып, тік кремальерада орналасқан жылжымалы үстелшеге қояды. Температураны бірқалыпты шамада U-2 термостат көмегімен ұстайды. Үстелше тұрақты болуы керек әрі жеңіл жылжуы қажет.

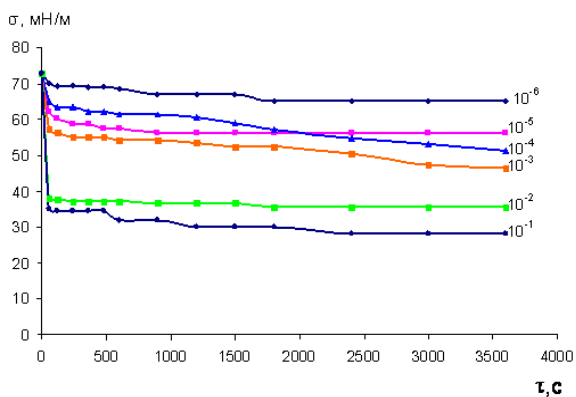
Нәтижелерді талдау

Композициялық БАЗ-дарды халық шаруашылығының көптеген саласында қолдану үшін олардың әртүрлі фазааралық шекарадағы қасиеттерін зерттеу қажет. БАЗ - полимер ассоциаттарының әрекеттесу заңдылықтары шетел және отандық ғалымдардың еңбектерінде орнатылып /1,2/, мұндай ассоциаттарды не комплекстерді БАЗ-дардың жаңа тобына жатқызуға болатыны көрсетілді.

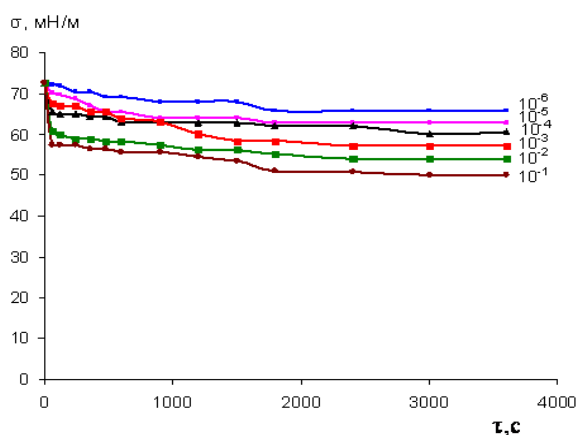
Қазіргі кезде антибактериялық қасиеттерге ие болатын препараттардың маңызы зор. Олар ауыз суын ауру туғызушы бактериялардан тазалау және залалсыздандыру үшін фармакалогия мен медицинада дәрі-дәрмектер жасау үшін, ауыл шаруашылығында дәндерді дәрілеу және олардың өнгіштігін арттыру үшін кеңінен қолданылады /3-5/.

Осыған байланысты, жұмыста белгілі бактерицидтік полиэлектролит метацид-полигексаметиленгуанидин гидрохлориді мен табиғаты әртүрлі, яғни анионды (натрий додецилсульфаты, ДДС), катионды (цетилпиридиний бромиді, ЦПБ) және ионсыз (Твин-80) беттік-активті заттардан тұратын композициялар құрастырылып, олардың беттік керілулері өлшенді. Себебі беттік керілу қандай да болсын заттың беттік активтілігін бағалайтын шама болып табылады. Ал П.А. Ребиндердің жуу әрекетінің теориясы бойынша, заттың жуғыш қабілеттілігі болу үшін, оның беттік активтілігі жоғары болу керек.

Полигексаметиленгуанидингидрохлорид - метацид (МЦ) күшті негіздік қасиеттерге ие, өндірістік процестерде, медицинада қолданылу аймағы кеңейіп келе жатқан өндірістік маңызды полиэлектролит болып табылады. Бірақ, ПГМГ-нің бактерицидтік қасиеттеріне, биоыдырағыштығы мен улылығының төменділігіне $\text{LD}_{50}=500$ мг/кг қарамастан әдебиеттерде оның сулы ерітінділерінің коллоидты-химиялық қасиеттерін жүйелі түрдегі зерттеулер, соның ішінде сұйық-газ шекарасындағы адсорбциялық қабаттары туралы мәліметтер жоқтың қасы.



1-сурет. Метацидтің әртүрлі концентрациядағы беттік керілу төмендіуінің кинетикалық қисықтары. T=293 К.



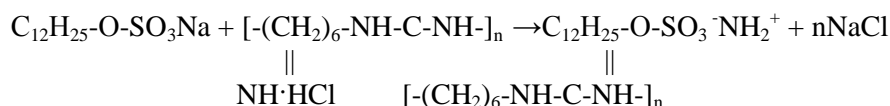
2-сурет. Натрий додецилсульфатының әртүрлі концентрациядағы беттік керілу төмендіуінің кинетикалық қисықтары. T=293 К.

1-4 суреттерде жеке компоненттердің, яғни метацид, цетилпиридиний бромид (ЦПБ), натрий додецилсульфаты, Твин-80 және метацидтің натрий додецилсульфатымен композициясы ерітінділерінің беттік керілу төмендеуінің кинетикалық қисықтары келтірілген. Осындай тәуелділіктер метацид-ЦПБ мен метацид-Твин-80 композициялары үшін алынды.

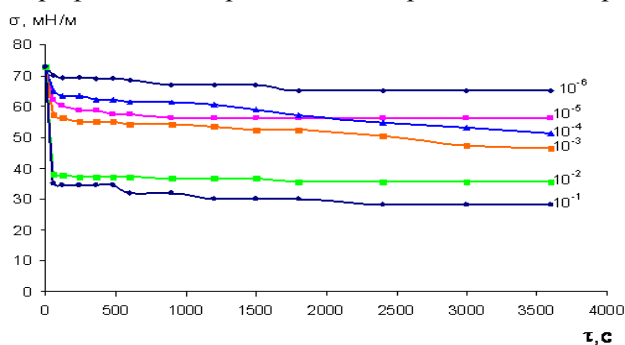
Кинетикалық қисықтар арқылы заттардың сұйық-газ шекарасындағы адсорбция жылдамдығын бағалауға болады. Алынған мәліметтер бойынша, ЦПБ, ДДС, Твин-80 фазааралық қабатта жылдам адсорбцияланып, олардың беттік керілуі тепе-теңдікті мәндеріне 1-10 минутта жетеді. Ал метацидтің адсорбциялық қабаттары оның үлкен молекулалық массасына байланысты, 30-50 минутта түзіледі.

Мицелла түзгіш БАЗ-дар мен полимерлердің әрекеттесу ерекшеліктері беттік керілу изотермаларында бейнеленеді (5-6 суреттер). /2, 6-8/ жұмыстарында көрсетілгендей, ионогенді БАЗ-дарға полиэлектролит қосқанда, мицелла түзудің критикалық концентрациясы (МТКК) азаяды.

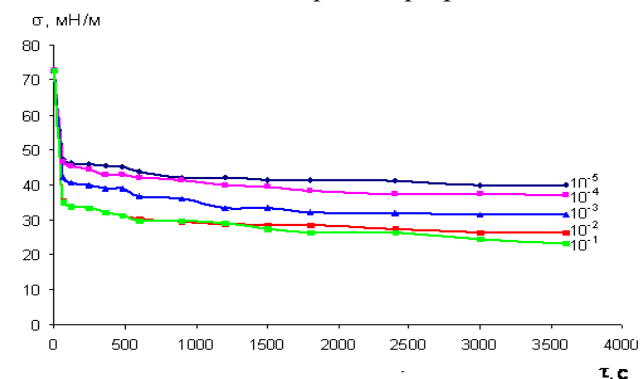
/7, 8/ авторлары бойынша, мұндай жағдай ДДС пен полимер катионының арасындағы электрстатикалық әрекеттесуге байланысты:



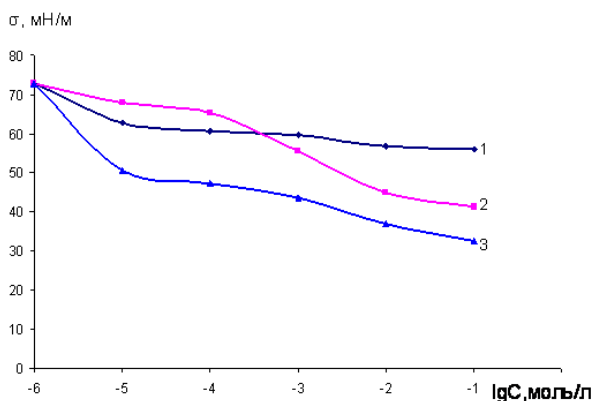
/7/ авторлары бойынша, полиэлектролиттің қатысуымен БАЗ молекулалары өздерінің гидрофобты топтарымен полимер тізбегіне адсорбцияланып, мицеллалық агрегаттар түзіледі.



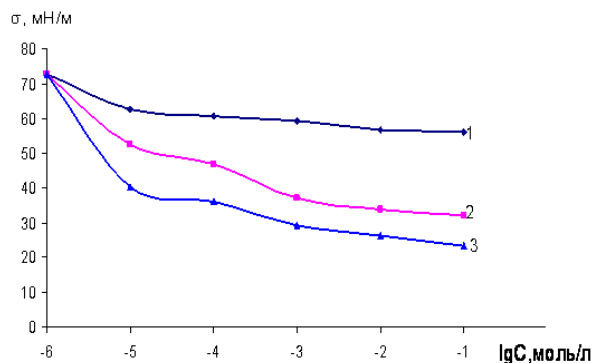
3-сурет. Цетилпиридиний бромиді ерітінділерінің беттік керілу төмендіуінің кинетикалық қисықтары. T=293 К.



4-сурет. Метацид-натрий додецилсульфаты қоспасының беттік керілу төмендеуінің кинетикалық қисықтары. T=293 К. C_{МЦ}=1•10⁻¹ негіз-моль/л, C_{ДДСН}=1•10⁻⁵, 1•10⁻⁴, 1•10⁻³, 1•10⁻², 1•10⁻¹ моль/л

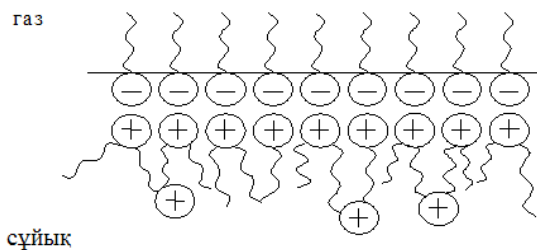


5-сурет. Беттік-активті заттардың беттік керілу изотермалары. 1-метацид (негіз-моль/л), 2-Твин-80, 3- метацид+ Твин-80



6-сурет. Беттік активті заттардың беттік керілу изотермалары. 1-метацид (негіз-моль/л), 2-натрий додецилсульфаты, 3 - метацид+ натрий додецилсульфаты

/2/ – ден алдын-ала БАЗ адсорбцияланып, оның зарядталған қабатына келіп синтетикалық полиэлектролит адсорбцияланып, нәтижесінде тиімді орналасқан реттілігі жоғары, араласқан адсорбциялық қабат пайда болады (7-сурет).



7-сурет. Метацид – ДДС араласқан адсорбциялық қабаты

Мұндай қорытындыны беттік активтіліктің (G) мәндері де дәлелдейді (кесте). Беттік керілудің изотермаларынан Ребиндердің теңдеуі бойынша

$$G = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$$

жеке және композициялық беттік-активті заттардың беттік активтіліктері есептелді. 1кестедегі нәтижелер көрсеткендей, метацидті енгізгенде, беттік-активтіліктің шамалары едәуір өседі. Беттік активтіліктің, яғни адсорбциялану қабілеттіліктің мұндай өсуі метацидтің жоғары молекулалы табиғатына байланысты: макромолекуланың бөлу бетімен контактілер саны өседі (буындардың фазааралық бетімен кооперативті әрекеттесуі).

Кесте

Беттік-активті заттардың беттік активтіліктері

БАЗ	G, мН/моль·м
Метацид	36325
ДДСNa	19525
ТВИН-80	5608
ЦПБ	63465
МЦ + ДДСNa	112300
МЦ + ТВИН-80	108900
МЦ + ЦПБ	76308

Алынған композициялардың беттік активтіліктері жоғары, сондықтан бұл заттарды беттік - активті ретінде қолдануға болады.

Әдебиеттер

1. Мусабеков К.Б., Жубанов К.А., Измайлова В.Н., Сумм Б.Д. Межфазные слои полиэлектролитов (синтетические полимеры) – Алма-Ата: Наука, 1987. -112с.
2. Айдарова С.Б. Межфазные слои поликомплексов синтетических полимеров на границе раздела вода-воздух.//Автореф.дис.докт. хим.наук. - Москва, 1992.-39 С.
3. Афиногенов Т.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры.-Спб.: Гиппократ, 1993.-208 С.
4. Панарин Е.Ф., Афиногенов Г.Е. Макромолекулярные антимикробные вещества и лекарственные препараты // Журн. Всесоюз. Хим. О-Ва.-1985.-Т.7, №4.-С.378-386
5. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигексаметиленгуанидин как средство от борьбы с инфекцией, биокоррозией и биообрастаниями // Сб. Ст. 54.Всерос. Конф. «Структура и динам. молекул. систем» - М., 1998.-С.92-95
6. Кучер Р.В., Сердюк А.И. Львов В.Г. Влияние добавок ПАВ на физико-химические свойства растворов полимеров, эффективно снижающих гидродинамическое сопротивление воды.//Тезисы Докладов V Всесоюз.Конф. «ПАВ и сырье для них»:Шебекино, 1979.-С.33.
7. Goddard E.D., Hannan R.B. Cationic Polymer/Anionic Surfactant Interaction.//J.Colloid Interface Sci.-1976.-Vol.55, №1-P.73-77.
8. Годдард Э.Д., Ханнан Р.Б. Комплексы анионных поверхностно-активных веществ с заряженными и незаряженными эфирами целлюлозы/Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии. -М.:Мир, 1980.-С.515-525.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕН ГУАНИДИНА ГИДРОХЛОРИД–ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

С.Ш. Кумаргалиева, А. Аубакирова, Г. Бурумбаева, К.Б. Мусабеков, С.Б. Айдарова

В работе составлены композиции бактерицидного полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (метацида) с поверхностно-активными веществами – анионным додецилсульфатом натрия, катионным цетилпиридиний бромидом, и неионным Твин-80 и измерено поверхностное натяжение их водных растворов. В результате исследования показано, что композиции метацида с поверхностно-активными веществами обладают большей поверхностной активностью, чем индивидуальные компоненты.

SURFACE TENSION OF COMPOSITIONS OF POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE HYDROCHLORIDE - SURFACTANTS

S.Sh. Kumargaliyeva, A. Aubakirova, G. Burumbaeva, K.B. Musabekov, S.B. Aidarova

We made up songs bactericidal polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (metacyde) with the surface-active substances - anionic sodium dodecylsulfate, cationic cetylpyridinium bromide, and nonionic Tween-80 and measured the surface tension of water solutions. The study showed that the composition metacyde with surface-active agents have a greater surface activity than the individual components.

УДК 547.972

АҚ САКСАУЫЛДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Г. Мақсұтбек, А.К. Үмбетова

Әл- Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, haiar@mail.ru

Шығыс Қазақстанның Алтай таулы өңірінен жинап алынған сексеуіл тектес өсімдіктердің (ақ сексеуіл) жер беті бөлігінің химиялық құрамын зерттеу жүргізілді. Кумариндер, органикалық және аминқышқылдар, көмірсулар, флавоноидтар, алкалоидтар сандық анықталды. Күлді қалдықтардың минералды құрамы анықталды. Жеке қосылыстарды бөліп алу сызбанұсқасы классикалық хроматография әдісін қолдану арқылы жасақталды. Жеке қосылыстардың идентификациясы химиялық және физико-химиялық әдістермен жүргізілді.

Алтай тауы Азия орталығында орналасқан, бұл район Еуропа Азия орман өсімдіктерінен құралған, ал шығыс оңтүстік районға қарай Еуропа Азия жайылым өсімдіктерден тұрады, осы район құрамының қайнар көзі күрделі, орман және жайылым өсімдіктерінің қасиеттері жеке дара ерекшеленген, Алтай өңірі ылғал белдеулі, суық ызғарлы ауа-райына жатады, мұнда сирек кездесетін биологиялық бағалы өсімдіктер өседі.

Бүгінгі күні зерттеуге 2010 жылы Қазақстанның Алтай өңірінен жиналған *ақ сексеуілдің* жер беті бөлігінің сапалық құрамы анықталып, биологиялық белсенді кешен алу үшін тиімді жағдайлар қарастырылды.

Ақ сексеул тегі *Chenopodiaceae* тұқымдасына жатады. КСРО флорасында 5 түрі, ал Қазақстан флорасында 3 түрі сипатталған, Орта Азия, Иран, БЮБ Батыс Қытайда таралған [1, 2, 6].

Төбелерде және жүйекті құмды шөлдерде өседі.

Орысша Саксаул белый (Саксаул персидский), қазақша Персиялық немесе Ақ сексеуіл (катын сексеуіл), латынша *Haloxylon persicum* деп аталады.

Ақ сексеуіл - діңі қисық, майысқан және қабығы ақшыл-күлгін түсті, биіктігі 5 метрге дейін жететін ағашты немесе бұталы өсімдік; ағашы ауыр, сынғыш, қанықпаған ядролы; былтырғы жылғы бұталары жиі жарылған сақиналары бар ақшыл түстес болады, біржылдық бұталары жыл сайын жиі түсетін, қаттылау келетін ақшыл-жасыл түстес, жас түрлерінде бұталары жоғарыға қарап тұрады, қартайған түрлерінде жиі өліп қалады; жапырақтары үшбұрышты үшкірлі айналатын өсуі тоқталған өте қысқа бұтақшаларда орналасқан ұсақ, қабыршақ тәрізді; гүлшелері гүлмен тең дөңгелек-жұмыртқа тәрізді, қабықшалы-қапталған, доғал; гүл маңайындағы жапырақтары қабықшалы, доғал, төбесіне жақын дамидындары дөңгелек тәріздес, аздап иілген қанатшалы, негізінің диаметрі 9-12 мм жететін шенберленген немесе жүрек тәрізді; жемісі үстінен жаншылған, диаметрі 2-2,5 мм.

Төбелерде және құмды шөлдерде өседі. Арал маңайында, Қызылордада, Бетпақдалада, Мойынқұмда, Балқашта, Алакөлде, Қызылқұмда, Түркістанда, Шу-Іле тауларында, Қаратта кездеседі.

Шаруашылықтық құндылығы: Шөлді аймақтарда калориясы жоғары жанармай ретінде қолданылады [2].

Әдебиеттегі мәліметтерге сүйенсек, *ақ сексеуілдің* жер беті бөлігінде алкалоид - 5,4%: анабазин, никотин, бетаинхлорид; тері илегіш заттар, сапонин, органикалық қышқылдар - 9,8-27,8%; қымызды қышқыл – 4,72%, лимон қышқылы-0,8-2,55% бары, ал флавоноидтардың және антрахинондардың іздері бар деп көрсетілген.

Зерттеу мақсаты. Қазақстандағы Алтайда өсетін *ақ сексеуіл* өсімдігінің жер беті бөлігіндегі бұталарының химиялық құрамын зерттеу және оларды бөлудің оңтайлы технологиясын қарастыру

Зерттеу нысаны. Қазақстандағы Алтайда өсетін *Chenopodiaceae* тұқымдасына жататын *ақ сексеуіл* өсімдігінің жер беті бөлігіндегі бұталары.

НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛҚЫЛАУ

Ақ сексеуіл өсімдігінің жер беті бөлігінің сапалылығын зерттеу

Зерттеу нысаны – Қазақстандағы Алтай өңірінде өсетін *Chenopodiaceae* тұқымдасына жататын *ақ сексеуіл* жер беті бөлігі. Мемлекеттік фармакопеяның 11-ші басылымында қабылданған әдістемелер бойынша зерттелген *ақ сексеуіл* өсімдігін кептіру кезінде массаның шығымы (ылғалдылық), жалпы күлі және экстрактивті заттары анықталды. Алынған нәтижелер келесі кестеде көрсетілген (1-кесте).

1-кесте. Шикізаттың (*ақ сексеуіл*) сапалылығын анықтау нәтижелері

Өсімдік аты	Абсолютті құрғақ шикізатқа санағандағы %-тік үлесі	
	Ылғалдылық	Жалпы күлділік
<i>Ақ сексеуіл</i>	2,75	36,92

Зерттеу нәтижесінде анықталған *ақ сексеуіл* өсімдігінің жер беті бөлігіндегі Макро-микро элементтердің мөлшері (мкг/мл) Алынған нәтижелер келесі кестеде көрсетілген (2-кесте).

2-кесте. Шикізаттың(ақ сексеуіл) сапалылығын анықтау нәтижелері

Микроэлементтер	Мөлшері	Өлшем бірлігі
K	2572,0	мкг/мл
Na	1356,0	мкг/мл
Mg	915,0	мкг/мл
Fe	89,64	мкг/мл
Cu	0,605	мкг/мл
Ni	0,671	мкг/мл
Co	0,313	мкг/мл

Зерттеу нәтижесінде анықталған *ақ сексеуіл* өсімдігінің жер беті бөлігіндегі макро-микро элементтердің мөлшері диаграммадан көріп тұрғандай К-дің ең көп екенін білеміз.

Өсімдік шикізаты мен қолданылған еріткіштің химиялық құрамына байланысты ондағы әсер етуші және қосымша заттар еріткішке өтуі мүмкін. Экстрактивті заттардың мәндері кестеде көрсетілгендей (3-кесте).

3-кесте. Ақ сексеуіл шикізатының экстрактивті заттарын сандық анықтау

№	Экстрагент	X, экстрактивті заттардың мөлшері, %
1	Этил спирті (70%)	18,83
2	Этил спирті (50%)	27,21
3	су	23,44

Кестедегі мәліметтерге қарайтын болсақ биологиялық белсенді заттардың ең көп экстракциясы су мен 50% этил спиртінде жүзеге асады.

Ақ сексеуіл өсімдігінің жер беті бөлігінің биологиялық белсенді заттарына сандық анализ жүргізілді. Мұнда алынған мәліметтер бойынша алкалоидтың сандық мәні ең көп екенін білеміз.

Ақ сексеуіл шикізатынан биологиялық белсенді қосылстарды бөлу.

Ақ сексеуіл шикізынан биологиялық белсенді заттарды бөлу үшін сулы-этонолды ерітіндісі алынады. Себебі 50% сулы-этил спиртпен шикізатты бөлме температурасында 72 сағат бойы өңделгенде, биологиялық белсенді заттар жақсы бөлінетіндігі анықталды. Алынған сулы спиртті сығынды сүзіліп, су сорғалап тұратын вакуумды насос астында концентрленді. Құрамындағы спиртті ұшырып, бензол мен этилацетатты қолданып бөлшекті экстракция жүргізілді.

Біржүйелі, екіжүйелі және жұқа қабатты хрография әдісін жүргізіп, арнайы айқындағыштар қолдану арқылы сулы-этонол экстрактісінен 30 жуық заттар табылды. Соның ішіндегі 10 флаваноидтың тотыққан түрінде, 10 аса фенолқышқыл, 5 аминқышқыл және 3 көмірсу топтарына жатқызылды. Қалған заттар анықталуда, сулы қалдықтан олиго- және полиқанттар (зат **1,2**) анықталды.

Ақ сексеуіл шикізатындағы олиго- және полиқанттарды зерттеу

Олиго және полиқанттардың жалпы санынан тұратын сулы қалдық полиамидпен толтырылған колонкаға салынады. Сумен элюирлеу арқылы 12 фракция жиналды, олар молекулалық массалары бойынша ерекшеленеді. Олиго және полисахаридтер фракциясынан алынған заттар бірнеше рет этил спиртімен қайта тұндыру арқылы тазартылды. Олигосахарид заты ақ-сарғыш түсті ұнтақ, ал полисахарид заты ақшыл-сұр түстегі ұнтақ. Алынған заттарға қышқылдық гидролиз 2% тұз қышқылымен жүргізіледі. Олигосахаридтерге жүргізілген қышқылдық гидролиз 6 сағатқа созылса, ал полисахаридке 16 сағат жүргізіледі.

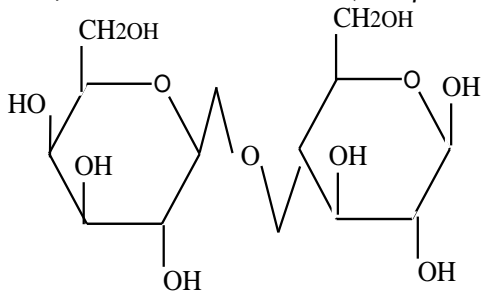
1-заттың ИК-спектрінде қарқынды жұтылу жолақтары: 3375см^{-1} және 3421см^{-1} екі және одан да көп гидроксил топтарын көрсетсе, 1080см^{-1} жолағы β -конфигурациядағы көмірсулардың барын

дәлелдейді. Химиялық және спектрлік анализ негізінде **1-заты** мынаны дәлелдеп көрсетеді, яғни 5-О-(β-D-галактопиранозил)-D-арабиноза

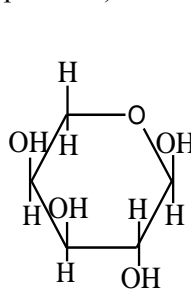
Поликантқа (2-зат) қышқылдық гидролиз жүргізу нәтижесінде, бір жүйелі қағазды хроматографиядан өткізіп, о-толуидинді айқындағыш көмегімен гидролизаттан ксилоза, арабиноза, лактоза табылды. *Ақ сексеуілдің* жер беті бөлігіндегі көмірсулардан ксилоза $R_f=0,26$, лактоза, $R_f=0,07$ арабиноза $R_f=0,21$ УК-жарық, о-толуидин айқындағышымен идентификацияланды.

Нәтижесінде, олигосахарид арабиноза мен галактозадан 2:8 қатынаста тұратындығы анықталды.

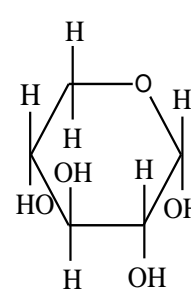
Химиялық анализ нәтижесінде полисахарид төрт көмірсудан тұратындығы айқындалады: арабиноза, ксилоза және лактоза-(4-О-β-D-галактопиранозил)-D-глюкоза.



Лактоза



Арабиноза

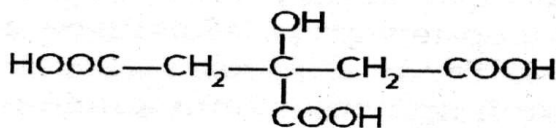


Ксилоза.

2-сызбанұсқа бойынша *ақ сексеуіл* шикізатындағы биологиялық белсенді заттарды зерттеу.

Әдебиеттік мәлімет анализдеріне жүгінсек, *ақ сексеуіл* тұқымдасындағы өсімдікте конденсирленген жүйедегі бициклді алкалоид тұқымдасының бар екенін айтады, пиридин және пирролидин цикілдерінен тұрады. Құрлысындағы күрделілік бір әдісті қолданып анализдеуге қиындық туғызып отыр. Сонымен өсімдік шикізатынан алкалоидты бөлуге, тазалауға және қоспадан ажыратуға мүмкіндік болмай отыр.

2-сызбанұсқадағы ұшқыш заттар су буымен айдалып жинаған 5 фракциядан алынып отыр. 5 фракцияның түстері мен R_f мәндері бірдей болған соң, олар біріктіріліп концентрленеді. Бір жүйелі және екі жүйелі қағазды хроматография жүргізіп арнайы айқындауышпен өңдеу арқылы **3-заты** жеке түрде бөлініп алынды. Арнайы айқындауыштар мен белгілі үлгілерді қолдану нәтижелері мен ИК-спектрі ИҚ- спектр (KBr, cm^{-1}): 3421(OH-топ); 1701(-COOH-топ) бұл затты мына қышқыл екендігін дәлелдеп отыр. Молекулалық формуласы: $C_6H_8O_7$, Мольдық массасы: 192,1г/моль $T_{балқу}=153\text{ }^{\circ}C$.



1-сурет. Лимон қышқылы (2-гидрокси-1,2,3-пропан трикарбон қышқылы)

Жүргізілген зерттеудің нәтижесінде алға қойылған мақсаттар мен міндеттер орындалып, келесі нәтижелер алынды:

- *Ақ сексеуіл* өсімдігіндегі бұталарының сапалылығы және биологиялық белсенді заттардың құрамы анықтауға сапалық сараптау жүргізілді.
- -Анықталған биологиялық белсенді заттарға сандық сараптау жүргізілді.
- -Биологиялық белсенді заттарды жекеше түрде бөлу сызбанұсқасын ұсынылды. Жеке түрде 4 зат бөлінді.
- -Бөлінген заттар олигокант, поликант, лимон қышқылы және алкалоидтардың құрылысы химиялық және физико-химиялық зерттеу әдісімен анықталды. Ал қағазды хроматограммамен 4 зат идентификацияланды.

Әдебиеттер

1. Флора Қазақстан. – Алма-Ата:Изд. АнКаз ССР,1963,- Т.6, - С. 180

2. Соколов Л.Д. Растительные ресурсы СССР. Ленинград:Наука, 1986. –С. 100-105.
3. Ержанова М.С., Бурашева Г.Ш. «Углевоидтар химиясы» Арнайы курс лекцияларының конспектісіне методикалық құрал. Алматы «Қазақ университеті»1993.-20 с.
4. Музыкакина Р.А., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. –Алматы:Гылым, 2004. – 284 с. Алматы, 2004.
5. Ержанова М.С., Бикбулатов Т.Н. Методические раз аботки к конспекту лекций по спецкурсу «химия углеводов». 2002.
6. Умбетова А.К. Химическое исследование хазагстанских видов зугалофитов рода *Camphorosma* (*C.monspeliacum*), *tamarix* (*T. laxa*, *T.elongata*) семкйстов *Chenorodiaceae*, *Tamaricaceae*: Автореф. дис. канд. хим. наук.- Алматы, 2007.-25с.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии Москва,1971.- 150 с.
8. Музыкакина Р.А. Методическое руководство к лекционному курсу “Физико-химические методы исследования строения органических соединений.” Алма Ата,1984.- 150 с.
9. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А. Химия углеводов Москва,1967.-300 с.
10. Есимова О. А., Бурашева Г.Ш. и др. Фотометрическое определение аминокислот в растительном сырье //Хим. Природ. Соед.-1991.-2.-С.443-444.
11. Бурашева Г.Ш. Химическое исследование некоторых галофитов Казахстана. Разработка фитопрепаратов и создание лекарственных средств на их основе: автореф. дис. д-ра. Хим. Наук. –Алматы,2003.-52с.
12. Мифтахова – А.Ф. Фитохимическое изучение растений видов семейств маревых: Автореф. дис. канд. хим.наук.-Алматы, 2003.-25с.
13. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. – Москва, 1983.-118с.
14. Количественное определение полисахаридов //Фармация.- 1991.№1 .-С.32.
15. Internet. [http:// google.ru](http://google.ru) //

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА САКСАУЛА БЕЛОГО

Г. Максүтбек, А.К. Умбетова

Проведено изучение химического состава надземной части растения рода саксаул (с. белый), заготовленного в Алтайской горной системе Восточного Казахстана. Количественно определены амино- и органические кислоты, углеводы, флавоноиды, кумарины, алкалоиды. Определен минеральный состав зольного остатка. Разработана схема выделения и разделения индивидуальных соединений с использованием классических методов хроматографии. Идентификация индивидуальных веществ проведена химическими и физико-химическими методами анализа.

RESEARCH OF THE CHEMICAL COMPOUND OF THE HALOXYLON PERSICUM

G. Maksytbek, A.K. Umbetova

*Studying of a chemical compound of an elevated part of a plant of a sort a Haloxylon (*H.persicum*) East Kazakhstan prepared in the Altay range. Are quantitatively defined amino- and organic acids, carbohydrates, flovonoids, coumarins, alkaloids. The mineral structure of the cindery rest is defined. The scheme of allocation and separation of individual bonds with use of classical methods of a chromatography is developed. Identification of individual substances is spent by chemical and physical and chemical methods of the analysis.*

УДК 633.88

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩИХ ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Л.К. Мамонов, * В.А Завадский, Б.Н. Пономарев, Ю.И. Васильев, В.К. Мурсалиева,
Н.Г. Гемеджиева

РГП Институт биологии и биотехнологии растений МОН РК

* Казахский национальный университет им. аль-Фараби

г. Алматы, Казахстан, e-mail : gendana@mail.ru

Приводятся результаты анализа экстрактов, полученных из сырья ряда растений, содержащих дубильные вещества. Анализ дубильных веществ осуществлялся путем сравнения УФ и ИК спектров изучаемых экстрактов со спектрами чистых дубильных веществ. Изучалась также биологическая активность исследуемых экстрактов.

Растительное сырье, содержащее дубильные вещества, с давних пор использовалось человечеством в народном хозяйстве для дубления кож, получения натуральных красителей, а также в народной медицине. Дубильные вещества денатурируют белки клеток с образованием защитной альбуминовой пленки, оказывая на микроорганизмы бактерицидное или бактериостатическое действие. Лекарственное сырье, содержащее дубильные вещества, проявляет вяжущие свойства, поэтому используется для полосканий, при ожогах в виде присыпки, внутрь при желудочно-кишечных расстройствах, а также при отравлениях тяжелыми металлами и растительными ядами /1/.

Дубильные вещества – это высокомолекулярные, генетически связанные между собой природные фенольные соединения, обладающие дубящими свойствами. Они являются производными пирогаллола, пирокатехина, флороглюцина и имеют молекулярную массу от 1000 до 20000. Простые фенолы дубящего действия не оказывают, но вместе с фенолкарбоновыми кислотами сопутствуют дубильным веществам.

В природе многие растения содержат дубильные вещества, количество которых может колебаться от следовых значений до десятков процентов.

Перед нами стояла задача получения и идентификации дубильных веществ из растительного сырья Республики Казахстан. Для ее решения был осуществлен сбор сырья соответствующих растений – их надземных частей и корней. Сборы просушивались. Необходимое количество сырья перемалывалось на дробилке и настаивалось последовательно в трех экстрагентах: дихлорметане, этиловом спирте, дистиллированной воде с постоянным встряхиванием сосуда шейкером. Полученные растворы помещались в отгоночную колбу вакуумного роторного испарителя. Нагрев колбы не превышал 40 градусов по Цельсию. Полученный экстракт извлекался из колбы, досушивался в воздушном потоке и помещался на хранение в холодильник в закрытой посуде /2/.

Идентификация дубильных веществ в полученных экстрактах осуществлялась путем сравнения их УФ и ИК спектров с УФ и ИК спектрами чистых дубильных веществ.

Для получения УФ спектров нами использовался УФ спектрометр марки TermoSpektronik Helios AQUAMATE. Растворы исследуемых объектов помещались в 1-сантиметровые кварцевые кюветы. Условия эксперимента для чистых, образцовых веществ, и исследуемых экстрактов выдерживались одинаковыми.

Для получения ИК спектров был применен сканирующий инфракрасный спектрофотометр марки M-500. ИК спектрофотометр в комплекте с компьютером и принтером настроен по стандартной программе EZ Scan 2.

В связи с ограниченными возможностями использованной программы для проведения качественного анализа нами был выбран метод сравнения полученных ИК спектров экстрактов веществ с ИК спектрами чистых дубильных веществ, полученных при тех же условиях.

Несмотря на трудоемкость, данный метод позволил получить ценную информацию по качественному составу полученных нами экстрактов /3/.

Подготовка образцов для анализа в виде суспензии в вазелиновое масло производилась по общепринятой методике.

На рисунках 1 – 4 приведены УФ спектры двух из 38 полученных экстрактов из собранных растений и двух из пяти использованных эталонов чистых дубильных веществ.

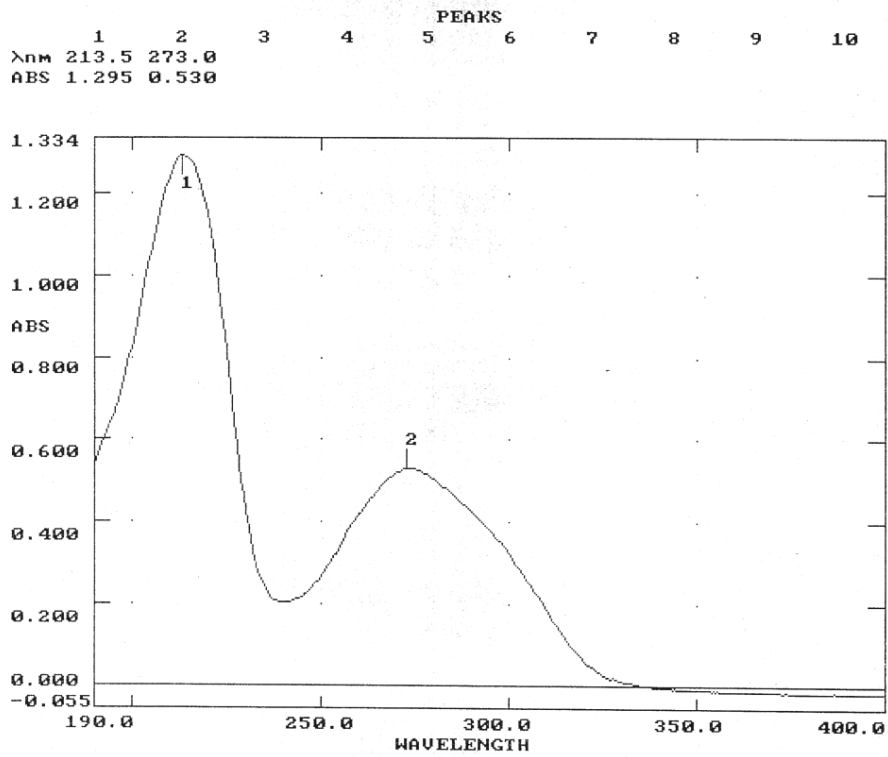


Рисунок 1 – УФ спектр раствора пирокатехина в спирте

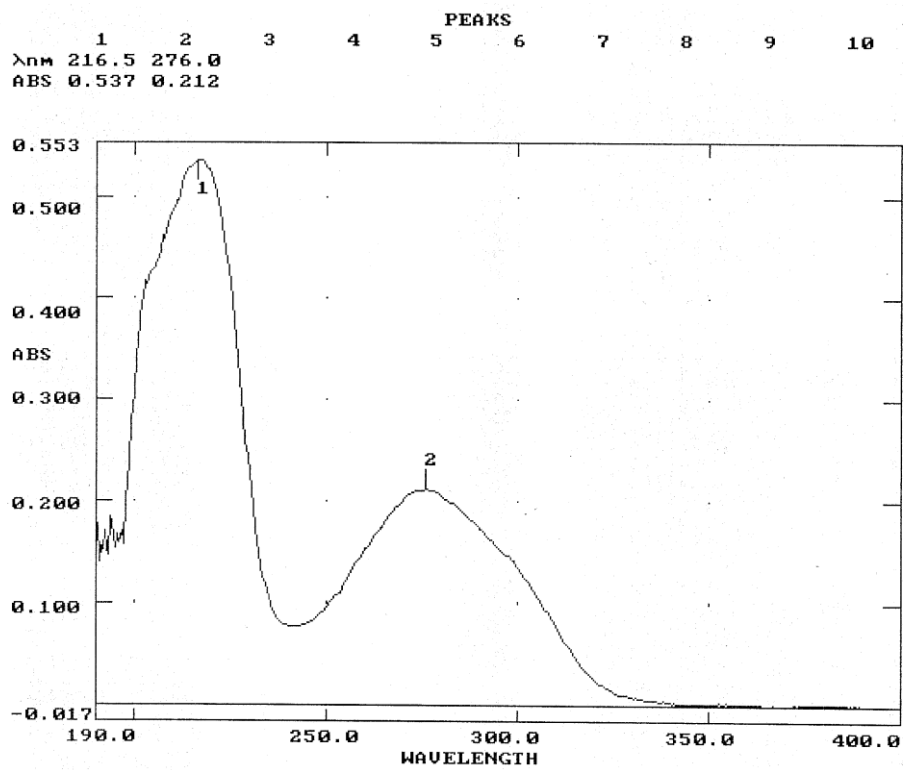


Рисунок 2 – УФ спектр раствора танина в спирте

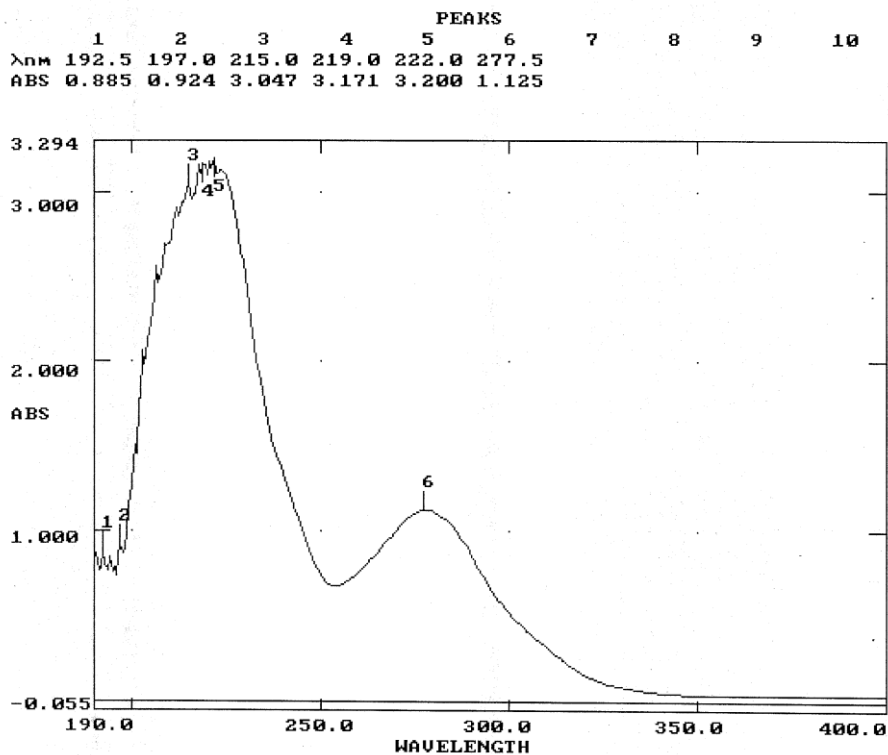


Рисунок 3 – УФ спектр раствора экстракта корней бадана в спирте

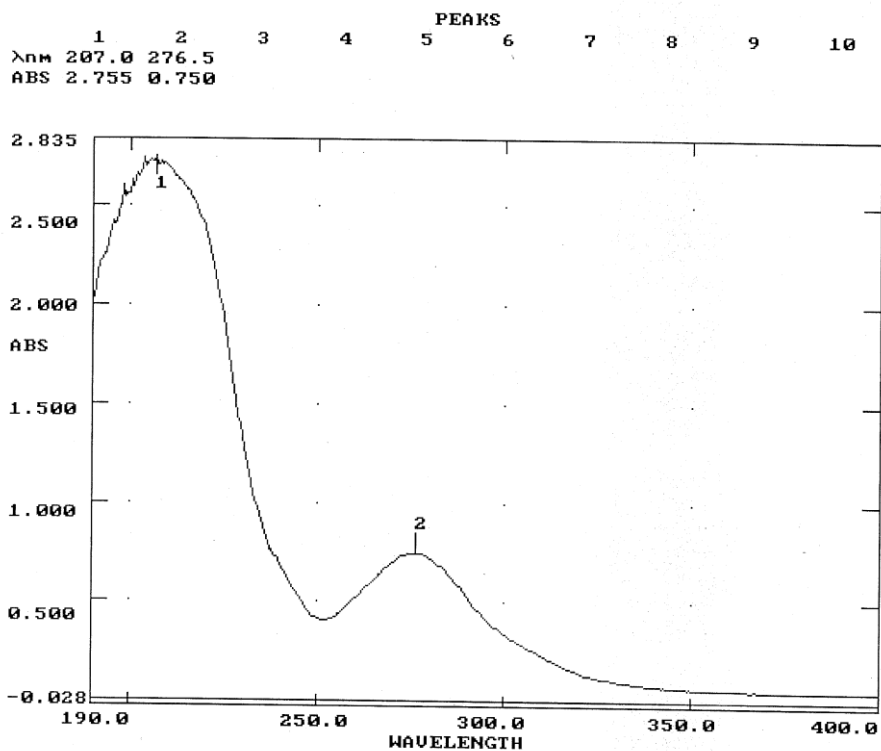


Рисунок 4– УФ спектр раствора экстракта кровохлебки в спирте

На рисунке 5 дан пример совмещенных ИК спектров чистого пирогаллола и экстракта солодки

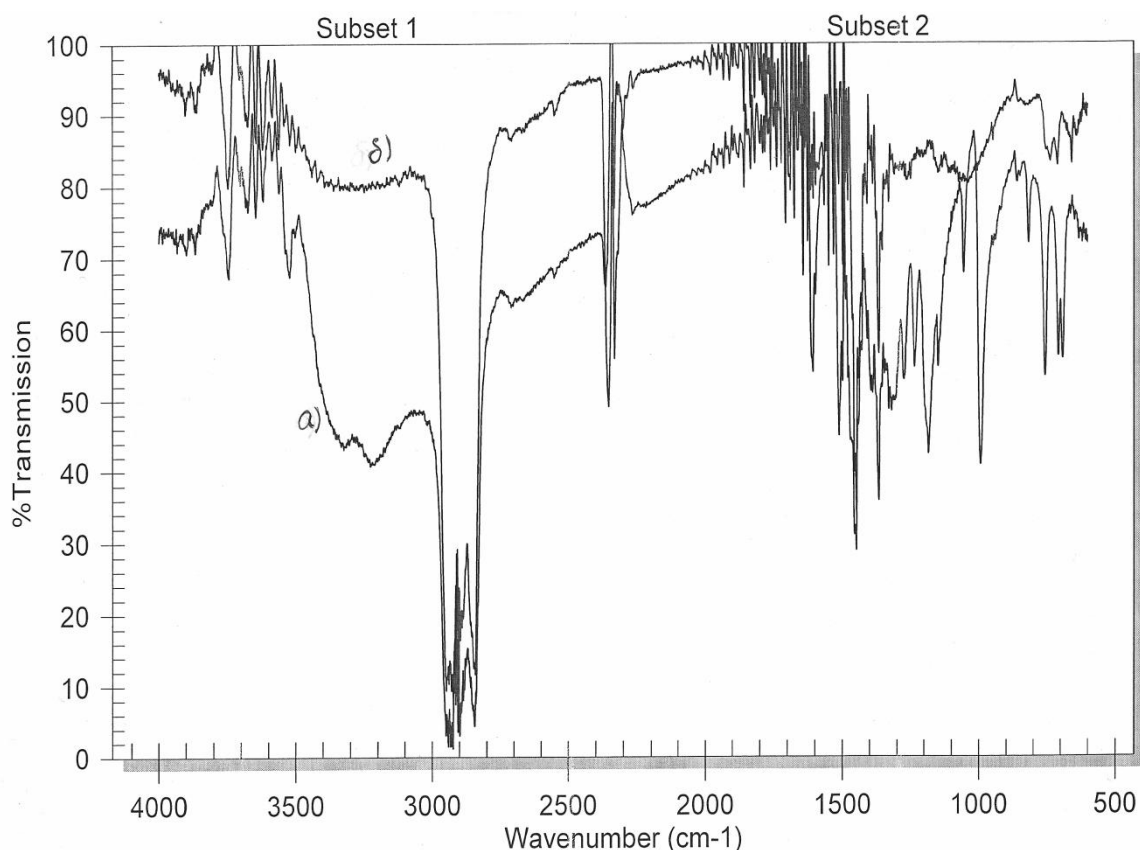


Рисунок 5. Совмещенные ИК-спектры чистого пирогаллола (а) и экстракта солодки уральской (б).

Анализ приведенных примеров позволяет сделать некоторые выводы:

- в экстракте корневища бадана толстолистного содержится преимущественно танин;
- в экстракте кровохлебки лекарственной содержится и танин, и пирокатехин;
- в экстракте солодки уральской содержится преимущественно пирогаллол.

Выбор растений для сбора сырья, как было сказано, проводился на основании имеющихся справочных данных о присутствии в растениях дубильных веществ. Одним из таких растений является лабазник. Однако УФ спектр раствора экстракта этого вещества не подтвердил присутствия в нем какого-либо из пяти дубильных веществ, исследованных нами.

Таким образом, полученные результаты подтверждают правильность выбранной нами методики выделения дубильных веществ из растительного сырья и их идентификации путем сравнения УФ и ИК спектров полученных экстрактов со спектрами чистых дубильных веществ. Не полное совпадение спектров можно объяснить, на наш взгляд, присутствием в полученных экстрактах еще каких-то веществ, пока не идентифицированных.

Была исследована биологическая активность полученных экстрактов.

Изучалось влияние дубильных веществ, выделенных из корней бадана толстолистного и лабазника вязолистного на черенки фасоли, каллусные ткани пшеницы сорта Отан и моркови сорта Нантская 4

Сравнительное изучение биологической активности в тест-системе каллусной ткани пшеницы *in vitro* установило, что добавление как конденсированных, так и гидролизуемых дубильных веществ либо незначительно изменяло, а в некоторых концентрациях (0,1 и 10 мг/л конденсированные) – существенно ингибировало прирост массы каллуса.

Иная закономерность отмечалась при внесении гидролизуемых дубильных веществ этого же растения. Более высокие концентрации стимулировали незначительное повышение прироста. Снижение концентрации ингибировало накопление биомассы каллуса.

Т.о. показано, что гидролизуемые и конденсированные фракции дубильных веществ, а также эти же фракции, но выделенные из разных видов, существенно различаются по биологической активности. Прирост биомассы каллусов однодольных и двудольных растений неодинаково реагируют на фракции дубильных веществ, выделенных из разных растений. Так исключительно

высокий прирост биомассы каллуса моркови (в 8 раз) наблюдался в присутствии гидролизуемых дубильных веществ, выделенных из *F. Ulmaria* в концентрациях 10 мг/л и 1 мг/л. Но те же фракции и в тех же концентрациях незначительно влияют на прирост биомассы пшеницы.

Обнаружено, что водные экстракты обладают высокой ризогенной активностью. Низкая доза экстрактов 1 мг/л из корней *B. Crassifoliae* стимулировала образования корней. Повышение концентрации до 10 и 50 мг/л приводило к увеличению процента корнеобразования до 86,6% и 71,4% соответственно.

Противоположная зависимость отмечена у экстрактов, выделенных из надземной части *S. officinalis*. Внесение низкой концентрации приводило к максимальному значению процента корнеобразования 62,5 тогда как повышение дозы не стимулировало ризогенез.

Т.о. найдена новая перспективная область нетрадиционного использования дубильных веществ.

Литература

1. Мамонов Л.К., Мурсалиева В.К., Васильев Ю.И., Нам С.В. Перспективы изучения и практического использования биоразнообразия танидоносных растений Казахстана. В сб. Биологическое разнообразие и устойчивое развитие природы и общества. Алматы. – 2009. – С. 67-70.
2. Введение в фотохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. /Под ред. Л.К.Мамонова, Р.А.Музычкиной. – Алматы, 1982. – 216 с.
3. Васильев Ю.И., Завадский В.А. Пономарев Б.Н. Получение дубильных веществ из растительного сырья. В кн. Физиолого-биохимические и генетико-селекционные исследования растений в Казахстане. – Алматы, 2010. – С. 112-121.

ҚҰРАМЫНДА ИЛІК ЗАТТАР БАР ӨСІМДІК ШИКІЗАТТАРЫНЫҢ ЭКСТРАКТТАРЫН БӨЛІП АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Л.К. Мамонов, В.А. Завадский, Б.Н. Пономарев, Ю.И. Васильев, В.К. Мурсалиева, Н.Г. Гемеджиева

Мақалада құрамында таннині бар өсімдік шикізаттарынан алынған экстрактыларға жүргізілген талдау нәтижелері келтірілген. Талдаулар зерттелген экстрактылардың УК және ИҚ спектрлерін әртүрлі таза таниндердің спектрлерімен салыстыру арқылы жүргізілді. Сонымен қатар экстрактылардың биологиялық белсенділігі де зерттелді.

ISOLATION AND INVESTIGATION EXTRACTS FROM RAW MATERIAL OF TANNIFEROUS PLANTS.

L.K. Mamonov, V.A. Zavadskiy, B.N. Ponomarev, Ju.I. Vassilyev, V.K. Mursaliyeva, N.G. Gemejiyeva

Result analysis of extracts received from raw material of tanniferous plants are given. Analysis were carried out with help comparing UV and IR spectors of extracts with spectors of different pure tannins. Biological activity of tested extracts studied too.

УДК 547.972

ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ СУРЕПКИ ОБЫКНОВЕННОЙ

М.Ю. Маренич, С.Б. Рахмадиева, Е.К. Айбульдинов

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Республика Казахстан
E-mail: marenich_margo@mail.ru

Поиск новых источников биологически активных веществ с целью создания высокоэффективных лекарственных средств является актуальной проблемой.

Объектом исследования явилась надземная часть сурепки обыкновенной (*Barbarea vulgaris* R. Br.), собранной в Акмолинской области близ города Макинск в мае 2009 года.

Вид Сурепка обыкновенная (*Barbarea vulgaris* R. Br.) относится к роду Сурепка (*Barbarea* R.Br) семейства Капустные (*Brassicaceae* Burnett) или Крестоцветные (*Cruciferae*) порядка Капустоцветные (*Brassicales*) класса Двудольные (*Dicotyledoneae*).

Род сурепка *Barbarea R. Brown*. насчитывает около 15 видов, встречающихся по всему земному шару. В Казахстане встречается 5 видов /1/.

Распространение *Barbarea vulgaris R. Br.*: Западная Европа, как заносное - в Америке, Африке и Австралии. На территории бывшего СССР - Европейская часть, Предкавказье, Западное Закавказье, Западная Сибирь, Средняя Азия /2/.

Сурепка обыкновенная использовалась в древней греческой и римской медицине. Растение обладает сильными мочегонным, возбуждающим и ранозаживляющим свойствами. Водный настой травы применяют при цинге, водянке, параличе, «мозговом ударе» (апоплексии), падучей болезни (эпилепсии). Считают, что растение повышает половую деятельность и способствует выработке спермы. Листья употребляют в пищу как весенний витаминный салат /3/.

Изучен химический состав растения сурепки дуговидной (*Barbarea arcuata Rchb.*) из рода сурепка *Barbarea R. Brown*. Растение содержит сапонины, следы алкалоидов, флавоноиды (гликозиды кверцетина и кемпферола), органические кислоты, витамин С, дубильные вещества, кумарины. Семена содержат 30-36% жирного масла. В составе сурепки обыкновенной, произрастающей в Англии, Германии и Дании, найдены йод, серульфурсодержащее масло, в семенах - горчичное масло, в листьях - витамины С и Е. В этих странах сурепка применяется как ранозаживляющее, мочегонное, противцинготное средство /4/.

Химический состав сурепки обыкновенной малоизучен. В Казахстане она произрастает в достаточных количествах, так как является сорным растением. Это дает предпосылки для изучения химического состава сурепки обыкновенной *Barbarea vulgaris R. Brown (W. T. Aiton)* с последующим внедрением в научную медицину лекарственных препаратов на ее основе.

Результаты и их обсуждение

Для определения качества растительного сырья получены показатели доброкачественности сырья и проведен товароведческий анализ по общепринятым в Государственной Фармакопее XI издания методикам /5/. Показатели доброкачественности сырья – сурепки обыкновенной приведены в таблице 1 и данные товароведческого анализа в таблице 2.

Таблица 1 - Показатели доброкачественности сырья по органам в пересчете на сухое сырье

Орган растения	Влага,%	Общая зола,%	Зола, нерастворимая в 10% HCl, %	Экстрактивные вещества, %
Стебли	10,11	7,21	0,43	17,61
Листья	12,93	18,6	2,56	26,32
Цветы	11,82	9,52	0,62	23,25

Было определено соотношение органов растения, которое показало, что основную часть растения составляют стебли. Результаты анализа приведены в таблице 3.

Таблица 2 - Данные товароведческого анализа растительного сырья

сырье	примеси, утратив. окраску, %	посторонние примеси, %	минеральные примеси, %	органические примеси, %
Надземная часть сурепки	0,43	0,19	0,15	0,08

Таблица 3 - Количественное соотношение органов растения

Орган растения сурепки обыкновенной (в % от массы растения)			
цветы	листья	стебли	корни
9 ± 0,5	19 ± 0,5	59 ± 0,5	13 ± 0,5

Для оптимизации технологического способа получения экстрактивных веществ были отработаны такие параметры, как влияние на экстракцию биологически активных веществ (БАВ) соотношения сырья и экстрагента, степени измельчения сырья, подбора оптимального реагента, подбора продолжительности экстракции сырья во времени, кратности экстракции. (таблица 4).

Таблица 4 - Оптимальные параметры экстракции

Соотношение сырья и экстрагента	Степень измельчения сырья	Оптимальный реагент	Продолжительность экстракции во времени	Кратность экстракции
1:80	2 мм	80 % этанол	4 суток	3 раза

Из полученных данных видно, что для получения БАВ оптимальным является трехкратная экстракция, продолжительностью по 4 суток каждая, 80 % этанолом при измельчении сырья до размера 2 мм и соотношении сырья и экстрагента – 1:80. При таких параметрах количество экстрактивных веществ принимает максимальное значение.

Качественное и количественное определение минерального состава зольного остатка проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, с предварительным озолением биологической пробы. Оценку осуществляли с помощью градуировочных графиков, построенных на основе искусственных смесей с заданной концентрацией микроэлементов.

Таблица 5 - Минеральный состав сурепки обыкновенной

Элементы			Содержание, %	Элементы			Содержание, %
1	Алюминий	Al	$9,94 \cdot 10^{-4}$	17	Стронций	Sr	$7,7 \cdot 10^{-4}$
2	Серебро	Ag	$<0,01 \cdot 10^{-4}$	18	Олово	Sn	$<0,01 \cdot 10^{-4}$
3	Бор	B	$1,2 \cdot 10^{-4}$	19	Титан	Ti	$3,1 \cdot 10^{-4}$
4	Барий	Ba	$1,3 \cdot 10^{-4}$	20	Ванадий	V	$0,3 \cdot 10^{-4}$
5	Висмут	Bi	$<0,01 \cdot 10^{-4}$	21	Вольфрам	W	$0,5 \cdot 10^{-4}$
6	Кадмий	Cd	$0,03 \cdot 10^{-4}$	22	Кремний	Si	$8,99 \cdot 10^{-4}$
7	Кобальт	Co	$0,2 \cdot 10^{-4}$	23	Цинк	Zn	$0,9 \cdot 10^{-4}$
8	Хром	Cr	$1,6 \cdot 10^{-4}$	24	Мышьяк	As	$<0,1 \cdot 10^{-4}$
9	Медь	Cu	$1,7 \cdot 10^{-4}$	25	Бериллий	Be	$<0,01 \cdot 10^{-4}$
10	Железо	Fe	$24,25 \cdot 10^{-4}$	26	Кальций	Ca	0,07
11	Литий	Li	0,95	27	Калий	K	0,14
12	Марганец	Mn	$1,7 \cdot 10^{-4}$	28	Магний	Mg	0,015
13	Молибден	Mo	$0,1 \cdot 10^{-4}$	29	Натрий	Na	0,014
14	Никель	Ni	$1,2 \cdot 10^{-4}$	30	Селен	Se	$<0,03 \cdot 10^{-4}$
15	Свинец	Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	31	Теллур	Te	$<0,01 \cdot 10^{-4}$
16	Сурьма	Sb	$<0,01 \cdot 10^{-4}$				

Искусственные смеси готовили из спектрально чистых солей натрия хлорида, кальция карбоната в соотношениях, характерных для исследуемых биологических объектов с учетом коэффициентов концентрирования из оксидов определяемых элементов. В анализируемых образцах нами обнаружен 31 микроэлемент (таблица 5).

В результате анализа установлено, что растение склонно к накоплению таких микроэлементов как железо ($24,25 \cdot 10^{-4}\%$), кремний ($8,99 \cdot 10^{-4}\%$), кальций (0,07%), калий (0,14%), стронций ($7,7 \cdot 10^{-4}\%$), магний (0,015%), натрий (0,014%), алюминий ($9,94 \cdot 10^{-4}\%$) - данные элементы находятся в наибольшей концентрации в зольном остатке растения, так же присутствуют элементы с содержанием в сырье от $1 - 3 \cdot 10^{-4}\%$, такие как барий, медь, хром, бор, марганец, никель, свинец, титан, цинк. Ряд элементов определен полуколичественным методом, определены пределы концентрации элементов в сырье не более $0,01 \cdot 10^{-4}\%$, это такие элементы как серебро, висмут, сурьма, олово, бериллий, теллур.

Качественное определение аминокислотного состава проводили методом ТСХ в системе растворителей БУВ (40:12,5:29), проявитель - нингидрид. Большинство аминокислот реагируют с нингидрином с образованием углекислого газа, аммиака и соответствующего альдегида. Образующееся соединение имеет окраску от светло-розового до фиолетового в зависимости от α -аминокислоты /6/.

Результаты хроматографического исследования на аминокислоты показали, что все органы растения содержат 4 аминокислоты, идентифицированные с достоверными образцами по хроматографическому поведению и специфичной реакции как: α -пролин, аспарагиновую кислоту, α -метионин, лейцин.

Качественным анализом на основе специфических реакций биологически активных веществ было определено, что все части растения содержат органические кислоты, углеводы, дубильные вещества; листья и цветы содержат флавоноиды.

Количественное содержание суммы флавоноидов определялось спектрофотометрическим методом в пересчете на кверцетин /7/. Количественное определение суммы дубильных веществ проводилось спектрофотометрическим методом в пересчете на танин /8/. Определение содержания свободных органических кислот проводилось методом титриметрии в пересчете на яблочную кислоту /5/. Количественное содержание суммы углеводов определялось методом спектрофотометрии в пересчете на глюкозу /9/. Результаты определения содержания БАВ приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Количественный анализ БАВ сурепки обыкновенной

БАВ	Количественное содержание (%)		
	листья	цветы	стебли
Флавоноиды	0,7	2,25	-
Дубильные вещества	2,03	2,06	0,083
Органические кислоты	2,59	3,159	0,58
Углеводы	3,6	1,01	0,357

В результате исследования определен качественный и количественный состав БАВ *Barbarea vulgaris* R. Br. В цветах наибольшее содержание флавоноидов, дубильных веществ и органических кислот, в составе листьев - наибольшее количество углеводов.

Различные части растения (цветы, листья и травы) подвергались микродистилляции для получения летучих компонентов, которые были проанализированы с помощью ГХ-ПИД и ГХ / МС методов. Большинство образцов были богаты серосодержащими соединениями. А именно, в траве сурепки обыкновенной были обнаружены метиловый дисульфид (14,5%), диметиловый трисульфид (11,2%), диметиловый сульфид (3,4%). Было установлено, что химический состав летучих компонентов цветков и листьев имеют некоторые различия. А именно, изопропиловый изотиоцианат (36,7%) был главной составляющей в цветках, а в листьях были обнаружены фитол (25,7%), гексадекановая кислота (9,3%), гексагидроксифарнезилловый ацетон (7,4%), додекановая кислота (5,5%), и изопропиловый изотиоцианат (5,3%). Следует отметить, что образец сурепки обыкновенной из Акмолинской области отличался составом летучих компонентов: борнеол (20,3%), камфен (13,5%), ацетат борнеола (8,0%), гермакрен D (5,4%) были признаны основными составляющими. В цветках и листьях сурепки обыкновенной из Карагандинской области основными летучими соединениями были метиллилом цианид (50,5% и 12,9%), 3-бутенил изотиоцианат (15,6% и 43,8%), изогексил цианид (4,2% и 0,9%).

Экспериментальная часть

Для качественного определения состава экстракта, различных фракций и идентификации минорных компонентов использовали метод БХ и ТСХ в системах растворителей Н-бутанол - ледяная уксусная кислота – вода (40:12,5:29) и уксусная кислота (15%). Для тонкослойной хроматографии использовали пластинки «Silufol». Для проявления хроматограмм на аминокислоты использовали 0,2% раствор нингидрина. Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре Unicо 2800, использовали сушильный шкаф марки ШСВ-65, муфельную печь-МИМП-17П. Микродистилляцию проводили на микродистилляторе марки Eppendorf, ГХ-ПИД и ГХ/МС с использованием системы Agilent 5975 GC-MSD.

Таким образом, впервые проводится фитохимическое исследование сурепки обыкновенной (*Barbarea vulgaris* R. Br.), произрастающей на территории Казахстана, определены показатели доброкачественности сырья, проведен товароведческий анализ, впервые установлены минеральный состав растения, содержание БАВ, аминокислотный состав и состав летучих компонентов.

Литература

1. Байтенов М.С. Флора Казахстана.- Алматы, 2001. - Т. 2. - 96 с.
2. Никитин В.В. Сорные растения флоры СССР.- Ленинград: Наука, 1983. - 454 с.
3. Берсон Г.З. Дикорастущие съедобные растения.- Ленинград: Гидрометеоздат, 1991. - 117 с.
4. Erik Gotfredsen. Liber Herbarum II. 2003. - P. 342-344
5. Государственная фармакопея СССР XI издания. Вып. 2. М., 1990.
6. Цитович И.К. Хроматография. Практическое приложение метода. М., 1986. - Т. 2. - 422с.
7. Абу Закер Кхалед, Журавлев Н.С. /Количественное определение флавоноидов в листьях некоторых видов рода Rumex L// Фармация. 2001. - С. 51-53
8. Кемертелидзе Э.П., Явич П.А., Сарабунович А.Г. /Количественное определение танина // Фармация. 1984. - №4. - С. 34-37.
9. Плотников М.Б., Колтунов А.А., Алиев О.И., Калинкина Г.И., Березовская Т.П., Андреева В.Ю. /Определение суммы углеводов Alchemilla vulgaris L.s.l// Раст. ресурсы. 1998. - №1. - С. 87-90.

КӘДІМГІ ҚЫШАБАСТЫҢ ХИМИЯЛЫҚ КОМПОНЕНТТЕРІ

М.Ю. Маренич, С.Б. Рахмадиева, Е.Қ. Айбульдинов

Мақала кәдімгі қышабастың химиялық қасиетін (*Barbarea vulgaris R. Br.*) зерттеуге арналған. Тауар тану талдауының мәліметтері, зарарсыздық көрсеткіштері, экстракцияның оңтайлы параметрлері, микроэлементтік құрамы, амин қышқылдық құрамы, ББЗ мен шикізаттың ұиқыш компоненттерінің мөлшері келтірілген.

CHEMICALS OF COMMON BITERCRESS

M.Yu. Marenich, S.B. Rakhmadiyeva., Ye.K. Aibuldinov

Article is devoted to the study of the chemical composition of common bitter cress (*Barbarea vulgaris R. Br.*). Shows indicators of good quality, optimal parameters extraction, trace element composition, amino acid composition, content of biologically active substances and volatile of raw material.

УДК 541.515

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНЫ

А.С. Масалимов, А.Ф. Курманова, А.А. Тур, Р.Р. Рахимов¹

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,
г. Караганда, Республика Казахстан, masalimov-as@mail.ru

¹Норфолкский государственный университет, г. Норфолк, Вирджиния, США

Методами ЭПР-спектроскопии и квантовой химии исследованы кинетика и механизм быстрых реакций протонного обмена в толуольном растворе фенилтиомочевина.

Как известно, большинство амидов плохо растворяются в органических средах и, в частности, в таком индифферентном растворителе как толуол. В месте с тем, даже насыщение последнего фенилтиомочевинной (ФТМ) позволяет ЭПР-спектроскопическим зондированием установить в таком растворе наличие быстрого межмолекулярного протонного обмена между ФТМ и 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксилем (I), выполняющем роль кислого парамагнитного зонда в исследуемой системе /1/.



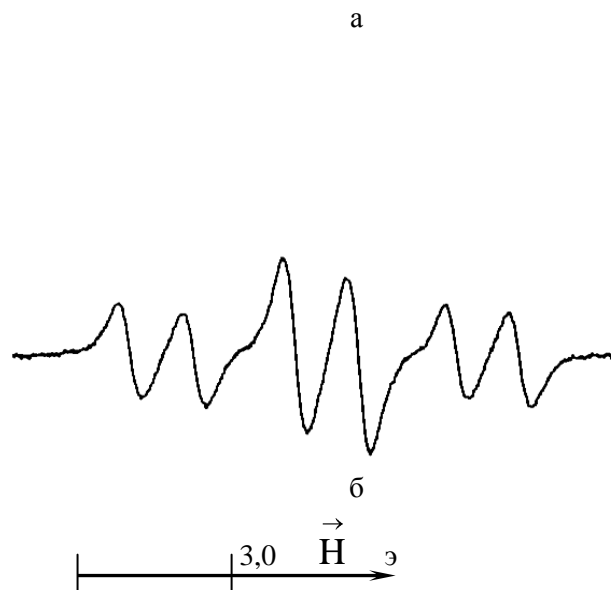
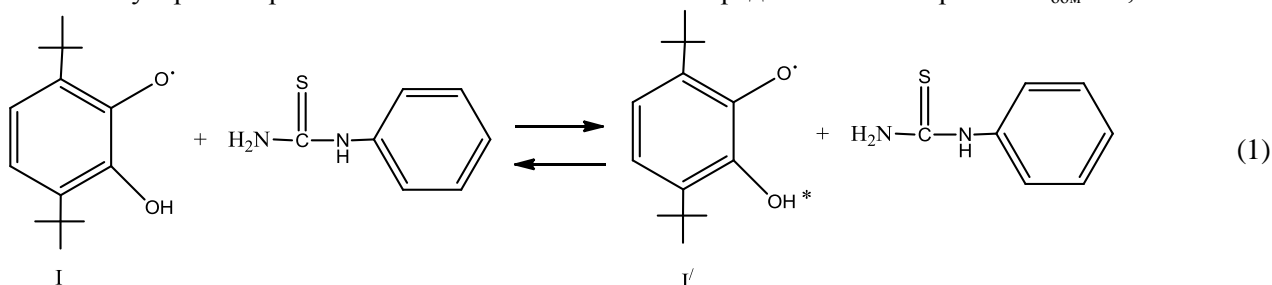


Рисунок 1. Спектры ЭПР I в насыщенном толуольном растворе фенилтиомочевины при температурах: а – T = 353 К, б – T = 313 К

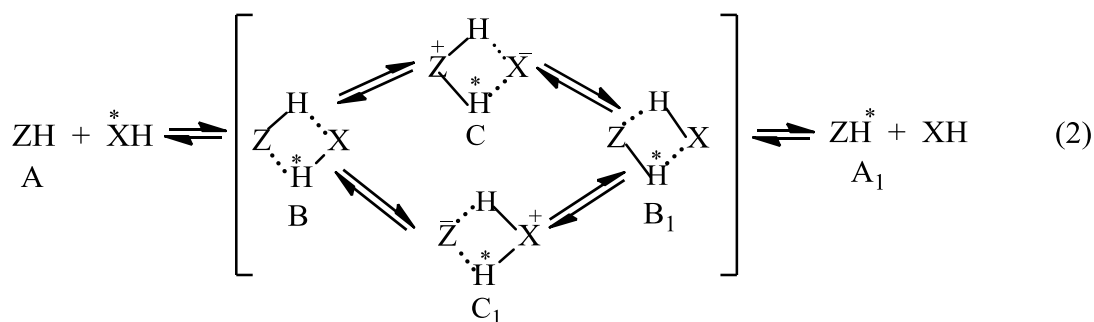
Из динамических спектров ЭПР, представленных на рисунке 1, по характерным уширениям линий СТС спектра ЭПР спинового зонда I видно, что фенилтиомочевина вступает в реакцию межмолекулярного протонного обмена с семихинонным радикалом со скоростью $v_{\text{обм}} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$:



Здесь символом I' обозначен семихинонный спиновый зонд в котором в результате быстрого межмолекулярного протонного обмена (МПО) изменилась ориентация ядерного спина гидроксильного протона радикала.

К сожалению, не представлялось возможной оценка удельной скорости данной реакции из-за неопределенности концентрации тиомочевины в насыщенном толуольном ее растворе.

Проведенные нами ранее систематические ЭПР-исследования кинетики быстрого МПО в растворах органических кислот и оснований показали, что для осуществления МПО необходимо обязательное образование между реакционными партнерами интермедината с двумя водородными связями циклического типа (ЦКВС):



Скорость МПО будет определяться строением ЦКВС и синхронизацией соответствующих протонных переносов по двум водородным связям в противоположных направлениях. Другими

словами при реакции МПО в бинарной жидкофазной системе одновременно реализуются два кислотно-основных процесса в виде реакций межмолекулярного протонного переноса, направленных в противоположные стороны.

В зависимости от относительной величины основности ХН, по сравнению с таковой для спинового зонда, в реакционной смеси будут регистрироваться различные ионные интермедиаты, например в смеси I с NH-кислотами ионная пара семихинонного анион-радикала (C_1), а с OH-кислотами ионная пара катион-радикала (C) (см. схему 2). Необходимо также подчеркнуть тот факт, что поскольку стадия образования циклического интермедиата в реакции МПО будет лимитирующей, то скорость всего процесса (2), в отличие от реакции протонного переноса, будет слабо зависеть от pK_a реагирующих партнеров протолитического взаимодействия /2/.

На основании вышеизложенного, можно резюмировать, что необходимым условием для прохождения быстрого МПО в толуольной смеси I с ФТМ является возможность существования пирамидальной структуры у одного из азотных основных центров замещенной тиомочевины. Плоские структуры для большинства амидов и карбамидов, обусловленные электронным п-π-сопряжением в них, определяют индифферентность этих соединений к наличию H-кислот в их растворах, в частности, к присутствию кислого спинового зонда I. Например, аналогичные добавки незамещенных мочевины и тиомочевины в толуольный раствор I не дают динамических спектров ЭПР свидетельствующих о протекании быстрого МПО, как это представлено на рисунке 1. Другими словами, факт ЭПР-спектроскопического проявления быстрой реакции МПО в толуольной смеси I с ФТМ может свидетельствовать в пользу частичного освобождения неподеленной пары электронов азотного основного центра, в данной тиомочевине, за счет специфического выключения п-π-электронного сопряжения в последней ароматической системой фенильного заместителя.

Для теоретической интерпретации вышеуказанного ЭПР-спектроскопически установленного явления высокой протолитической реакционной способности карбамида нами были проведены квантово-химические исследования электронного строения ФТМ и ее модельных аналогов с целью установления влияния электронных факторов на структурные особенности формирования и выключения п-π-электронного сопряжения в этих соединениях, в частности под действием π-электронной системы соседствующего бензольного кольца. Физико-химическая трактовка постановки такой квантово-химической задачи заключается в том, что скорость быстрой реакции МПО лимитируется первичной стадией протонирования ТФМ или другого органического основания парамагнитной H-кислотой I, вслед за которым следует синхронный обратный перенос протона, в том числе чужого с противоположной ориентацией ядерного спина, от сопряженной кислоты, т.е. катиона ТФМ к анион-радикалу 3,6-дитрет.бутилортосемихинону (см. схему 2). Квантово-химические расчеты проводились с использованием лицензионного программного пакета «Gaussian-2009», включающего в себе как различные методы ab-initio, так и известные полуэмпирические приближения /3/.

На рисунке 2 представлена оптимизированная геометрия рассматриваемой нами фенилтиомочевины, которая была получена неэмпирическими квантово-химическими расчетами с использованием базиса 3-21G.

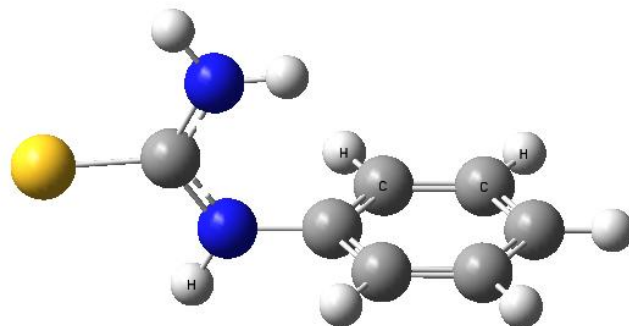


Рисунок 2. Геометрия ТФМ оптимизированная методом ab-initio в базисе 3-21G

Артефактом данного неэмпирического метода расчета, как видно из рисунка 1, является то, что наибольший термодинамической стабильностью обладает данная оптимизированная структура, в

которой плоскость бензольного кольца фенильного заместителя ориентирована строго перпендикулярно к плоскости тиокарбамидного фрагмента. В такой структуре азотные основные центры ТФМ имеют плоские геометрии с полностью выключенными за счет $n-\pi$ -электронного сопряжения неподеленными электронными парами, определяющими их протонно-акцепторные способности. Аналогичный эффект, по данным неэмпирических расчетов в базе 3-21G, имеет место и в фенилмочевине (ФМ). Естественно предположить, что освобождение n -пары в ТФМ и ФМ возможно в том случае, если в карбамидную систему $n-\pi$ -электронного сопряжения последних будет примешиваться π -электронная система бензола, которая может способствовать, таким образом, реанимации протонно-акцепторных свойств концевых азотных атомов рассматриваемых молекул. Этот электронный эффект может сработать например при внутримолекулярном вращении фенильного заместителя относительно соответствующей CN-связи в ФМ и ТФМ.

На рисунке 3 представлены квантово-химические расчетные данные по вышеуказанной угловой зависимости полных энергий ТФМ и ФМ, полученные с использованием неэмпирического базиса 3-21G ограниченным Хартри-Фоковским методом.

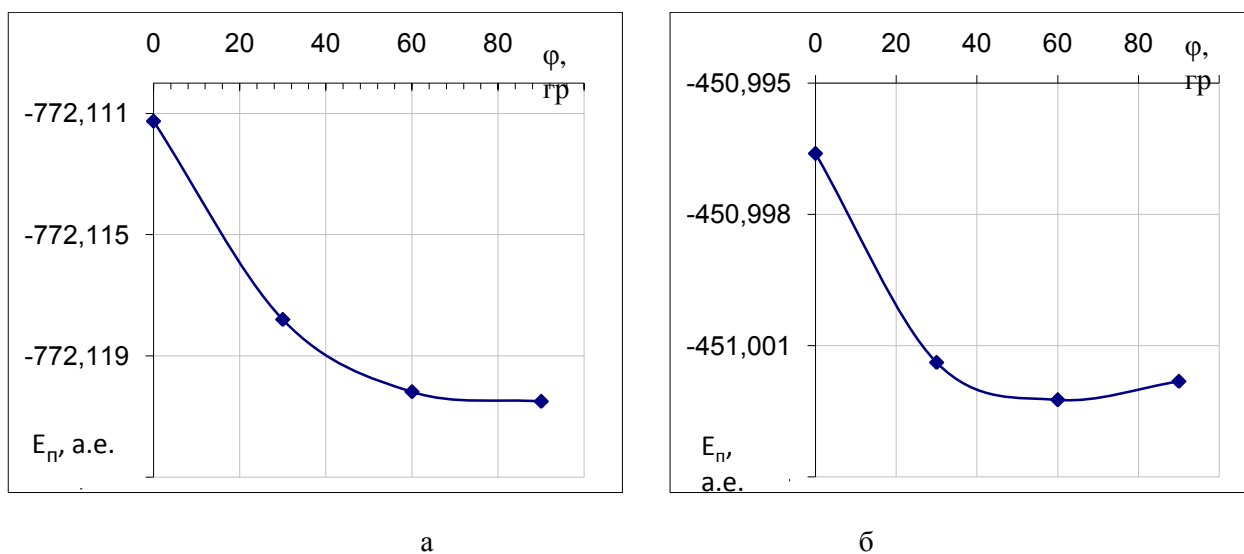
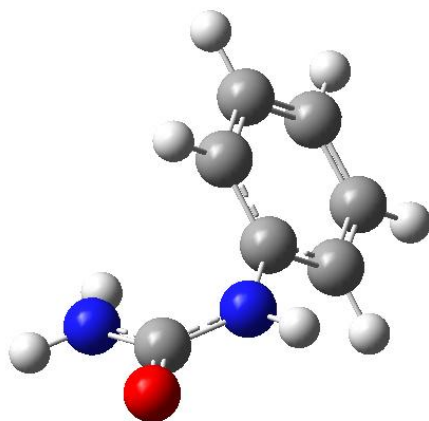


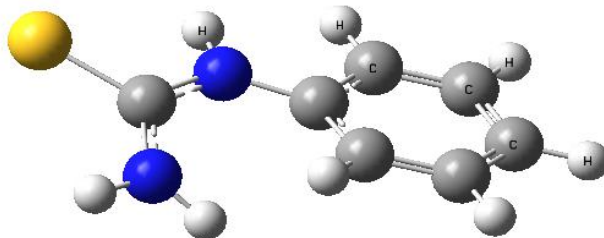
Рисунок 3. Зависимости полных энергий: а – ТФМ, б – ФМ от угла поворота плоскостей бензольных колец вокруг соответствующих CN-связей молекул

Обращает внимание на себя тот факт, как это следует из расчетных графиков рисунка 3, минимальной полной энергией или наибольшей термодинамической стабильностью у молекулы фенилмочевины обладает ротимер в котором угол между карбамидной и бензольной плоскостями составляет около 60° . Ниже на рисунке 4 представлена пространственная структура данного вращательного изомера молекулы ФМ. Структурной особенностью данной наиболее термодинамически устойчивой геометрической конфигурации молекулы ФМ является тот факт, что концевой азотный основной центр фенилмочевины имеет уже не плоское строение а заметно пирамидальное. Этот пространственный эффект может быть объяснен только влиянием π -электронной системой бензольного кольца ФМ, которое может частично переключать на себя электронное $n-\pi$ -сопряжение, освобождая тем самым от конъюгации n -пару концевых атома азота карбамида.

Рисунок 4. Структура ротамера ФМ с двугранным углом $\varphi = 60^\circ$.

Восстановление основных или протоноакцепторных свойств указанного карбамидного атома азота будет способствовать также регенерации NH-кислотности ФМ, которая во многих амидах и карбамидах выключена за счет известного мощного n - π -электронного сопряжения.

Расчетные поиски аналогичного энергетического минимума изображенного на рисунке 3б для молекулы ТФМ требует, по-видимому, продолжения квантово-химических исследований с применением более расширенных базисов метода *ab-initio*. Однако, и в случае молекулы ТФМ, аналогичными расчетными методами было обнаружено, что вращение фенильной группы в молекуле соответствующей тиомочевины также сопровождается подобным переключением электронного сопряжения и высвобождением из него концевой атома азота молекулы. На рисунке 5 приведена геометрия ротамера ТФМ с нулевым значением указанного торсионного угла.

Рисунок 5. Строение ротамера молекулы ТФМ с величиной торсионного угла $\varphi = 0^\circ$

Из рисунка 5 видно, что как и в случае молекулы ФМ внутримолекулярное вращение фенильной группы ТФМ способствует восстановлению протоноакцепторной способности тиокарбамида, а также соответствующей NH-кислотности молекулы. Другими словами, приведенные в данной работе неэмпирические квантово-химические исследования объясняют возможную склонность некоторых специфически замещенных карбамидов и тиокарбамидов к быстрым реакциям МПО в растворах, которая зарегистрирована нами методом динамической ЭПР-спектроскопии (см. рисунок 1). К этому следует добавить, что предположения о протонировании карбамидов по атомам кислорода или серы, или о вкладе прототропной таутомерии в них в спектрально наблюдаемую реакцию МПО в данном экспериментальном случае не работают, так как скорости подобных обменных реакций не отражались бы на динамическом спектре ЭПР спинового зонда I в силу их относительно небольших величин по сравнению с синхронной межмолекулярной реакцией протонного обмена изображенного схемой 2.

Литература

1. Weil J.A., Bolton J.R., Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Applications, J.Wiley, 2007, p.105.
2. Белл Р., Протон в химии, М., Мир, 1977, с.382.
3. Foresman J.B., Frisch A.E., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, 1996, p.180.

ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАНЫҢ ПРОТОЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

А.С. Мәсәлімов, А.Ф. Курманова, А.А.Тур, Р.Р. Рахимов

Фенилтиомочевинаның протолирикалық қасиеттері ЭПР-спектроскопиясы және кванттық химия әдістерімен зерттелінген.

THE PROTOLYTIC PROPERTIES OF PHENYLTIOUREA

A.S. Masalimov, A.F. Kurmanova, A.A. Tur, R.R. Rachimov

The kinetic and mechanism of the fast proton exchange reaction in toluene solution of phenyltiourea were by EPR spectroscopy and quantum chemical methods investigated

УДК: 541.515

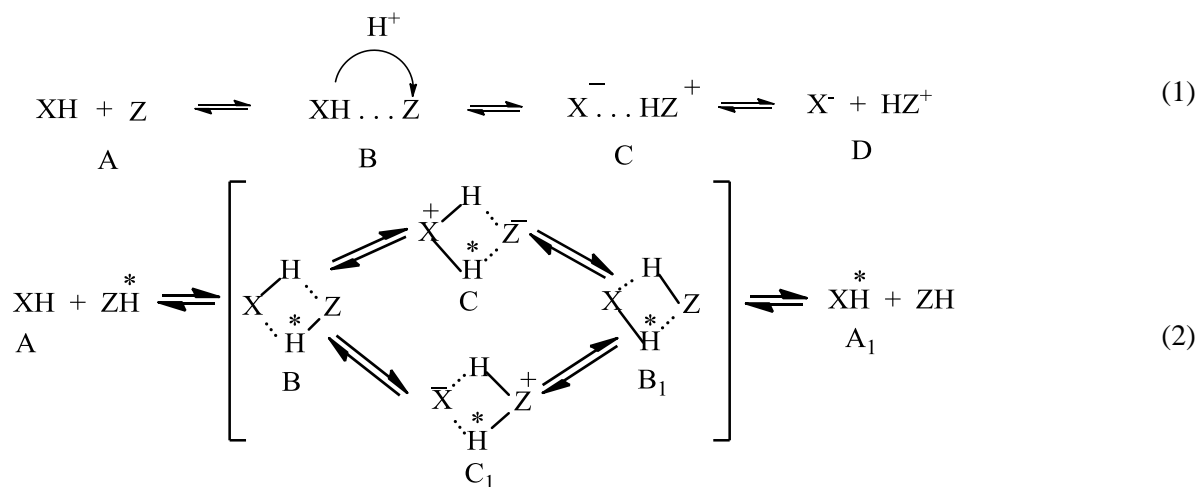
ДИНАМИЧЕСКАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА И ОБМЕНА В ВЯЗКИХ СРЕДАХ

А.С. Масалимов, С.Н. Никольский, И.А. Пустолайкина, А.А. Тур

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан
e-mail: masalimov-as@mail.ru

Методом динамической ЭПР-спектроскопии исследованы скорости быстрых реакций межмолекулярного протонного обмена в растворах различных органических кислот и оснований.

Стабильный семихинонный радикал 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксил (I), который легко генерируется в смеси вакуумированных растворов соответствующих пространственно-затрудненных ортохинона и пирокатехина, может быть использован в качестве кислого спинового зонда для ЭПР-спектроскопической оценки констант скоростей быстрых жидкофазных протолитических реакций различных кислот и оснований органической природы [1]. Механизмы указанных протолитических реакций протонных переноса и обмена можно отразить следующими общепринятыми схемами (1) и (2):



В схеме (2) звездочкой обозначен кислый протон с ориентацией ядерного спина, отличной от таковой в исходном спиновом зонде I. Если протонный перенос реализуется внутрикомплексно в межмолекулярных образованиях типа В, комплексах за счет водородной связи (КВС), линейного типа (ЛКВС), то быстрый межмолекулярный протонный обмен (МПО) происходит в интермедиатах типа В и В₁, т.е. в четырехцентровых КВС циклического типа (ЦКВС).

Достоинством техники спигового зондирования кинетики быстропротекающих протолитических реакций в растворах является тот факт, что в исследуемой кислотно-основной системе ЭПР-спектроскопически проявляется только парамагнитная Н-кислота I, в то время как остальные компоненты реакционной системы являются спектрально прозрачными. Это в свою очередь позволяет производить широкое варьирование не только природы реакционных партнеров, но и изучать влияние на кинетику быстрых реакций указанного типа различных физико-химических свойств жидкой фазы, в частности всевозможной сольватации, а также вязкости среды.

Спектры ЭПР семихинонного спигового зонда I представляют собой триплет дублетов с константами СТВ неспаренного электрона с двумя магнитноэквивалентными кольцевыми протонами равной $a_H = 3,92$ э и гидроксильным протоном $a_{OH} = 1,62$ э. Магнитная эквивалентность кольцевых протонов I обусловлена быстрой водородотропией ($\nu > 10^8 \text{с}^{-1}$) в семихинонном радикале. Отрыв кислого протона от I например третичными аминами или аррениусовский быстрый МПО оксифеноксила с различными Н-кислотами сопровождаются в динамическом спектре ЭПР спигового зонда характерными уширениями линий СТС, которые представлены на рисунках 1 и 2.

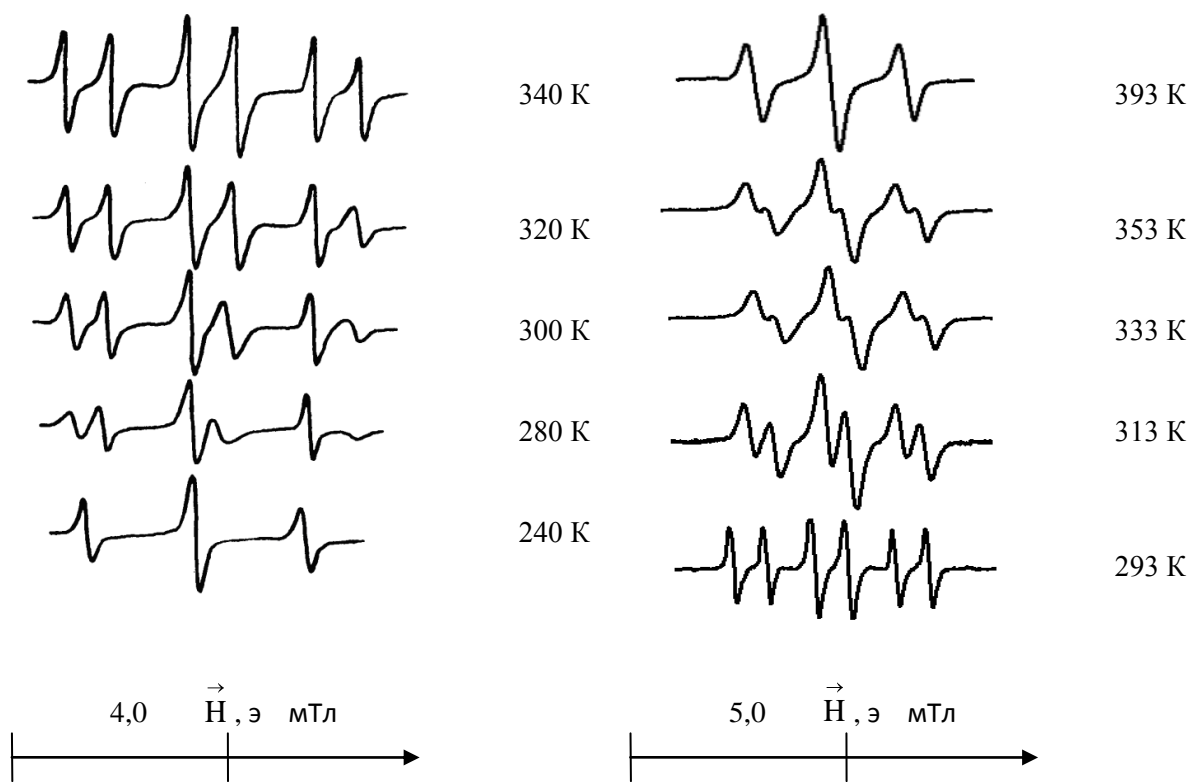


Рисунок 1 Спектры ЭПР толуольной смеси I с триэтиламином при различных температурах, К

Рисунок 2 Спектры ЭПР толуольной смеси I с диэтиламином при различных температурах, К

Теория модифицированных уравнений Блоха и методы компьютерных программных расчетов, позволяющих определить из приведенных спектров ЭПР кинетические параметры быстрых реакций протонного переноса и обмена спигового зонда I различными органическими основаниями и кислотами в растворах представлена в работах /1-2/.

Интерес к исследованиям влияния динамических свойств среды на кинетику быстрых протолитических реакций в жидкой фазе, в частности влияния вязкости среды на скорость кислотно-основных процессов, обусловлен также и тем, что многие исследованные нами органические вещества содержат длинные алифатические заместители, которые могут своеобразно сказываться на протонакцепторных или протодонорных свойствах молекул в растворе. Варьирование вязкости

среды осуществлялось изменением состава смеси толуол-вазелиновое масло. Последнее, как известно, представляет собой смесь линейных алканов с длиной углеводородной цепи $C_{10}-C_{16}$.

На рисунках 3 и 4 представлены графические зависимости кинетических параметров межмолекулярных реакций протонного переноса (МПП) и обмена, а также диффузионных процессов в различных смесях вазелинового масла с толуолом, полученные из динамических спектров ЭПР, аналогичных представленным на рисунках 1 и 2. Удельная скорость трансляционной диффузии (k_D) в исследуемых вязких смесях рассчитывалась по формуле Дебая:

$$k_D = 8RT/3000\eta, \quad (3)$$

где η – динамическая вязкость среды.

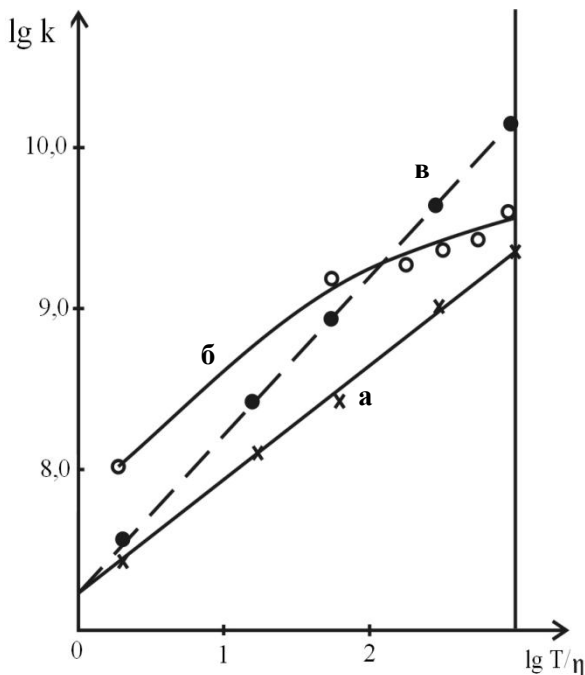


Рисунок 3 Зависимости от динамической вязкости среды удельных скоростей: а – протонного переноса; б – протонного обмена; в – трансляционной диффузии

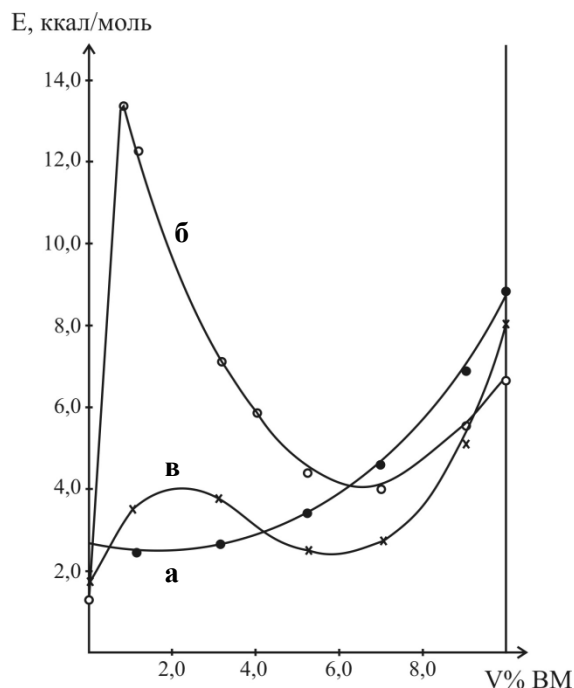


Рисунок 4 Зависимости от состава смеси вазелиновое масло – толуол активационных параметров: а – вязкости среды; б – протонного переноса; в – протонного обмена

Из графической зависимости на рисунке 3 видно, что скорость межмолекулярного обратимого протонного переноса от I к триэтиламину в вязкой среде смесей вазелинового масла с толуолом лимитируется трансляционной диффузией в них, тогда как скорость МПО между семихинонным спиновым зондом и диэтиламино не контролируется динамическими свойствами реакционной среды. Рисунок 4 иллюстрирует тот факт, что добавки жирных алканов вазелинового масла в толуол способствуют резкому увеличению энергии активации быстрой реакции протонного переноса от I к триэтиламину и весьма специфически сказываются на аналогичном параметре быстрого МПО между парамагнитной ОН-кислотой и диамагнитной NH-кислотой, какой является диэтиламин. Энергетические эффекты, представленные на рисунке 4, вполне объясняются тем, что молекулы жирных алканов вазелинового масла могут оказывать сольватирующее влияние как на исходные, так и на конечные продукты быстрой реакции МПП, в частности связывая их по этильным группам триэтиламина и третбутильным заместителям оксифеноксила. Влияние же на активационные параметры МПО между I и диэтиламино осуществляется в меньшей степени, так как эта синхронная реакция происходит внутрикомплексно, в бимолекулярных четырехцентровых КВС циклического строения, в то время как для протекания МПП между I и триэтиламино достаточно образования КВС - интермедиатов линейного строения (см. схемы 1 и 2).

В таблице 1 представлены кинетические параметры реакции межмолекулярного протонного обмена между семихинонным спиновым зондом I и некоторыми NH-кислотами, представленными первичными и вторичными аминами с алифатическими заместителями различной длины.

Приведенные в таблице 1 ЭПР-спектроскопически полученные кинетические данные показывают, что исследованные нами первичные и вторичные амины, обладая примерно одинаковой термодинамической основностью, т.е. величинами pK_a , имеют близкие значения констант скоростей МПО. Вместе с тем, на примере реакции I с диэтиламиноом можно заметить, что природа растворителя может оказывать существенное влияние на скорость течения протолитической реакции. Так в среде вазелинового масла активационный барьер реакции протонного обмена возрастает на порядок по сравнению с таковой в толуольных средах. Можно также отметить, что длина алифатической цепи указанных NH-кислот не оказывает существенного влияния на кинетические параметры быстрой реакции МПО (2) в толуольной среде.

Таблица 1

Кинетические параметры протонного обмена I с аминами.

Растворитель - толуол

№	Амин	$k_{обм}(293K)$, л/моль·с	$k_{обм}^o$, л/моль·с	E_a , кДж/моль	pK_a
1	Диэтиламин	$(3,1 \pm 0,7) \cdot 10^9$	$(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{10}$	$4,0 \pm 0,4$	11,09
2	Додециламин	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$3,1 \pm 0,2$	10,63
3	Тетрадециламин	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$	$6,7 \pm 0,8$	10,62
4	Диоктиламин	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{10}$	$3,7 \pm 0,5$	11,01
5	Динониламин	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$6,3 \pm 0,3$	-
6	Дидодециламин	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$3,0 \pm 0,5$	10,99
7	Диэтиламин*	$(1,3 \pm 0,9) \cdot 10^8$	$(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{14}$	$35,5 \pm 2,0$	11,09

* Растворитель – вазелиновое масло

Таблица 2

Кинетические параметры быстрого МПО I с жирными кислотами.

Растворитель – толуол

№	Кислота	$k_{обм}(293K)$, л/моль·с	$k_{обм}^o$, л/моль·с	E_a , кДж/моль	pK_a
1	Муравьиная	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(8,2 \pm 0,3) \cdot 10^8$	$7,1 \pm 0,3$	3,75
2	Уксусная	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^7$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^9$	$13,4 \pm 2,1$	3,75
3	Масляная	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^9$	$9,2 \pm 1,0$	4,82
4	Валерьяновая	$(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$14,2 \pm 1,5$	4,82
5	Капроновая	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^9$	$8,7 \pm 0,5$	4,88
6	Каприловая	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(8,4 \pm 0,4) \cdot 10^9$	$11,6 \pm 0,5$	4,89
7	Тридекановая	$(5,7 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$	$14,4 \pm 0,8$	-
8	Пальмитиновая	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^9$	$9,8 \pm 0,7$	-
9	Стеариновая	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$11,0 \pm 0,7$	-

В таблице 2 представлены аналогичные кинетические параметры быстрого МПО спинового зонда I, но уже с другими OH-кислотами в толуольной среде. Данные этой таблицы также подтверждают, что длина алифатической цепи жирных карбоновых кислот не оказывает существенного влияния на скорость быстрого МПО кислотно-основной реакции толуольной смеси двух OH-протонодоноров. На основании представленных в таблицах 1 и 2 кинетических данных можно предположить, что в толуольных растворах соответствующих смесей I с OH- и NH-кислотами отсутствуют процессы самоассоциации ЦКВС – центрального интермедиата реакции МПО, которые оказывали существенное влияние на его строение, приводящее к искажению его геометрии и замедлению протекания всего процесса согласованного внутрикомплексного быстрого протонного

обмена, как это имеет место в среде чистого вазелинового масла (см. табл.1). Следует также добавить, что быстрая реакция МПО представляет собой синхронизированную кислотно-основную реакцию, в которой два быстрых процесса протонного переноса идут согласованно в двух противоположных направлениях внутри вышеуказанного межмолекулярного интермедиата. Нужно отметить, что замена относительно индифферентного растворителя толуола на более агрессивные среды, склонные к сильной специфической сольватации, могут привести к разрушению ЦКВС и вызвать тем самым либо существенное замедление быстрой реакции МПО или к полному препятствованию ее протекания.

Литература

1. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Applications. J.Wiley, 2007

2. Методы исследования быстрых реакций. Под. ред. Г. Хеммиса. – М.: Мир. – 1977
ТҮТҚЫР ОРТАДАҒЫ ПРОТОН КӨШІРУ ЖӘНЕ АЙЫРБАСТАУДЫҢ ДИНАМИКАЛЫҚ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

А.С. Мәсалімов, С.Н. Никольский, И.А. Пустолайкина, А.А. Тур

Әртүрлі органикалық қышқылдар мен негіздер ерітінділеріндегі молекула аралық тез протон алмасу реакцияларының жылдамдығы динамикалық ЭПР-спектроскопия әдісімен зерттелінді.

DYNAMIC EPR-SPECTROSCOPY OF THE PROTON TRANSFER AND EXCHANGE IN VISCOUS MEDIUM

A.S. Masalimov, S.N. Nikolski, I.A. Pustolaikina, A.A. Tur

The rates of the fast intermolecular proton exchange reactions in solutions of several organic acids and bases were by dynamic EPR spectroscopy investigated.

УДК 547.314.332.315.2

СТЕРЕОКОНТРОЛИРУЕМОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ-ЦИКЛИЗАЦИЯ (+) – ХАНФИЛЛИНА

**Н. Мерхатулы, Л.Т. Балмагамбетова, С.Б. Абеуова, А.Т. Омарова,
Л.Н. Токтарова, С.М. Адекенов**

**Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
г. Караганда, Казахстан, e-mail: Merhatuly@ya.ru**

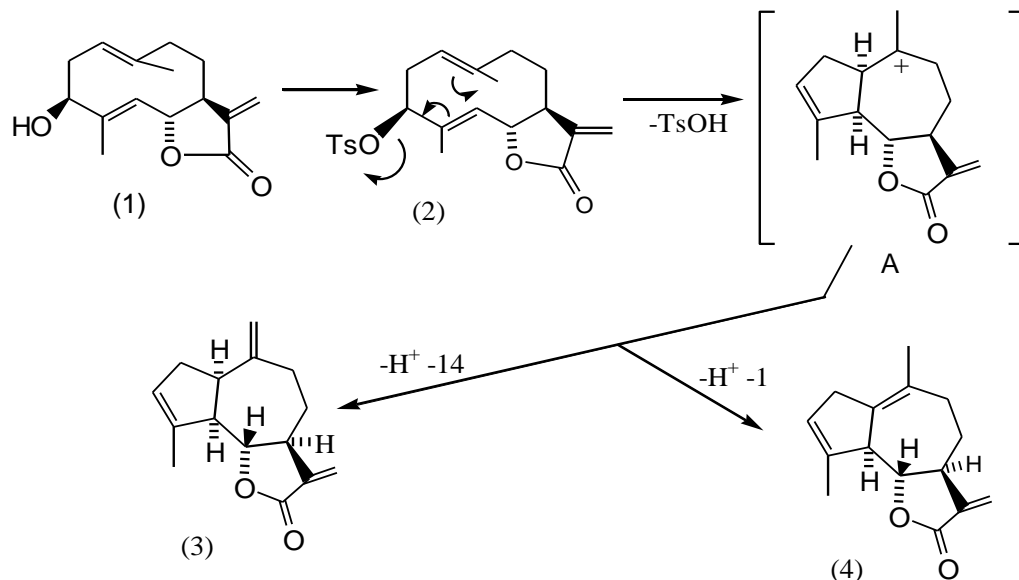
*Изучены реакции стереоконтролируемой 1,5-циклизации E,E-гермакранолида (+) –ханфиллина. В результате были синтезированы цис-гваянолиды. Рассмотрен механизм 1,5-карбоциклизации и предложена схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в *Achillea nobilis* L.*

Одним из направлений химии природных гермакрановых сесквитерпеноидов является исследование биомиметических трансформаций, основу которого согласно теории Ружичка /1,2/ составляет изучение внутримолекулярной карбоциклизации. В связи с этим, несомненный интерес представляет изучение реакции циклизации хирального E,E-гермакранолида (+) –ханфиллина (1) с широким кругом циклизующих реагентов.

Ранее нами было показано, что в условиях электрофильной циклизации ханфиллина (1) реакция протекает исключительно через $\Delta^{1,10}$ -двойную связь, с образованием только *транс*-эвдесманолоидов /3, 4/. Поэтому изучение циклизации путем активирования второй $\Delta^{4,5}$ -двойной связи молекулы ханфиллина (1) представляло для нас определенный научный интерес, прежде всего тем, что в этих условиях могли образовываться другие скелетные типы сесквитерпеноидов. Стало очевидным, что для этого необходимо в молекуле ханфиллина, а именно на углеродах C₃-C₄-C₅, индуцировать аллильный катион путем отщепления гидроксильной группы при C₃.

В связи с этим, нами были исследованы реакции ханфиллина (1) с дегидратирующими реагентами. В качестве дегидратирующих агентов были использованы селективные и широко применяемые в химии природных соединений - *n*-толуолсульфохлорид (TsCl) и метилсульфохлорид

(MsCl). Так, при взаимодействии ханфиллина с тозилхлоридом в пиридине при 80⁰С образуются хиральные *цис*-конденсированные 5(α),10(α)-гваянолиды - (3) и (4) с выходами 55 и 30%. При анализе сигнала β -ориентированного протона при C₆ в спектрах ЯМР-¹H гваянолидов, установлено, что он расщепляется в триплет за счет взаимодействия с двумя α -ориентированными виц-протонами при C₅ и C₇ с большой КССВ равной 10,5 Гц. Это подтверждает образование *цис*-конденсированных гваянолидов с *транс*-сочлененным γ -лактонным циклом. Кроме того, в спектрах ЯМР-¹H этих молекул отсутствуют сигналы ангулярных метильных групп при C₁₀, характерных для эвдесмановых структур.



Как видно из схемы реакции, в результате отщепления C₃-ОН группы от промежуточного сульфэфира (2), по-видимому, инициируется (вполне вероятно, что может образоваться и резонансно-стабилизированный аллильный катион) стереоконтролируемая электрофильная перегруппировка, которая приводит к 1,5-циклизации по правилу Марковникова и образованию наиболее устойчивого гваянового карбокатиона (А). Дальнейшая его стабилизация путем региоселективного депротонирования (в основном по правилу Гофмана) приводит к конечным гваянолидам (3) и (4). Аналогичный результат был получен при взаимодействии (1) с мезилхлоридом в пиридине при кипячении, который также приводит к стереоконтролируемому образованию изомерных *цис*-гваянолидов (3) и (4) с выходами 54 и 31%.

Именно этот результат, т.е. стереоконтролируемый синтез *цис*-гваянолидов (3) и (4) позволил нам разработать схему биогенетической взаимосвязи гваяновых сесквитерпеновых γ -лактонов в тысячелистнике благородном (*Achillea nobilis* L.) (рисунок 1). Как видно из рисунка 1, в основу схемы, в качестве ключевой стадии положена реакция 1,5-карбоциклизации ханфиллина (1), приводящая через бициклический катион (А) к гваянолидам (3) и (4). В дальнейшем последовательные регио- и стереоселективные реакции эпексидирования, изомеризации и гидролиза приводят к гваянолидам: эстафиатину (5), анолиду (6), анобину (7), канину (8) и хризартемину А (9). Реакция эпексидирования является важной стадией для введения атома кислорода в структуру молекул. Предложенный путь биогенетической взаимосвязи подтверждается тем фактом, что гваянолиды (5), (6), (7), (8) и (9) были выделены из надземной части тысячелистника благородного /5/. Кроме того, становится очевидным и тот факт, что ханфиллин в растительном организме является биогенетическим предшественником этих гваянолидов, поскольку он также выделен из тысячелистника благородного методом водной экстракции /5/.

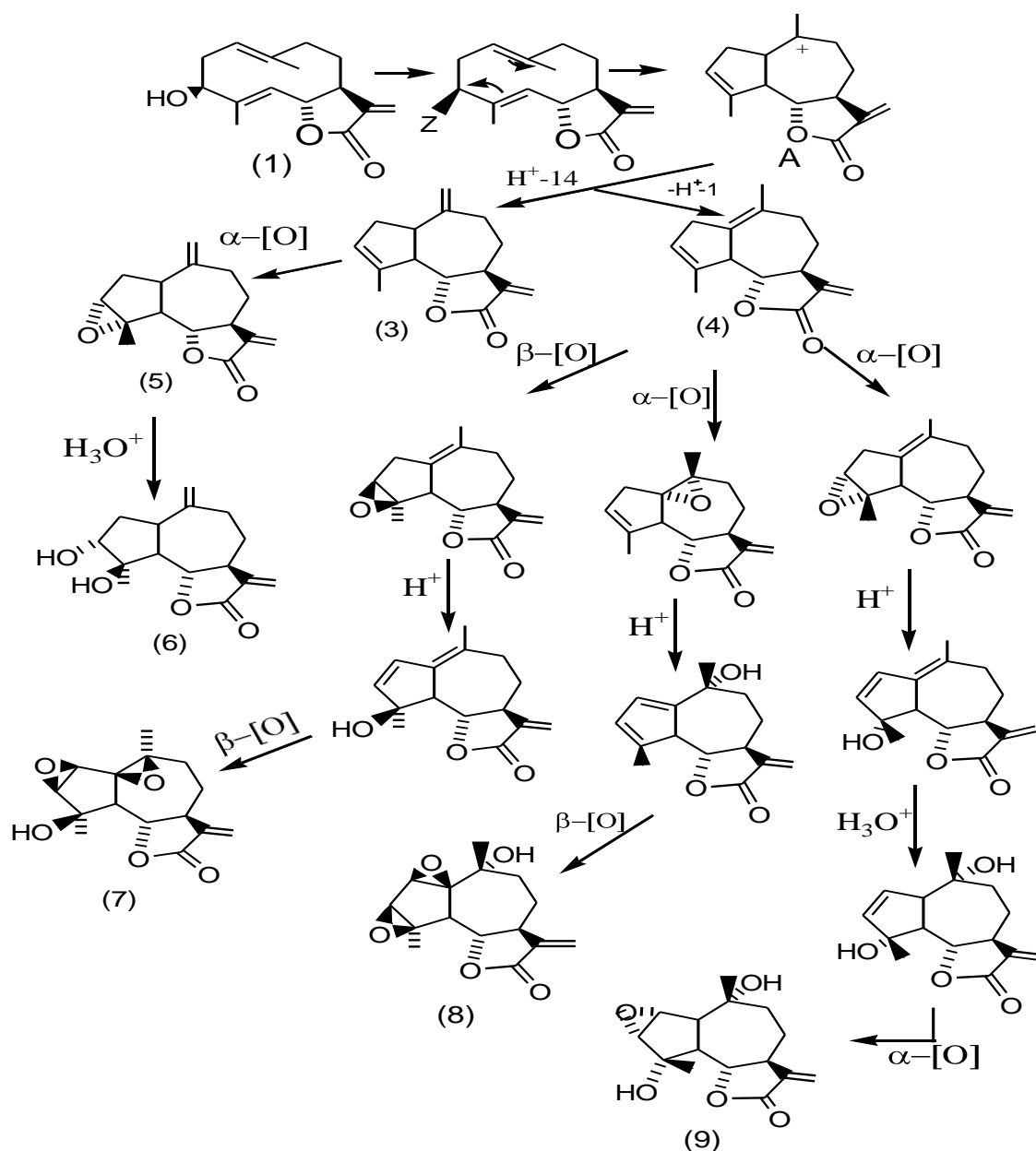


Рисунок 1 – Схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в *Achillea nobilis* L.

Таким образом, нами осуществлены стереоконтролируемые одностадийные синтезы *цис*-гваянолидов, на основе гермакранолида ханфиллина. Ключевой стадией синтеза является реакция «элиминирование-циклизация». Кроме того, нами разработана схема биогенетической взаимосвязи гваянолидов в тысячелистнике благородном, которая позволяет глубже понять весьма сложные процессы биосинтеза сесквитерпеновых лактонов в растительном организме.

Литература

1. Ружичка Л. Перспективы развития органической химии. Москва: Мир. 1959. 222 с.
2. Doskotch R.W., Fairchild E.H., Huang C.T., Wilton J.H., Beno M., Chistorph G.G. // J.Org.Chem. 1980. V.45. P.1441-1454.
3. Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Балмагамбетова Л.Т., Адекенов С.М. Трансаннулярная карбоциклизация ханфиллина N-бромсукцинимидом // Журнал общей химии РАН.- 2006.- Т.76 (138).- Вып.8. - С.1403-1404.
4. Мерхатулы Н. Реакции внутримолекулярной карбоциклизации ханфиллина // Вестник Карагандинского университета. Серия химия.- 2008.- №2 (50).-С. 46-51.
5. Адекенов С.М., Мухаметжанов М.Н., Кагарлицкий А.Д., Турмухамбетов А.Ж. Химическое исследование *Achillea nobilis* // Химия природ. соед. - 1984. - № 5. - С. 603-607.

(+) – ХАНФИЛЛИННІҢ СТЕРЕОБАҚЫЛАНҒАН ЭЛИМИНДЕНУ-ЦИКЛИЗАЦИЯСЫ

Н. Мерхатулы, Л.Т. Балмағамбетова, С.Б. Әбеуова, А.Т. Омарова, Л.Н. Токтарова, С.М. Әдікенов

E, E-Гермакранолид (+)-ханфиллиннің стереобақыланған 1,5-циклдену реакциясы зерттелінді. Нәтижесінде цис-гваянолидтер синтезделінді. 1,5-Карбоциклденудің механизмі қарастырылды және Achillea nobilis L. өсімдігінде гваянолидтердің биогенетикалық арабайланысының схемасы ұсынылды.

STEREOCONTROLLED ELIMINACION-CYCLIZATION OF (+)-HANPHYLLINE

N. Merhatuly, L.T. Balmagambetova, S. B. Abeuova, A.T. Omarova, L.N. Toktarova, S.M. Adekenov

The reactions of stereocontrolled 1,5-cyclization of E, E-hermacrane hanphylline are studied. Cis-guaianolides is as a result synthesized. The mechanism of 1,5- carbocyclization is considered and the chart of biogenetic intercommunication of guaianolides is offered in Achillea nobilis L.

УДК 544.7+549.25

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})

Ш.А. Муздыбаева, Е.В. Теут

**Восточно-Казахстанский государственный технический университет им Д. Серикбаева
г. Усть-Каменогорск, РК, E-mail: ShMusdybaeva@ektu.kz**

Углубленное изучение природных сорбентов, обусловленной достаточно высокой сорбционной емкостью, селективностью, обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов тяжелых металлов является актуальной задачей современной химической науки. Считаем, что применение научно - обоснованных сочетаний различных способов, основанных на успехах современной химической науки, в очистке шахтной воды горнорудной промышленности, позволяет раскрыть новые перспективные возможности в этой области.

Восточному региону Казахстана принадлежат богатые сырьевые рудные запасы, которые используются в производстве промышленных предприятий. Согласно оценкам инвестиционного климата ООН по промышленному развитию, добыча и переработка минерального сырья являются постоянно действующим фактором на экологию области, так как, уровень антропогенного воздействия промышленных предприятий на окружающую среду значительно превышает предельно-допустимые концентрации (ПДК) нормированных рыбо-хозяйственных целей.

Разработка новых химических методов предназначенных для высокоэффективной очистки промышленных вод от ионов тяжелых металлов (ТМ) до уровня ПДК является актуальной задачей химической науки и охраны окружающей среды. В этой связи использования природных сорбентов (немаловажным фактором является их сравнительно низкая стоимость и доступность (иногда как местный материал)), обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов ТМ является актуальной задачей.

Используемые в физико-химических методах различные реагенты/очистители, обладающие определенной эффективности, не всегда обеспечивают полноту очистки в производственных стоках. Традиционный метод очистки основан на осаждении (ТМ) и взвешенных частиц гидрооксидом железа, образующегося в момент нейтрализации (известкования) сточных вод или хлорной известью (активным хлором) не является универсальным и не во всех случаях обеспечивает достижения ПДК по содержанию вредных примесей, особенно для водоёмов.

Минерал монтмориллонит всегда привлекал внимание необычной по своему строению кристаллической структурой и возможностью изменять первоначальное состояние в различных средах. Способность этого минерала изменять толщину зазоров от долей, до десятков нанометров, когда «она становится жидкой» и процессы обмена с внешним раствором протекают с большой скоростью, является не редкой, если не уникальной в неорганическом мире. Поверхность частиц глинистого минерала могла служить тем естественным катализатором, на котором происходило

образование полипептидов (белков) из отдельных аминокислот, по-видимому, присутствовавших в воде в условиях древней Земли.

В данной работе представлены результаты исследования шахтной воды (ШВ) Белоусовского полиметаллического месторождения Восточно-Казахстанской области (ВКО). В качестве сорбента для комплексной очистки ШВ был испытан природный щелочной бентонит 14- горизонта Таганского месторождения ВКО. Химический состав ШВ и Таганского бентонита 14-горизонта, содержание обменных катионов бентонита представлены в таблицах 1 -3.

Таблица 1 Состав шахтной воды Белоусовского полиметаллического месторождения

Компоненты	В сухом остатке шахтной воды, мг/дм ³	В неочищенной шахтной воде, мг/ дм ³
Cu ²⁺	8,2	0,21
Pb ²⁺	4,8	0,11
Cd ²⁺	0,14	0,17
Zn ²⁺	67,1	12,3
Взвешенные вещества	260	50
pH среды		7,17-7,55

Таблица 2 Средний химический состав Таганского бентонита 14-горизонта, % /2/

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O
55,48	0,3	19,38	4,4	1,98	2,18	0,14	0,51	0,18	8,49

Таблица 3 Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита /3/

Бентонит	Содержание обменных катионов, мг-экв/100 г					S _{бэт} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	обменная кислотность				общая сумма
				H ⁺	Al ³⁺			
естественный	25,9	42,9	27,8	-	-	96,6	90	0,09
активированный 10 % H ₂ SO ₄	0,50	2,18	7,21	0,67	53,82	64,38	200	0,36

Из таблицы 3 видно, что резко изменяется химическая природа бентонита активированная 10 % H₂SO₄. Поверхность приобретает кислотность, обусловленную обменными кислотными центрами ионов водорода, при этом высвобождается некоторое количество силикагеля, что приводит к увеличению поверхности активированных образцов в 2-4 раза по сравнению с поверхностью неактивированного образца. Кислотная активация не изменяет преобладающих размеров пор исходных бентонитов, однако, приводит к проявлению крупных переходных пор и увеличению пористости образца. Все эти факторы приводят к возрастанию сорбционной способности образца /1-3/.

Результаты очистки ШВ от ионов ТМ (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) бентонитовой глиной естественной и активированной формах представленные в табл. 4 показывают, что степени извлечения естественным бентонитом составляют 33,3 %, 18,2 %, 17,6 %, 29,2 % соответственно, что не обеспечивают для них ПДК нормируемых в воде для рыбохозяйственных целей.

Термическая обработка бентонита при температурах до 200⁰ С улучшает катионообменную способность монтмориллонита. Степень извлечения, при использовании термически активированным бентонитом составляет для ионов ТМ Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ 67,0 %, 73,0 %, 47,0 %, 67,2 % соответственно (табл.4). Если учесть, что основным порообразующим минералом в бентоните, является Na-монтмориллонит, структура которого слагается двумя листами кремнекислородных тетраэдров, разделенными в центре октаэдрическим алюмосиликатным листом, представляющая собой тонкодисперсная, высокоэластичная горная порода существенно смектитового состава и

решетка монтмориллонита всегда неуравновешенна и имеет отрицательный заряд, то он компенсируется катионами металлов, расположенных в межпакетном пространстве /2-3/ то можно смело предположить, что при соприкосновении бентонита с ШВ происходит обмен ионов.

Таблица 4. Степень извлечения ионов тяжелых металлов в присутствии бентонита в естественной и активированных формах в шахтной воде

Ионы металлов	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³					Степень извлечения, А%		
	В неочищенной воде	В очищенной шахтной воде в присутствии бентонита				Естественный	Термоактивированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)
		Естественный	Термо активированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)	ПДК			
Cu ²⁺	0,21	0,14	0,07	0,001	0,001	33,3	65,6	99,6
Pb ²⁺	0,11	0,09	0,03	0,01	0,10	18,2	74,9	94,7
Cd ²⁺	0,17	0,14	0,09	0,006	0,005	17,6	48,7	98,9
Zn ²⁺	12,3	8,70	4,03	0,01	0,01	29,2	67,1	99,5

При нагревании монтмориллонита обменные катионы обезвоживаются и начинают мигрировать, проникать в октаэдры кристаллической решетки минерала, ослабляя связи Al - O, постепенно, при дальнейшем повышении температуры, освобождая и вытесняя Al из октаэдрического окружения. Освободившийся Al³⁺, являясь очень активным, изоморфно замещает Si⁴⁺ из октаэдрического окружения в тетраэдрическое, что сопровождается выделением тепла, т.е. экзоэффектом, так как межатомное расстояние Al - O, в октаэдрах было равно 1,8-2,0 Å, а в тетраэдрической координации оно уменьшилось и стало равным 1,6-1,8 Å. В этом экзотермическом процессе роль обменных катионов заключается в том, чтобы вытеснить изоморфно Al³⁺ из октаэдрической конфигурации и компенсировать отрицательный заряд, возникающий при изоморфном замещении в тетраэдрах Si⁴⁺ на Al³⁺ /1-3/.

Из табл. 4 также видно, что применение кислотноактивированного бентонита в очистке ШВ обеспечивает практически полное извлечение ионов ТМ Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺. При такой активации бентонита ионы водорода вытесняют обменные катионы Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ с обменных позиций, но и проникают в глубь структуры монтмориллонита, атакуют связь Me-O во фрагменте Me-O-Si /3-4/.

Следует отметить, что приведенные результаты получены при оптимальных условиях (рН среды, время перемещения, масса навески сорбента), которые были установлены в ход активного эксперимента.

Сорбционную способность применяемых сорбентов во многих случаях можно оценить по величине константы ионного обмена (табл. 5). Расчет константы ионного обмена проведен на основе уравнения Никольского. Их значение позволяет рассчитать концентрацию того или иного иона металла в растворе, находящегося в контакте с сорбентом или концентрации металлов в системе способных связывать ионы металлов, а также подобрать условия для наиболее полной адсорбции применяемого сорбента.

Таким образом, из экспериментального исследования можно сделать вывод, о том, что наилучшим сорбентом для извлечения ионов ТМ из шахтной воды, является бентонит 14-горизонта Таганского месторождения ВКО после 4-х часовой активации 20 % серной кислотой, предварительно

прошедший термообработку при 110 °С, очистку следует проводить при оптимальном режиме: рН среды 8,0-8,5, время перемешивания 15 минут, масса навески 0,3 г/50 см³ шахтной воды.

Таблица 5 Изменение константы ионного обмена в присутствии бентонита естественной и активированной формах

Бентонит	Константа ионного обмена			
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
естественной форме	0,50	0,22	0,21	0,41
термический активированный	2,01	2,67	0,89	2,05
сернокислотной активации 2 часа	15,2	9,11	20,3	151
сернокислотной активации 4 часа	104	10,1	27,3	1229
сернокислотной активации 6 часов	108	33,2	84,2	1365
солянокислотной активации 2 часа	25,5	9,4	20,3	383

Литература

1. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. - Алма-Ата, 1986. – 168 с.
2. Овчаренко Ф.Д., Гудович Н.В. Гидрофобизированный Крымский бентонит // Сб. науч. трудов. – Киев, 1959. - С. 23-29.
3. Карбцова А.А., Маркова О.В. Варьирование селективности ионного обмена путем модификаций активных центров сорбента // Тезисы докладов Всеросс. симп. по химии поверхности, адсорб. и хроматогр. посвящ. к 90 летию со дня рожд. А.В. Киселева. – М., 1999. - С. 189.
4. Муздыбаева Ш.А., Камысбаев Д. Х., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б. Очистка шахтных вод от ионов тяжелых металлов бентонитовыми глинами // Известия МОН РК, НАН РК. Серия химическая. – 2001. - № 5. - С. 45-52.

ПОЛИМЕТАЛЛ КЕН-ОРНЫНДАҒЫ ШАХТА СУЛАРЫН АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) КОЛЛОИДДЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН ТАЗАРТУ

Ш.А. Муздыбаева, Е.В. Теут

Бүгінгі таңда табиғи сорбенттерді, олардың жоғары сорбциялық сымдылығын, селективтілігін, катионалмастырғыш қасиеттеріне ие болуы мен іс жүзінде ауыр металдар иондарынан толық тазарту мүмкіншілігін тереңдетіп оқып білу химия ғылымдарының ең бір өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Қазіргі заманда химия ғылымдарының жетістіктері негізінде, тау-кен өндірісіндегі шахта суларын әр-түрлі ғылыми-негізді дәлелді әдістерді үйлестіру арқылы тазарту, болашақта осы саладағы жаңа мүмкіндіктерді ашады деп ойлаймыз.

COLLOID-CHEMICAL PURIFICATION OF MINE WATER OF POLYMETALLIC ION FIELD FROM IONS OF HEAVY METALS (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺)

Sh.A. Muzdybaeva, E.V. Teut

Use of natural sorbents due to relatively high sorption capacity, selectivity, having cation-exchange properties and possibility of almost complete removal of heavy metal ions is an important task of modern chemistry. We believe that the use of science-based combination of different methods based on the successes of modern chemical science in purification of mine water of metal mining industry can open up new promising possibilities in this area.

УДК 547.818.447.2+541.63

СТЕРЕОХИМИЯ АМИНОДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ГЛИКОЛЕЙ
ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНОвого РЯДА

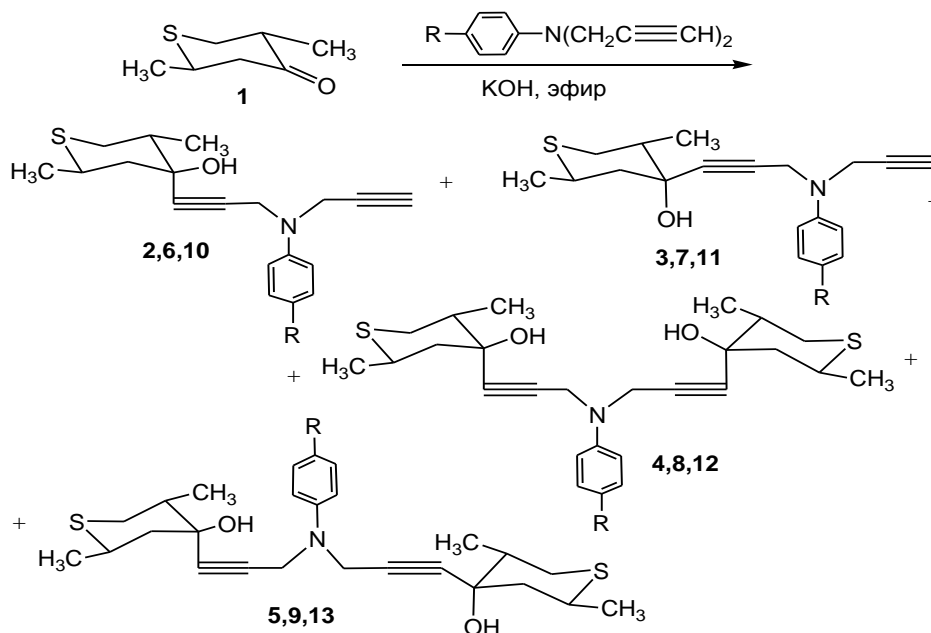
М.С. Муканова, К.Б. Ержанов

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан,
chem_mukan@mail.ru

Синтезированы новые аминокдиациетиленовые спирты и гликоли на основе 2,5-диметилтетрагидротииопиран-4-она. Пространственное строение индивидуальных стереоизомеров спиртов и гликолей установлено методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Изучена стереохимия синтезированных аминокдиациетиленовых спиртов и гликолей.

Биологически активные вещества, синтезированные на основе диациетиленовых соединений, имеют практическое значение в промышленности и сельском хозяйстве. Диациетиленовые соединения обладают широким спектром биологического действия. Так, диациетиленовые и полиациетиленовые спирты и гликоли, содержащие циклические и гетероциклические заместители обладают гербицидной, пестицидной, инсектицидной, ростстимулирующей, холинолитической и противоопухолевой активностью. Ранее нами были синтезированы диациетиленовые спирты и гликоли тетрагидротииопиранового ряда, которые проявили значительную антибактериальную активность [1,2]. В связи с этим продолжены исследования по расширению ряда аминокдиациетиленовых спиртов и гликолей на основе тетрагидротииопирана. Изучена реакция нуклеофильного присоединения различных арилдипропаргиламинов по карбонильной группе транс-изомера 2,5-диметилтетрагидротииопиран-4-она.

Реакцию конденсации N,N-дипропинил-п-хлоранилина, N,N-дипропинил-п-метоксианилина и N,N-дипропинил-п-метиланилина с индивидуальным транс-изомером кетона 2,5-диметилтетрагидротииопиран-4-она (1) проводили при комнатной температуре в присутствии трехкратного избытка технического KOH в среде абсолютного диэтилового эфира. Анализ продуктов реакций методом тонкослойной хроматографии на пластинках силуфол показывает на образование сложной смеси эпимеров третичных аминокдиациетиленовых спиртов и гликолей. В результате реакций получены смеси изомеров аминокдиациетиленовых спиртов и гликолей с выходами 80-86%. Разделение синтезированных соединений проводили методом колоночной хроматографии на силпирле, элюент – этилацетат-гексан (1:4).

R = Cl (2-5); R = OCH₃ (6-9); R = CH₃ (10-13)

В результате разделения в индивидуальном виде выделены стереоизомеры спиртов 4-гидрокси-2,5-диметил-4-(N,N-дипропилп-хлоранилин)тетрагидротиопираны (2,3), 4-гидрокси-2,5-диметил-4-(N,N-дипропилп-метоксианилин)тетрагидротиопираны (6,7), 4-гидрокси-2,5-диметил-4-(N,N-дипропилп-метиланилин)тетрагидротиопираны (10,11) и гликолей N,N-ди-(4-гидрокси-2,5-диметил-4-(пропилп-1)тетрагидротиопиран)-п-хлоранилины (4,5), N,N-ди-(4-гидрокси-2,5-диметил-4-(пропилп-1)тетрагидротиопиран)-п-метоксианилины (8,9), N,N-ди-(4-гидрокси-2,5-диметил-4-(пропилп-1)тетрагидротиопиран)-п-метиланилины (12,13).

Состав и индивидуальность полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ТСХ и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах спиртов (2,3,6,7,10,11) и гликолей (4,5,8,9,12,13) в области 3409-3608 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения валентных колебаний ОН группы. В спектрах изомеров аминокетиленовых спиртов в области 3295-3300 см⁻¹ проявляется полоса поглощения, характерная валентным колебаниям ацетиленового водорода ≡СН.

Пространственное строение аминокетиленовых спиртов и гликолей установлено на основании данных спектров ЯМР ¹Н и ¹³С.

Интерпретацию спектров ПМР, отнесение сигналов циклических протонов и их ориентацию осуществляли на основании характера сигналов и анализа значений КССВ ЯМР. В спектрах ПМР эпимеров спиртов (2,3,6,7,10,11) сигналы протонов метильных групп в виде дублетов с интенсивностью в три протона проявляются в сильном поле δ 1.12-1.16 м.д. (2СН₃) и δ 1.01 - 1.06 м.д. (5СН₃). Сигнал протона, расщепленный на мультиплет в области слабого поля δ 2.98 - 3.14 м.д.

отнесен к протону Н_а², а мультиплетный сигнал в сильном поле δ 1.74 - 1.84 м.д. к протону Н_а⁵ цикла. Значения вицинальных констант ³J Н_а² Н_а³ 11.6-11.9 Гц, ³J Н_а⁵ Н_а⁶ 11.6-11.9 Гц и ³J Н_а² Н_е³

2.1-2.8 Гц, ³J Н_а⁵ Н_е⁶ 3.5-3.9 Гц протонов Н_а² и Н_а⁵, характерные для аксиально-аксиального и аксиально-экваториального взаимодействия свидетельствуют об аксиальной ориентации этих протонов и, следовательно, об экваториальной ориентации 2СН₃ и 5СН₃ групп в этих изомерах спиртов. Триплетный сигнал в области сильного поля δ 1.57 - 1.59 м.д. в спектре экваториальных эпимеров спиртов и сигнал, смещенный в слабое поле δ 1.73-1.75 м.д. в спектре аксиальных эпимеров с константами ³J Н_а² Н_а³ 11.6-11.9 Гц и ²J Н_а³ Н_е³ 12.1 - 13.9 Гц отнесены к протону Н_а³.

Сигнал в виде уширенного дублета дублетов в слабом поле (δ 2.55 - 2.79 м.д.) с константами ³J Н_а⁵

Н_а⁶ 11.6 - 11.9 Гц, ²J Н_а⁶ Н_е⁶ 12.6 - 14.1 Гц отнесен к протону Н_а⁶. Сигналы протонов Н_е³ и Н_е⁶, проявляемые в виде узкого дублета дублетов имеют значения δ 2.14 - 2.24 м.д. и δ 2.19 - 2.32 м.д.,

соответственно, с вицинальными константами ³J Н_а² Н_е³ 2.1 - 2.8 Гц и ³J Н_а⁵ Н_е⁶ 3.5 - 3.9 Гц,

характерными для аксиально-экваториального спин-спинового взаимодействия. Химические сдвиги протонов метиленовых групп проявляются в виде синглета интенсивностью в два протона в области δ 4.03-4.15 м.д и дублета в области δ 3.99-4.09 м.д с КССВ 2.5 и 3.6 Гц. Химические сдвиги протонов фенильной группы в виде двух дублетов интенсивностью по два протона расположены в области слабого поля δ 6.83-7.24 м.д. Сигнал ацетиленового протона при тройной связи проявляется в характеристичной области спектра δ 2.21 - 2.25 м.д. В спектрах эпимеров (3,7,11) химический сдвиг протона ОН группы составляет δ 1.72, 1.74, 1.78 м.д., характерный для аксиально ориентированной ОН группы. В эпимерах (2,6,10) протон ОН группы резонирует в более слабой области δ 2.35, 2.38, 2.20 м.д., что свидетельствует о ее экваториальном расположении.

В спектрах ПМР диацетиленовых гликолей (4,5,8,9,12,13) химические сдвиги протонов метильных групп при атомах С² и С⁵, протонов цикла, метиленовых групп и фенила расположены в аналогичных с эпимерами диацетиленовых спиртов (2,3,6,7,10,11) областях спектра. Следует отметить особенности спектров ПМР гликолей (4,8,12), позволяющие получить информацию о пространственной ориентации заместителей при атомах С⁴ обоих гетероциклов. Так, в спектрах гликолей (4,8,12) химические сдвиги протонов двух гетероциклов и их метильных групп при атомах С² и С⁵ проявляются в виде сигналов с одинаковым расщеплением и с интенсивностями в два протона для циклических протонов и в шесть протонов для метильных групп. Характер спектров гликолей (4,8,12) аналогичен спектрам экваториальных спиртов (2,6,10) с незначительным различием в значениях химических сдвигов и с интегральной интенсивностью сигналов в два раза выше. В

спектрах гликолей (5,9,13) проявляются два набора сигналов, представляющих совокупность химических сдвигов протонов, аналогичных химическим сдвигам протонов экваториального и аксиального изомеров аминодиацетиленовых спиртов. Анализ значений химических сдвигов и КССВ ЯНН в спектрах гликолей (5,9,13) показывает, что их величины равны значениям соответствующих химических сдвигов и КССВ протонов экваториального и аксиального спиртов.

На основании представленных фактов, следует констатировать, что в молекуле эпимеров гликолей (4,8,12) два гетероцикла с метильными группами и экзоциклические заместители при атомах C^4 имеют одинаковое пространственное строение. Так, гидроксильные группы ориентированы экваториально, а аминодиэтинилсодержащий заместитель, связывающий два цикла тетрагидротиопиранола, ориентирован аксиально.

В эпимерах (5,9,13) заместители при атомах C^4 в двух гетероциклах имеют различную ориентацию. Гидроксильная группа при атоме C^4 одного цикла ориентирована экваториально, тогда как во втором цикле ОН группа расположена аксиально. В свою очередь, аминодиэтинилсодержащий заместитель связан с одним гетероциклом экваториальной, с другим – аксиальной связями.

Анализ данных спектров ЯМР ^{13}C синтезированных аминодиацетиленовых спиртов и гликолей подтверждает предположения об их пространственном строении.

Таким образом изучена стереохимия индивидуальных стереоизомеров аминодиацетиленовых спиртов и гликолей тетрагидротиопиранового ряда и определены их соотношения в реакционной смеси. Установлено, что спирты и гликоли с экваториальной ориентацией гидроксильных групп образуются в преобладающем количестве, что указывает на стереохимический результат реакции конденсации арилдипропаргиламинов с 2,5-диметилтетрагидротиопиран-4-оном.

Литература

1. Муканова М.С., Логунов А.П., Ержанов К.Б., Треножникова Л.П., Хасенова А.Х. Синтез и антибактериальная активность аминодиацетиленовых спиртов и гликолей тетрагидротиопиранового ряда // Химический журнал Казахстана. 2007, (16). Спец. Выпуск. С. 42-44.

2. Заключение о выдаче патента по заявке от 03.01.2007г. № 2006/0501.1 Приоритет 21.04.06. 1,4-ди/3'-2'',5''-диметилтетрагидротиопиран-4''-гидрокси)-2'-пропинил-1'-окси/бензол,обладающий антибактериальной активностью // Муканова М.С., Логунов А.П., Ержанов К.Б., Треножникова Л.П., Хасенова А.Х.

ТЕТРАГИДРОТИОПИРАН ҚАТАРЫҢДАҒЫ АМИНОДИАЦЕТИЛЕНДІ СПИРТТЕР ЖӘНЕ ГЛИКОЛДЕРДІҢ СТЕРЕОХИМИЯСЫ

М.С. Мұқанова, Қ.Б. Ержанов

2,5-диметилтетрагидротиопиран-4-он негізінде жаңа аминодиацетиленді спирттер және гликолдер синтезделген. Спирттердің және гликолдердің стереоизомерлерінің кеңістіктегі құрылысы ЯМР 1H және ^{13}C спектроскопия әдісімен дәлелденген. Синтезделген аминодиацетиленді спирттер және гликолдердің стереохимиясы зерттелген.

STEREOCHEMISTRY OF THE AMINODIACETYLENIC ALCOHOLS AND GLYCOLS OF TETRAHYDROTHIOPYRAN ROW

M.S. Mukanova, K.B. Yerzhanov

The novel aminodiacetylenic alcohols and glycols on the basis of 2,5-dimethyltetrahydrothiopyran-4-one have been synthesized. The spatial structure of the individual stereoisomers of alcohols and glycols has been established by the method of NMR 1H and ^{13}C spectroscopy. The stereochemistry of the synthesized aminodiacetylenic alcohols and glycols has been studied.

УДК 541.64

ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ НОВЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ И СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ

Г.А. Мун, Г.Ж. Елигбаева, А.А. Шайхутдинова, Г.С. Ирмухаметова, Ж.К. Жатканбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Алматы, Казахстан, e-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz

Реализован новый подход в синтезе термочувствительных полимеров, основанный на радикальной сополимеризации мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе структуры. Получен широкий спектр новых термочувствительных сополимеров, которые, что при определенном соотношении гидрофильных и гидрофобных звеньев в макроцепи, проявляют свойства, типичные для термочувствительных полимеров. Водные растворы сополимеров характеризуются нижней критической температурой растворения, а полимерные сетки на их основе проявляют способность к термоиндуцируемому коллапсу. значением которой удастся регулировать в широких пределах варьированием состава сополимера. Установлены основные закономерности физико-химического поведения полученных сополимеров.

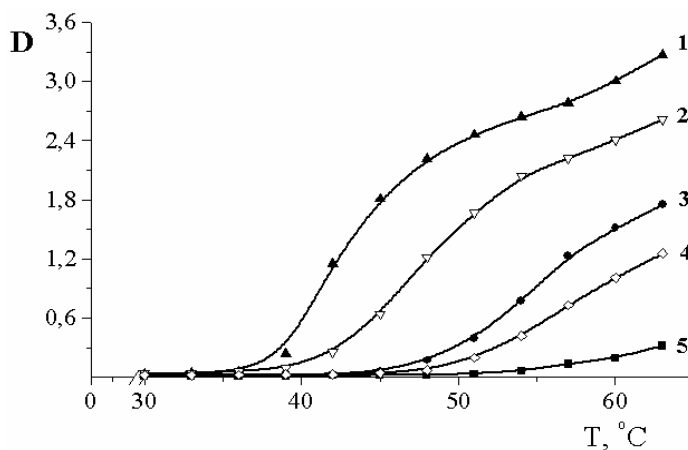
Интенсивное развитие различных областей науки, техники, технологии и медицины на современном уровне выдвигают новые повышенные требования к ассортименту и качеству полимерных материалов. В связи с этим с особой актуальностью возникает проблема получения на базе промышленно доступного сырья различного типа полимеров и композиционных материалов с комплексом физико-химических свойств, отвечающих требованиям специфических условий эксплуатации. В этом аспекте значительный интерес в практическом отношении представляют термочувствительные полимеры линейной и сетчатой структуры, проявляющие способность к фазовым переходам под действием температуры /1, 2/. Для реализации термочувствительных свойств полимеры должны обладать выраженной дифильностью макромолекул, достигаемой за счет определенного сочетания гидрофильных и гидрофобных фрагментов в макроцепи. По мнению специалистов на основе такого рода стимул-чувствительных полимеров, благодаря комплексу их ценных физико-химических свойств, могут быть созданы уникальные многофункциональные материалы, перспективные для применения в различных областях медицины, биотехнологии, электроники и пр. /1-4/. Наиболее перспективные термочувствительные полимеры, как правило, имеют нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) в воде. Однако круг доступных полимеров такого типа весьма ограничен, основная часть публикаций посвящена поли-N-изопропилакриламиду (ПНИПААМ), меньше исследованы полимеры поли-N-винилкапролактама (ПНВК) и поли-винилметилового эфира (ПВМЭ). В связи с этим проблема создания новых термочувствительных полимеров на основе доступных мономеров является актуальной в научном и практическом отношении. Необходимо отметить, что ПНИПААМ, ПНВК и ПВМЭ получают гомополимеризацией водорастворимых мономеров, сочетающих одновременно в своей структуре гидрофильные и гидрофобные фрагменты.

Нами был разработан другой подход при создании термочувствительных полимеров, а именно, радикальная сополимеризация мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры, что позволяет регулировать температуру фазовых переходов в системе полимер-вода в широких пределах. Существенно, что для получения таких сополимеров в качестве исходных могут быть использованы мономеры, гомополимеры которых в водных растворах не обладают НКТР. Данный подход оказался весьма плодотворным и успешно реализован при создании широкого круга новых термочувствительных полимеров линейной и сетчатой структуры /5-11/. В качестве гидрофильных сомономеров использованы виниловые эфиры этилен- (ВЭЭГ) и диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), N-винилпирролидон (ВП), акриламид (АА), виниловый эфир моноэтаноламина (ВЭМЭА), в качестве гидрофобных сомономеров – винилбутиловый (ВБЭ), винил-изо-бутиловый (ВИБЭ), винилэтиловый (ВЭЭ), винилпропиловый эфиры (ВПЭ), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), метилакрилат (МА), бутилакрилат (БА), бутилметарилат (БМА).

Для водных растворов полученных новых сополимеров (СПЛ) были исследованы термоиндуцируемые фазовые переходы. На рисунке 1 в качестве примера, в представлены кривые температурной зависимости оптической плотности водных растворов СПЛ ГЭА-ВБЭ различной

концентрации. Видно, что с повышением температуры при достижении определенного ее значения мутность системы резко возрастает, что свидетельствует о разделении исходной гомогенной системы под действием температуры на две фазы – обогащенную и обедненную содержанием полимера. Необходимо при этом отметить, что нагревание растворов гомополимера ГЭА (ПГЭА) не сопровождается фазовым разделением, следовательно, способность сополимеров ГЭА-ВБЭ в водных растворах к агрегации с повышением температуры обусловлена наличием в их структуре гидрофобного компонента ВБЭ.

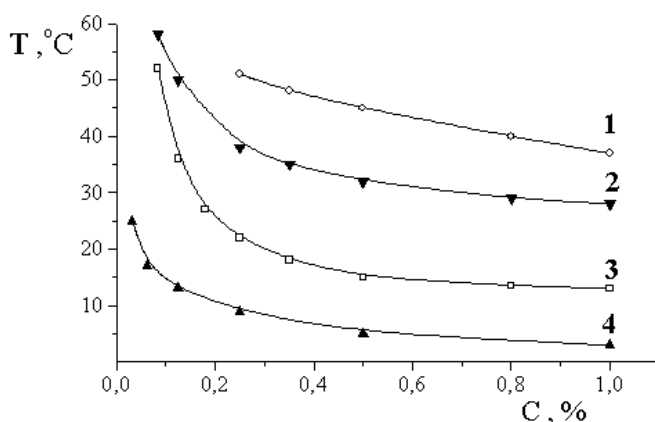
Как видно из рисунка 1, с ростом концентрации сополимера в растворе температура фазового расслоения закономерно снижается. Аналогичные данные были получены для ряда других сополимеров и обобщены в виде фазовой диаграммы растворимости, представленной на рисунке 2 в качестве примера для СПЛ ГЭА-ВБЭ.



Состав СПЛ [ГЭА]:[ВБЭ] = 95,0:5,0 моль.%;
[СПЛ], масс. % : 1,0 (1); 0,8 (2); 0,5 (3); 0,35 (4); 0,25 (5)

Рисунок 1 - Зависимость оптической плотности (мутности) водного раствора СПЛ ГЭА-ВБЭ от температуры

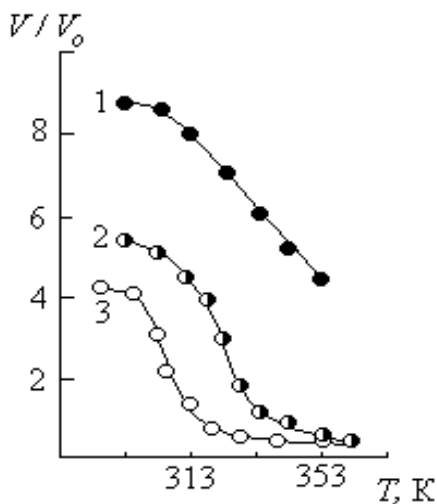
Как видно из данных рисунка 2, значение температуры фазового разделения можно регулировать в широких пределах варьированием содержания гидрофобного компонента в составе сополимера. Однако необходимо отметить, что такое поведение наблюдалось только для водорастворимых сополимеров, т.е. сополимеров, в составе которых содержание ВБЭ не превышало 20 мол.%. Сополимеры с большим содержанием ВБЭ становятся нерастворимыми в воде. Аналогичные данные были получены для ряда других новых СПЛ, синтезированных методом радикальной сополимеризации гидрофильных и гидрофобных сомономеров.



Состав СПЛ [ГЭА]:[ВБЭ] = 95,0:5,0 (1); 92,9:7,2 (2);
90,6:9,4 (3); 84,3:15,7 моль.%(4)

Рисунок 2 - Фазовые диаграммы водных растворов СПЛ ГЭА – ВБЭ

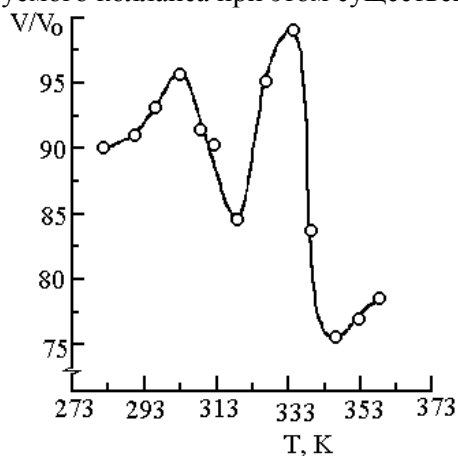
Для полимерных гидрогелей, полученных сшивающей сополимеризацией гидрофильных и гидрофобных сомономеров была установлена способность к термоиндуцируемому коллапсу. Показано, что с повышением содержания звеньев гидрофобного компонента в составе полимерных сеток температуры перехода из набухшего состояния в сколлапсированное уменьшаются, при этом наблюдается некоторое “обострение” коллапса, а именно сужается температурный интервал перехода (рисунок 3, где V_0 – объем синтезированного геля, V – объем геля в условиях опыта). Следует отметить, что повышение плотности сшивания для образцов гидрогелей сополимеров одного состава практически не отражается на температурном интервале перехода, однако, при этом амплитуда коллапса существенно снижается.



Концентрация ВБЭ в сополимере, мол. %:
8,1 (1); 14,3 (2); 22,3 (3)

Рисунок 3 - Зависимость относительного объема V/V_0 гидрогеля СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ от температуры

В работе /15/ модификация свойств термочувствительных полимеров достигнута при их комплексообразовании с ионными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Показано, что в процессе комплексообразования с катионным или анионным ПАВ за счет гидрофобных взаимодействий неионные полимеры приобретают свойства полиэлектролитов, при этом для водных растворов линейных СПЛ наблюдается повышение вязкости, а сетчатые аналоги подвергаются дополнительному набуханию. Установлено, что эффективность комплексообразования повышается с увеличением в составе СПЛ гидрофобных звеньев, а также концентрации ПАВ в окружающем растворе, амплитуда термоиндуцируемого коллапса при этом существенно возрастает.



Состав ИМС, моль. % - [ВЭЭГ]:[ВБЭ]:[АК]:[ДВЭДЭГ] = 57,2:20,5:17,3:5,0

Рисунок 4 - Температурная зависимость относительного объема V/V_0 гидрогеля сополимера ВЭЭГ-ВБЭ-АК

В настоящее время самостоятельное значение приобретает задача создания и изучения принципов функционирования гибридных стимул-чувствительных полимеров, способных адекватно реагировать при изменении нескольких параметров внешней среды. В настоящей работе новые рН-зависимые термоактивируемые гели получены путем многокомпонентной сшивающей сополимеризацией в системах ВЭЭГ-ВБЭ-АК, ВЭЭГ-ВБЭ-ВЭМЭА, ВЭЭГ-ГЭМА-АК, ВЭЭГ-БА-АК, ГЭА-БМА.-АК. При изучении набухающего поведения трехкомпонентных сшитых СПЛ установлено существенное отличие их от бинарных систем. При этом наряду со значительным увеличением амплитуды коллапса принципиально меняется вид кривых в координатах V/V_0 -температура, а именно в зависимости от состава сшитых сополимеров при изменении температуры наблюдается три типа кривых: монотонное набухание, набухание с последующим коллапсом, и более сложная зависимость, включающая набухание, коллапс и повторное набухание. На качественном уровне эти эффекты можно объяснить как результат конкурирующего влияния гидрофобных и ионных взаимодействий. В зависимости от того, какой из этих факторов доминирует, гель может либо набухать, либо коллапсировать с повышением температуры. При этом для гибридного геля ВЭЭГ-ВБЭ-АК с более ярко выраженной структурной неоднородностью, полученного в условиях микрорасслаивания, обнаружено принципиально новое явление - осциллирующее изменение объема с повышением температуры (рисунок 4).

Литература

1. Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине //Успехи химии. - 1995. - Т.64, №5. - С. 505-524.
2. Gutowska A, Bae Y.H., Jacobs H., Feijen J., Kim S.W. Thermosensitive interpenetrating polymer networks: synthesis, characterization and macromolecular release //Macromolecules. - 1994. - Vol. 27. - P. 4167 – 4175.
3. Dong L. C., Yan Q., Hoffman A. S. Controlled release of amylase from a thermal and pH-sensitive, macroporous hydrogel //J. Controlled Release. -1992. - Vol.19, P. 171.
4. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М., Хугорянский В.В. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в нанозлектронике (монография) / Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. Алматы – Москва-Торонто – Реддинг: Изд-во LEM, 2009, 256 с.
5. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH-sensitive amphiphilic gels of copolymers of vinyl ether of ethylene glycol, *Polym. Adv. Technol.* **10**, 3, 151-156 (1999).
6. Nam, I.K., Mun G.A., Urkimbaeva P.I., and Nurkeeva Z.S. γ -Rays-induced synthesis of hydrogels of vinyl ethers with stimuli-sensitive behavior// *Rad. Phys. Chem.*, 2003, Vol.66, P. 745-749.
7. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Akhmetkalieva G.T., Shmakov S.N., Khutoryanskiy V.V., Lee S.C., Park K. Novel Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymer based on 2-hydroxyethyl acrylate and Vinyl Butyl Ether and Their Interactions with Poly(acrylic acid) // *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 2006, V. 44, P. 195-204.
8. Zhunuspayev D.E., Mun G.A., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Gueven O. Radiation-chemical Synthesis of Thermosensitive Copolymers based on the Vinylbutyl Ether and Their Complexing and Emulgating Abilities // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research B*, 265 (2007) 76 –81.
9. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Beissegul A.B., Dubolazov A.V., Urkimbaeva P.I., Park K., Khutoryanskiy V.V. Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymers Based on 2-Hydroxyethyl Acrylate and Butyl Acrylate // *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, V. 208, #9, P. 979-987.
10. Khutoryanskiy V.V., G.A. Mun. Developing novel temperature-responsive polymers for drug delivery // *J. Pharmacy and Pharmacology* 29(2008). A-12.
11. Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Amphiphilic copolymers and hydrogels based on 2-hydroxyethylmethacrylate and 2-hydroethylacrylate as potential materials for pharmaceutical applications // *J. Pharmacy and Pharmacology*. 101 (2008. 2008). A-41-42.
12. Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // *Biomacromolecules*, 2008; 9 (12), 3353-3361.
13. Zhunuspayev D.E., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Temperature-Responsive Properties and Drug Solubilization Capacity of Amphiphilic Copolymers Based on N-Viny N-Vinylpyrrolidone and Vinyl Propyl Ether // *Langmuir*, 2010; 26, 742-747.
14. Dergunov S.A., Mun G.A., Dergunov M.A., Suleimenov I.E., Pinkhassik E. Tunable thermosensitivity in multistimuli-responsive terpolymer // *React. Funct. Polym.* -2011. – Vol.71, №12. – P. 1129-1136.
15. Mun G.A., Nam I.K., Sarsengaliev R.R., Nurkeeva Z.S., Urkimbaeva P.I., Park K. Swelling behavior of amphiphilic hydrogels of copolymers of the vinyl ether of ethylene glycol and vinyl isobutyl ether, and their interaction with cationic surfactant // *Colloid Polym Sci*, 2004, V. 282, P. 1111-1117.

ЖАҢА СЫЗЫҚТЫ ЖӘНЕ ТОРЛЫ ТЕРМОСЕЗІМТАЛ СОПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ДИЗАЙН

Г.А. Мун, Г.Ж. Елигбаева, А.А. Шайхутдинова, Г.С. Ирмухаметова, Ж.К. Жатқанбаева

Термосезімтал полимерлерді синтездеу кезінде құрылымның гидрофильді-гидрофобты балансында едәуір айырмашылығы бар мономерлерді радикалды сополимерлеуге негізделген жаңа тәсіл іске асырылды. Жаңа термосезімтал сополимерлердің көптеген спектрі алынды, олар макротізбектегі гидрофильді және гидрофобты буындардың арақатынасы дұрыс болған кезде термосезімтал полимерлерге тән қасиеттерді көрсетеді. Сополимерлердің су ерітінділері төменгі шекті еру температурасымен сипатталады, ал олардың негізіндегі полимерлі торлар термобейімделетін коллапсқа қабілеттілігін көрсетеді, оның мәнінің көмегімен сополимер құрамын кең шекте түрлендіру арқылы реттеуге мүмкін болады. Сополимерлерден алынған физикалық-химиялық тәртіптердің негізгі заңдылығы белгіленген.

DESIGN AND FUNCTIONING OF NEW THERMOSENSITIVE COPOLYMERS OF LINEAR AND MESHWORK STRUCTURE

G.A. Mun, G.Zh. Yeligbayeva, A.A. Shaikhudinova, G.S. Irmukhametova, Zh.K. Zhatkanbayeva

A new approach to the synthesis of thermosensitive polymers was realized, it is based on the radical copolymerization of monomers with a significant difference in the hydrophilic-hydrophobic balance of the structure. A wide range of new thermosensitive copolymers was received, which at a certain ratio of hydrophilic and hydrophobic units in macrochain display properties that are typical for thermosensitive polymers. Aqueous solutions of copolymers are characterized by lower critical temperature of dissolution, and polymer meshworks on their base show ability to thermo-induced collapse, that's value can adjust within wide limits by varying the composition of the copolymer. The main regularities of physico-chemical behavior of the derived copolymers were determined.

ӘОЖ 541.64

НИКЕЛЬ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ БАР СОПОЛИМЕРЛЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТЕРМОСЕЗІМТАЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Ұ. Нақан, Р.К. Рахметуллаева, Р.Г. Қаржаубаева, А.Қ. Тоқтабаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті; Алматы қаласы, Қазақстан

Алғаш рет жұмыста радиациялық полимерлеу жолымен құрамында никель нанобөлшектері бар жаңа термосезімтал 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және N-изопропилакриламид (НИПААМ) негізіндегі полимерлі гидрогельдер алынды. Құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз ГЭА-НИПААМ сополимерлері гидрогельдеріне температураның әсері зерттеліп, оларға термоиндуцирленген тән екендігі айқындалды.

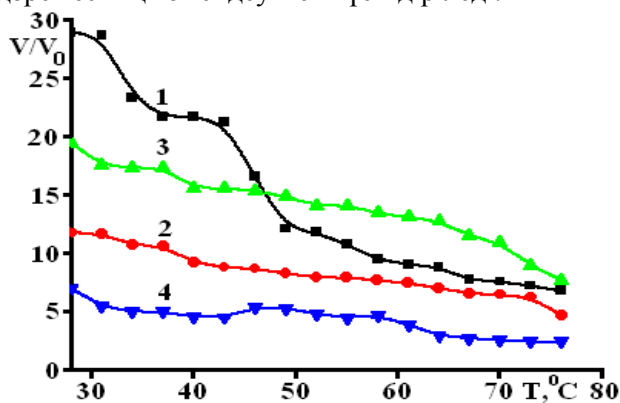
Күміс нанобөлшектерінің алыну жолдары, атап айтқанда, кеңінен қолданыс тапқан цитраттық, боргидридтік, радиациялық химиялық тотықсыздандыру әдістері, екі фазалы су-органикалық жүйелерін, беттік активті заттарды және гидрофильді полимерлерді қолдану әдістері /1-3/ авторлармен тереңірек қарастырылған.

Ұсынылған жұмыста бұрын соңды алынған /4/ полимерлі гидрогельдер N-изопропилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилаттың (ГЭА) үшөлшемді сополимерлерінің термосезімталдық қасиеттерін зерттеу мақсатында құрамына никель иондарын енгізу арқылы радиациялық иницирлеу жолымен жаңа суда ісінетін полимерлі гидрогельдер алынды. Тігуші агент (ТА) ретінде бисакриламид (БАА) қолданылды.

Ұсынылған жұмыста γ -сәулелену көзі ретінде Co^{60} «МРХ- γ -25М» қондырғысын қолдана радиациялық полимерлеу жолымен құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз жаңа термосезімтал полимерлі гидрогельдер алу мақсатында 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және N-изопропилакриламидтің (НИПААМ) үшөлшемді сополимерлеуі жүргізілген. Тігуші агент (ТА) ретінде бисакриламид (БАА) алынды. Үшөлшемді сополимерлеудің басты заңдылықтары золь-гель талдау және гравиметрия әдістерімен зерттелген. Бастапқы мономерлік қоспадағы (БМК) ГЭА-ның мөлшерінің гель-фракция шығымына және ГЭА-НИПААМ сополимерлерінің гидрогельдерінің бірқалыпты суда және спиртте ісінулеріне әсері зерттелді. ГЭА-НИПААМ сополимерлерінің гидрогельдерінің судағы және спирттегі бірқалыпты ісіну дәрежесі (α) бастапқы мономерлік қоспада ГЭА буындары артқан сайын жоғарылайтындығы анықталды. ГЭА-НИПААМ сополимерлері

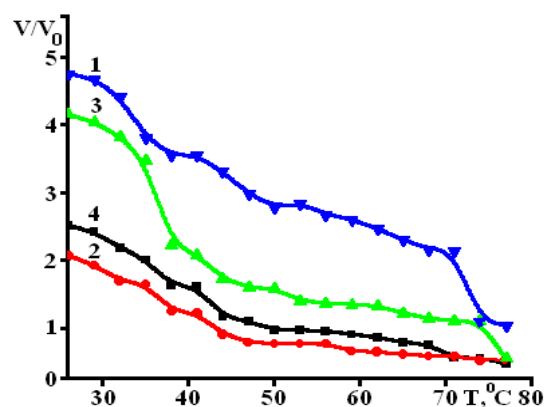
гидрогельдерінің α шамасының жоғарылауын активтілігі төмен мономер ГЭА-ның концентрациясын арттырғанда тігілу дәрежесінің төмендеуімен түсіндіруге болады.

/4/ айтылып келгендей полимердің термосезімталдық қасиетіне гельді алу шарттарының, жағдайының маңызы өте зор. Сондықтан жұмыста құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз жаңа сополимерлердің термосезімталдық қасиеттері зерттелді (1-3 суреттер). Ол үшін суда бірқалыпты ісінген полимерлі гидрогельдің үлгілерін суға салып, олардың ісіну қатынастарының шамаларының (V/V_0) температура бойынша өзгеруі бақыланды. ГЭА-НИПААМ сополимерлерінің полимерлі гидрогельдеріне термоиндуцирленген коллапс – температураның жоғарылауымен ісіну қатынастарының күрт өзгеруі тән екендігі айқындалды. 1-суретте көрсетілгендей бастапқы мономер құрамында (БМҚ) НИПААМ буыны 30% болғанда никельсіз сополимердің термосезімталдық қасиеттерінде еш өзгеріс байқалмайды, ал мономер буынын 50-70% көтергенде алынған полимерлердің термосезімталдық қасиеттерінің біршамаға өзгеретіні, яғни полимерлі гидрогельдердің температура өскен сайын коллапсқа ұшырайтыны байқалды. Бұл бастапқы мономер құрамындағы НИПААМ буынының артуымен гидрофобты әрекетесудің үдеуімен, гидрогель – су жүйесіндегі сутектік байланыстардың үзілуімен түсіндіріледі. Сонымен қатар, бастапқы мономер құрамында НИПААМ буыны 30% болғанда сополимердің температураға әсері никель тұзының концентрациясына тәуелді, ал мономер буынын 50-70% көтергенде оған тәуелсіз екенін алынған тәжірибелерден көруге болады және бұл синтездеу барысында алынған гидрогельдің ісіну дәрежесінің төмендеуімен түсіндіріледі.



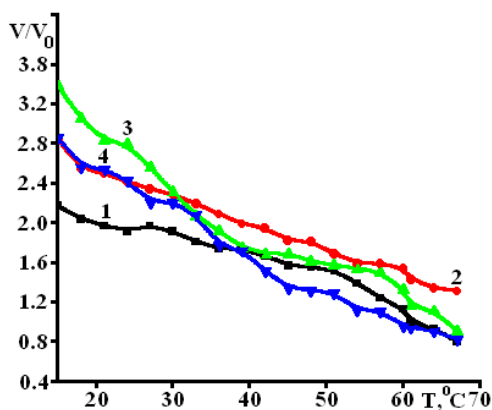
БМҚ [ГЭА]:[НИПААМ] = 70:30 мол.%;
 $[Ni^{2+}]$, моль/л = 0,01(1); 0,02 (2); 0,05 (3);
 никельсіз (4).

1-сурет. Құрамында никель нанобөлшектері бар ГЭА-НИПААМ торларына температураның әсері



БМҚ [ГЭА]:[НИПААМ] = 50: 50 мол.%;
 $[Ni^{2+}]$, моль/л = 0,01(1); 0,02 (2); 0,05 (3);
 никельсіз (4).

2-сурет. Құрамында никель нанобөлшектері бар ГЭА-НИПААМ торларына температураның әсері



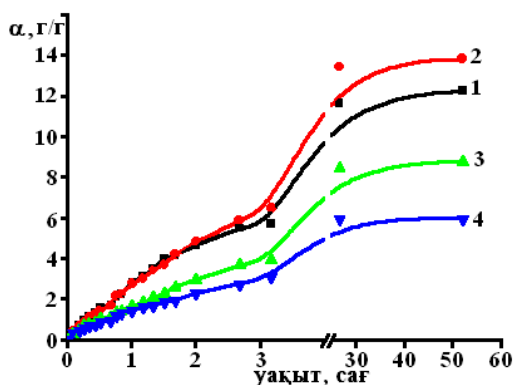
БМҚ [ГЭА]:[НИПААМ] = 30: 70 мол.%;
 $[H_2O]=70\%$;
 $[Ni^{2+}]$, моль/л = 0,01(1); 0,02 (2); 0,05 (3);
 никельсіз (4).

Сурет 3. Құрамында никель нанобөлшектері бар ГЭА-НИПААМ торларына температураның әсері

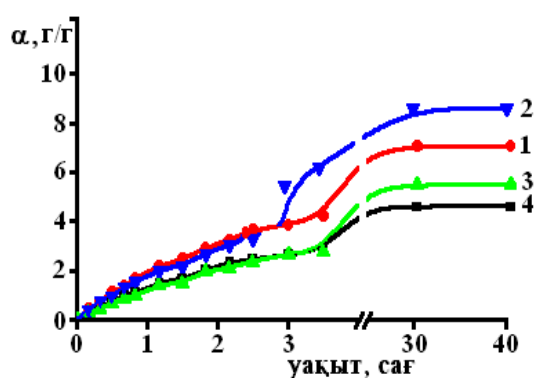
Жұмыста құрамында никель нанобөлшектері бар ГЭА-НИПААМ сополимерлерінің гидрогельдеріне ортаның иондық күшінің әсері зерттелді. Ортаның иондық күшінің концентрациясы артқан сайын полимерлі гидрогельдің көлемінің жиырылу қабілетінің ұлғаятыны және жиырылу амплитудасы біршама азаятыны анықталды. Мұны гидрогельді қоршаған ортаның гидродинамикалық сапасының төмендеуімен және гидрофобты әрекеттесудің үдеуімен түсіндіреміз.

Осыған байланысты құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз ГЭА-НИПААМ полимер торларының суда (4-сурет) және натрий тұзының сулы ерітіндісінде (5-сурет) ісіну кинетикасы зерттелді. Суреттерде көрсетілгендей бастапқы мономер құрамында НИПААМ буынының мольдік пайызы артқан сайын гидрогельдердің суда және тұзда ісіну дәрежесінің жоғары жүретіні анықталды, бұл радиациялық полимерлену кезінде алынған полимерлердің тігілу дәрежесімен түсіндіріледі.

Жұмыста ГЭА-НИПААМ сополимерлерінің құрамында никель нанобөлшектері бар екендігін дәлелдеу мақсатында оптикалық және атомдық - күштік микроскопия әдістерімен полимерлі гидрогельдердің беткі қабаттары түсірілді (6-сурет).



4-сурет. ГЭА-НИПААМ полимер торларының судағы ісіну кинетикасы
 БМҚ [ГЭА]:[НИПААМ] = 50:50 (1); 70:30 (2); 30:70 (3); никельсіз 50:50 (4) мол.%; $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/л

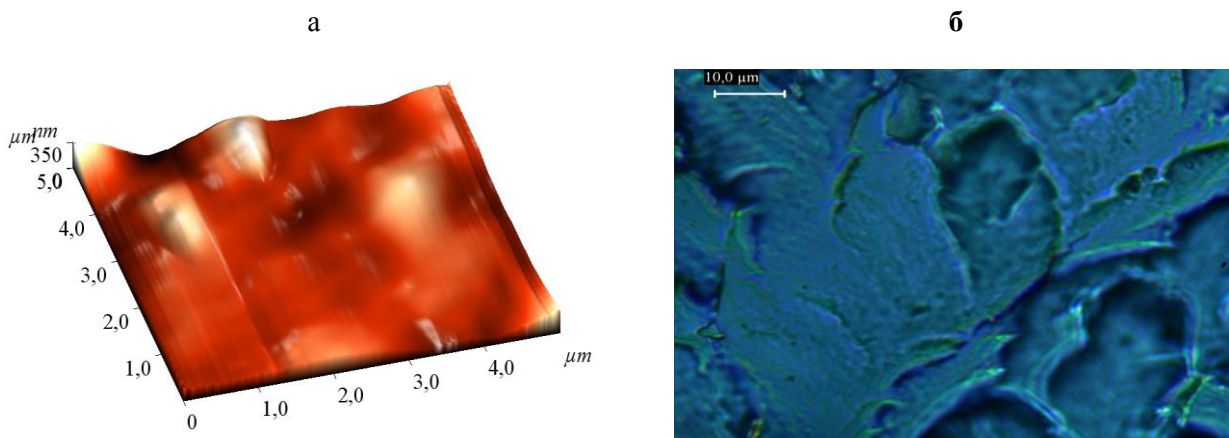


5-сурет. ГЭА-НИПААМ полимер торларының NaCl сулы ерітіндісіндегі ісіну кинетикасы
 БМҚ [ГЭА]:[НИПААМ] = 50:50 (1); 70:30 (2); 30:70 (3); никельсіз 50:50 (4) мол.%; $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/л

4-сурет. ГЭА-НИПААМ полимер торларының судағы ісіну кинетикасы

5-сурет. ГЭА-НИПААМ полимер торларының NaCl сулы ерітіндісіндегі ісіну кинетикасы

Қорыта келе жұмыста алғаш рет үсәулелену көзі ретінде Co^{60} «МРХ-γ-25М» қондырғысын қолдана радиациялық полимерлеу жолымен құрамында күміс нанобөлшектері бар жаңа термосезімтал 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және N-изопропилакриламид (НИПААМ) негізіндегі полимерлі гидрогельдер алынды. Жұмыста құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз ГЭА-НИПААМ сополимерлері гидрогельдеріне температураның әсері зерттеліп, оларға термоиндуцирленген коллапс – температураның жоғарылауымен ісіну қатынастарының күрт өзгеруі тән екендігі айқындалды. Никельсіз гидрогельдерге қарағанда құрамында никель нанобөлшектері бар полимерлердің термосезімталдық қасиеттері жоғары екені анықталды. Құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз ГЭА-НИПААМ полимер торларының суда және натрий тұзының сулы ерітіндісінде ісіну кинетикасы зерттелді.



6-сурет. Құрамында никель нанобөлшектері бар ГЭА-НИПААМ гидрогелінің оптикалық (а) және атомдық – күштік (б) микроскопия әдісімен алынған көрінісі

Әдебиеттер

1. Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии, 2008, Т.77, С.242-270.
2. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства. Рос. хим. ж., 2001. Т. 45, С.20-30.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов. Успехи химии, 2001, Т.70, С. 905-933.
4. Рахметуллаева Р.К., Накан У., Жетписбаев Ш.Р., Бейсебекова Н.М., Мун Г.А. Перспективы применения триггерных полимеров в нанoeлектронике // Вестник КазНУ, серия химическая, №3 (59), Алматы, 2010, С. 226-230.

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ

У. Накан, Р.К. Рахметуллаева, Р.Г. Каржаубаева, А.К. Токтабаева

В работе впервые были получены новые термочувствительные полимерные гидрогели на основе 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и N-изопропилакриламида (НИПААМ) с наночастицами никеля путем радиационной полимеризации. Были изучены влияние температуры на сополимерные гидрогели ГЭА - НИПААМ содержащие наночастицы никеля и без никеля. Показано, что для полимерных сеток характерна способность к термоиндуцируемому коллапсу.

THE RESULTING COPOLYMER WITH NANOPARTICLES OF NICKEL AND TO STUDY THEIR THERMOSENSITIVE PROPERTIES OF

Y. Nakano, R.K. Rahmetullaeva, R.G. Karzhaubaeva, A.K. Toktabaeva

New thermosensitive polymer hydrogels based on 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) and N-isopropylacrylamide (NiPAM) with nickel nanoparticles were obtained by radiation polymerization. Effect of temperature on copolymer hydrogels HEA - NiPAM containing nanoparticles of nickel and nickel-free was studied. The ability of polymer networks to thermo-induced collapse was shown.

УДК 544.773.43

**ПОЛИАКРИЛАМИД ЖӘНЕ ПОЛИ-2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ САЗДЫ ГЕЛЬДЕРІНЕ
БЕТТІК БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫ СОРБЦИЯЛАУ**

**А. Народ, М.М. Бейсебеков, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жұмағалиева,
М.Қ. Бейсебеков, Ж.Ә. Әбілов**

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы
arno_08@mail.ru**

Бейионогенді полимерлер – полиакриламид, поли-2-гидроксиэтилакрилат және бентонит сазы негізінде химиялық тігілген термосезімтал композициялық гелдер синтезделіп, олардың физика-химиялық қасиеттері және беттік активті заттарды (БАЗ) сорбциялау мүмкіндіктері зерттелді. Бентонит сазының мөлшері артқан сайын гелдердің ісіну дәрежесі төмендеп, сорбциялау қабілеті жоғарылайтындығы анықталды.

Соңғы жылдары полимерлі композициялық материалдарға деген сұраныстың өсіп келе жатқаны байқалады [1]. Мұндай материалдарды алу қол жетімді және қымбат емес шикізатты пайдалана отырып, сапаны жоғарылатуға, пайдаланатын компоненттердің физика-механикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Полимерлік композициялық материалдар біртекті және құрамдас компоненттері үйлесімді болуы тиіс [2]. Осы мақсатта полимер және саз негізіндегі композициялық тасымалдаушы алу үшін бастапқы компоненттер ретінде Маңырақ жерінен алынған бентонит сазы (БС) және полиакриламид (ПАА), поли-2-гидроксиэтилакрилат (ПГЭА) алынды. Композициялық материалдар радикалдық интеркаляциялық полимерлеу әдісі арқылы синтезделінді алынды. Талапқа сай композициялық материалдар алудың оңтайлы жағдайларын анықтау үшін полимерлеу процесіне әртүрлі факторлардың – бастапқы полимеризациялық қоспаны дайындау жағдайлары, тігуші агент мөлшері, ПАА-БС, ПГЭА-БС қатынасы, температураның, т.с.с. әсері қарастырылды. Полимерлеу шарттары мен алынған заттардың физика-химиялық көрсеткіштері 1, 2 кестелерде көрсетілген.

Кестедегі мәліметтерден көрініп тұрғандай, барлық композициялық гелдер үшін байқалатын жалпы заңдылық – композит құрамындағы бентонит сазының мөлшері артқан сайын, гелдердің шығымы да сәйкесінше артады. Мұның себебі, бентонит сазының мөлшері көбейген сайын полимермен байланысы күшейіп, соның нәтижесінде композиттің тығыздығын да, шығымын да жоғарылатуға қолайлы жағдай жасайды деп пайымдауға болады.

1–кесте. ПАА-БС композициялық гелдердің әр түрлі тігуші агент және бентонит сазы мөлшерінде синтездеу шарттары

Синтезделген композициялық гелдердің сыртқы және ішкі факторлардың яғни NaCl

H ₂ O:ПЛ %	Бентонит сазы, %	[МБАА], моль.%	[ПСК], моль.%	Температура, °С	Уақыт, сағат	Интеркаля- ция уақыты, сағ
90:10	0,5	0,25 0,5	1	60	2	8
	1	0,25 0,5				
	2	0,25				
	3	0,25				

электролит, рН термо-сезімталдығы, температураға тәуелділігін және т.с.с әсерін анықтау негізгі қасиеттері болып табылады. Гельдердің ісінуі электролит концентрациясы көбейген (0.1; 0.15; 0.5; 1 М) сайын (3-кесте) төмендейтіні байқалады. Иондық күштің әсерінен болған бұл өзгеріс композициялық гелдердің полиэлектролиттік табиғатын дәлелдеуі мүмкін.

Гельдердің ісінуі электролит концентрациясы көбейген (0.1; 0.15; 0.5; 1 М) сайын (3-кесте) төмендейтіні байқалады. Иондық күштің әсерінен болған бұл өзгеріс композициялық гелдердің

полиэлектrolиттік табиғатын дәлелдеуі мүмкін. Төменмолекулалық тұздардың қосылуы полиэлектролиттік гельдерге елеулі әсер ететіні белгілі, яғни тордың зарядталуына байланысты эффектілердің экрандалуына әкеледі. Тұздың әсері оның концентрациясы гель ішіндегі осмотық қысымды анықтайтын бос қарсы иондар концентрациясымен шамалас болғанда байқалады [3].

2–кесте. Бентонит сазының мөлшері әр түрлі композициялық гельдердің физика-химиялық сипаттамалары

$$[\text{МБАА}]=0,25 \text{ моль\%, } [\text{ПСК}]=1 \text{ моль\%, } \tau_{\text{полимер}}=2 \text{ сағат, } t=60 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

H ₂ O:ПЛ, %	Бентонит сазы, %	Г, %	S, %	J	W _{бейорг.} , %
[H ₂ O]:[ПАА] 90:10	0,5	87,8	12,4	3,6	15,52
	1	90	10	3,26	16
	2	92	8	2,95	16,44
	3	95	5	2,44	23,84
[H ₂ O]:[ПГЭА] 90:10	0,5	80	20	4,5	14
	1	81	19	4,4	14,5
	2	84	17	4,18	15
	3	85	15	3,93	17

W_{бейорг.}, % - бейорганикалық заттардың үлесі, S, % - золь-фракция шығымы, J - тигілу дәрежесі, Г, % - гель фракция шығымы

Температура жоғарылаған сайын гельдердің ісіну дәрежесі (3-кесте) аздап көбейетіні байқалады. Бұл құбылысты түсіндіру үшін гель фазасындағы әсер етуші күштерге температураның әсерін қарастырған жөн. Мүмкіндігінше бұл жағдайда акриламид-саз комплексі ПАА-ның протондонорлық пен протонакцепторлық топтар -COOH, -C(NH₂)=O, бентонит сазы болса октаэдрлік және тетраэдрлік -ОН топтары бар теріс зарядты бөлшектер [4]. Осы тұрғыдан, ПАА-БС композициясында мүмкін болатын байланыстардың түрі – сутектік байланыстар. Сондай-ақ, ПАА тізбегінің гидрофобты әрекеттесулері де орын алуы мүмкін. Сутектік байланыстар, вандер-ваальс күштері қыздырудың әсерінен үзілетіні белгілі. Бұның нәтижесінде ісіну артуы тиіс. Ал гидрофобтық әрекеттесулер температура жоғарылаған сайын күшейе түседі [4]. Осы екі күштің арақатынасы саздың қорытынды ісіну қасиетін мүмкін етеді. Біздің жағдайда ісіну дәрежесінің өсуі сутектік байланыстар мен вандер-ваальс күштерінің басымдығын көрсететін тәрізді. Бұл мәліметтер полиэлектролиттік сипаттағы және молекулааралық сутектік байланыстармен тұрақтанған акриламид-саз комплексінің түзілгендігі туралы болжам жасауға мүмкіндік береді.

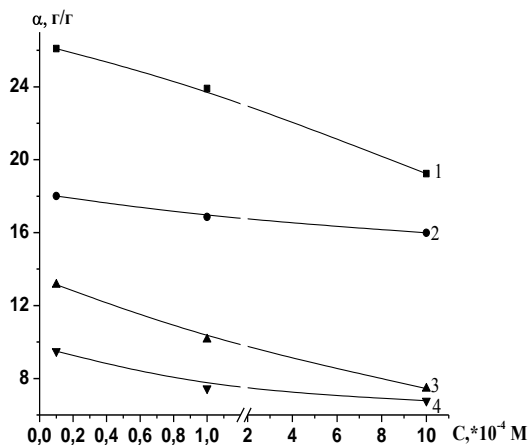
3–кесте. Композициялық гельдердің ішкі – сыртқы факторларға тәуелділігі

H ₂ O:ПЛ, %		рН				Т, °С				NaCl, М			
		1	3	7	9	25	36,6	45	60	0,1	0,15	0,5	1
[H ₂ O]: [ПАА]	ПАА таза	26	25,7	25,1	24,7	24,3	25,2	27,1	29,2	27,4	25,6	15,3	11,9
	1:10	22	17,2	16,8	16,1	22,2	23,5	24,3	25,3	26,9	24,9	14,1	11,3
[H ₂ O]: [ПГЭА]	ПГЭА таза	22	21,6	21,3	20,9	17,3	19,2	22,6	25,4	18,2	17,1	15,2	11,3
	1:10	21	18,3	16,9	15,4	16,2	17,9	21,3	23,6	17,1	16,2	13,3	10,6

рН-тың өзгеруі тормен байланысқан гидроксил топтарының диссоциациялау дәрежесіне әсер ету арқылы гелдің ісінуі немесе сығылуын тудырады, осы себепті гель көлеміндегі дәрілік зат молекулаларының диффузия жылдамдығы әсер етеді [5]. Гельдердің байланысу табиғатын білу үшін

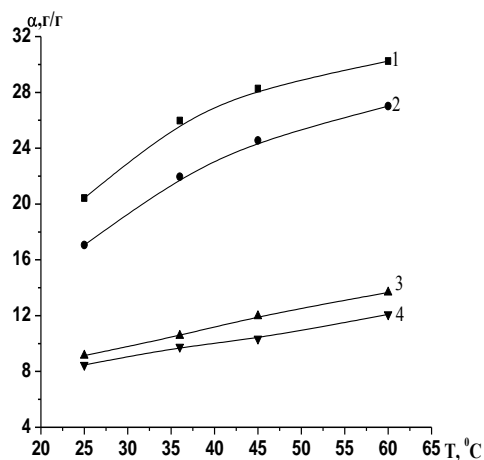
pH ортада зерттеу қызықты болып келеді. Таза полиакриламид бейионогенді полимер болғандықтан оған pH орта көп әсер етпейді, ал саз бөлшектерінің зарядына ортаның pH-ы әсер етеді. Себебі бентонит сазының беті теріс зарядталған екені белгілі. Саз бөлшектерінің бүйірлік және негіздік беттеріндегі қосарлы электр қабатының қасиеттерінің өзгеруімен түсіндіруге болады [5]. 3-кестеде көрініп тұрғандай шыныменде таза гельдердің көлемі қандай ортада да өзгеріске ұшырамайды. Ал композициялық гельдердің pH ортасы қышқылдық ортадан сілтілік ортаға ауысқанда ісіну дәрежелері шамалы төмендейді. Нақтырақ айтсақ, pH=1-де ПАА-БС (10:1) ([МБАА]= 0,25 мол.%) $\alpha=22$ г/г болса, pH=9-да 15,9 г/г тең. Бұл мәліметтер композициялық гельдердің ісіну қасиетіне тек қана полиакриламид, полигидроксиэтилакрилат емес сонымен қатар бентонит сазының үлесі де бар екенін аңғартады. Сонымен, жұмыста синтезделген және зерттелген полимер-сазды композициялық гельдердің бастапқы компоненттерінің бағалы қасиеттерін өз бойларына жинақтаған, өзара үйлесімді, біртекті, суда ісінгіш және термо- және pH-сезімтал материалдар болып табылады.

Болашақта БАЗ тасымалдаушы ретінде қолдану мақсатында жұмыста цетилпиридиний бромидімен (ЦПБ) композицияның әрекеттесу заңдылықтары зерттелді. ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гельдердің ісіну кинетикасы 1-суретте келтірілген. Алдымен көңіл аударатын нәрсе, кинетикалық мәліметтер бойынша шектік ісіну дәрежесі 1-2 тәулікте орнайды. ЦПБ концентрациясының неғұрлым аз болуы ісінгіштік қасиетін арттыратынын, яғни концентрация $1 \cdot 10^{-5}$ М болған жағдайда ең жоғары ісіну дәрежесін және ЦПБ-нің $1 \cdot 10^{-3}$ М шамасында ең төменгі ісіну дәрежесі сәйкес келетінін айқын көруге болады. Бұндай заңдылықтың болу себебі зарядталған, әрі полярланған сорбат пен композициялық гелдің арасындағы кулондық әсерлесудің азаюы және көмірсутек тізбектері мен силикаттардың микрокристалдарының дамыған беттері арасындағы Ван-дер-ваальстік әрекеттесуілердің болуы. 2-суретте композициялық гельдердің температураға байланысты ісінгіштігі, құрамында БС-ның мөлшері бар композициялық гельдердің ісінуі таза ПАА және ПГЭА қарағанда төмен. Мысалы, композициялық гел ПАА-БС (10:1 мас. %) үшін 25°C температурада ісіну дәрежесі шамамен $\sim 17,2$ г/г болса, таза ПАА гелі үшін шамамен $\sim 20,5$ г/г.



$t=25^{\circ}\text{C}$; [МБАА]=0.25 мол. %; [ПСК]=1 мол. %;
(ПАА таза) (1) (ПАА-БС)=(10:1) (2); (ПГЭА таза) (3); (ПАА-БС) (10:1) (4)

1-сурет. Композициялық гельдердің ісіну дәрежесінің ЦПБ концентрациясына тәуелділігі



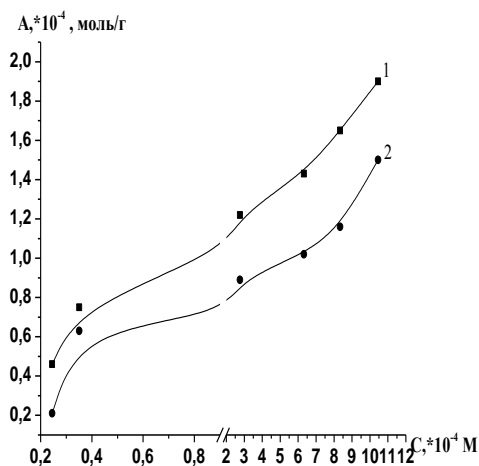
$\tau=5\text{сағ}$; [МБАА] = 0.25 %; (ПСК)=1 мол. %;
 $C_{\text{ЦПБ}}=1 \cdot 10^{-4}$ моль; (ПАА таза) (1); (ПАА-БС)=(10:1) (2); (ПГЭА таза) (3); (ПГЭА-БС) = (10:1) (4)

2-сурет. ЦПБ ерітіндісінде композициялық гельдердің ісіну дәрежесінің температураға тәуелділігі

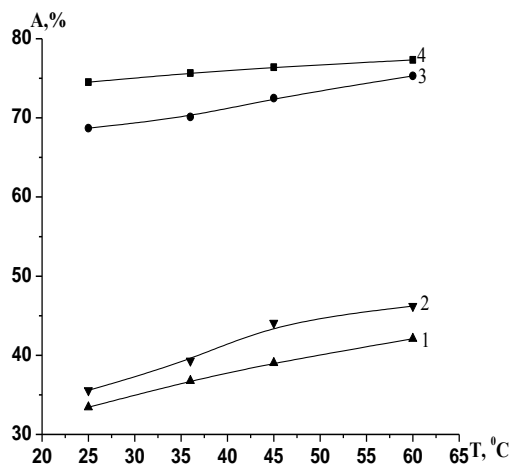
Температура жоғарлаған сайын ЦПБ ерітіндісінде молекулалардың қозғалыс жылдамдығы артатындықтан ісінгіштігі де сәйкесінше артады. Сонымен бірге, температураның артуы композит-ЦПБ арасындағы сутектік байланыстың әлсіреуіне әкеліп, нәтижесінде ісіну қасиеті жоғарлайды. Мысалы, ПАА-БС (10:1 мас. %) гелі үшін 25°C температурада ісіну дәрежесі 17,2 г/г болса, 60°C температурада композиттің ісіну дәрежесі 2 есе артып 25,6 г/г шамасын құрайды. Алынған гельдер теріс зарядты катиондық ЦПБ-мен электростатикалық байланыс арқылы комплекс түзетінін айтуға болады.

Бейионогенді сазды композициялардың беттік активті заттарды тасымалдаушылық қабілетін анықтау үшін гельдерге катиондық ЦПБ иммобилизациялау заңдылықтары сорбциялық әдіспен зерттелінді. Сорбция процесі сорбент пен сорбат арасындағы әртүрлі әрекеттесуші күштер арқылы, осыған сәйкес сорбент қасиетінің өзгерулерімен қатар жүретіні белгілі. ЦПБ-ні сорбциялау барысында болатын өзгерістер және жоғарыда келтірілген теңдік ісіну арқылы сонымен қатар сорбцияның сандық мәндерінен білуге болады. Сорбция УФ-спектроскопия әдістің көмегімен анықталды.

3-суреттен ЦПБ концентрациясы артқан сайын композициялық гельдердің сорбциялық қабілеті азайып, композиттің ісінгіштігі төмендейтінін байқауға болады. ПАА гельдерімен ПГЭА гельдерін салыстырып қарасақ, ПГЭА негізіндегі композициялық гельдердің гидрофобтығы жоғары болғандықтан сорбциялық қабілеті ПАА негізіндегі композициялық гельдерге қарағанда төмен екені байқалады. ЦПБ концентрациясының аз болуы ісінгіштік қасиеттің арттыратынын, яғни концентрация $1 \cdot 10^{-5}$ М болған жағдайда композициялық гельдердің сорбциялық қабілеті шамамен ПАА-БС (10:1 мас. %) және ПГЭА-БС (10:1 мас. %) сәйкесінше 68 және 34 %, ал $1 \cdot 10^{-3}$ М шамасында 12 және 6% төменгі ісіну дәрежесі сәйкес келетінін айқын көруге болады. 4-суретте композициялық гельдердің сорбциялық қабілетінің температураға тәуелділігі салынған. Бұл суреттен екі түрлі заңдылықты байқауға болады: біріншісі, температура өскен сайын гельдердің сорбциялану қасиеті артады. Екіншісі, композит құрамындағы бентонит сазының мөлшері көбейген сайын сорбциялық қасиеті артады. Себебі бентонит сазы ЦПБ-ны көп мөлшерде сорбциялауға мүмкіндік береді. Бірінші заңдылыққа тоқтасақ, 25°C -та ПАА-БС (10:1 мас. %) және ПГЭА-БС (10:1 мас. %) гельдері үшін 68,7 және 33,44 % болса, 60°C -та 75,3 және 42,11 %-ға дейін артты. Екінші заңдылыққа келсек, қалыпты температурада ПАА-БС (10:1 мас. %) композиттің сорбциялау мөлшері шамамен 68,7 % болса, ПАА-БС (10:3 мас. %) үшін 74,5 %-ке тең.



$t=25^{\circ}\text{C}$; [МБАА] = 0.25 %;
(ПСК) = 1 мол. %; $C_{\text{ЦПБ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль;
(ПАА-БС) = (10:1) (1); (ПГЭА-БС) = (10:1) (2)



(5 сағ); [МБАА] = 0.25 %;
(ПСК) = 1 мол. %; $C_{\text{ЦПБ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль;
(ПАА-БС) = (10:3) (4); (10:1) (3);
(ПГЭА-БС) = (10:1) (2); (10:1) (1)

3-сурет. ЦПБ-нің композициялық гельдерде сорбциялануының концентрацияға тәуелділігі

4-сурет. ЦПБ ерітіндісіндегі композициялық гельдердің сорбциясының температураға тәуелділігі

Қорта келгенде, бейионогенді композициялық гельдердің сазды негіздегі химиялық тігілген композициялық сорбенттер алынып, оларға цетилпиридиний бромиді сорбцияланды. Композиттердің цетилпиридиний бромидін сорбциялау қабілетіне әр түрлі факторлардың әсері қарастырылды.

Әдебиеттер

1. Ергожин Е.Е., Акимбаев А.М., Базильбаева С.М., Бектенова Н.А., Ждусупбеков У.Ж. Полимерная композиция на основе природного циолита для получения анионита // Пластические массы. - 2004.- №9.- С.27.

2. Куличихин В.Г., Цамалашвили Л.А., Плотников Е.П., Баранников А.А., Кербер, М.Л., Fischer, H.R. Реологические свойства жидких предшественников нанокompозитов полипропилен – глина // Высокомолекул. соед. - 2003. – Т. 45, № 6. - С. 944-954.
3. Бейсебеков М.Қ., Әбілов Ж.Ә. Дәрілік заттардың полимерлік туындылары // Алматы: Қазақ университеті, -2004. - С. 62-76.
4. Бейсебеков М.Қ. Дәрілік препараттарды иммобилизациялау // Алматы: Қазақ университеті, -2006. - С. 53-63.
5. Бейсебеков М.Қ. Дәрілік және биологиялық белсенді заттардың полимерлік туындылары // Хим. Ғыл. Док. Дисс. Алматы: КазНУ, -2004. – 294 б.

СОРБЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ГЛИНИСТЫХ ГЕЛЯХ ПОЛИАКРИЛАМИД И ПОЛИ-2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА

А. Народ, М.М. Бейсебеков, Р.С. Иминова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов

Синтезированы химически сшитые термочувствительные композиционные гели на основе неионогенных полимеров - полиакриламида, поли-2-гидроксиэтилакрилата и бентонитовой глины. Исследованы физико-химические свойства композитов и их сорбционная способность в отношении поверхностно активных веществ. Установлено, что при увеличении содержания бентонитовой глины уменьшается набухаемость гелей, повышается сорбционная способность.

SORPTION OF SUPERFICIALLY ACTIVE SUBSTANCES ON THE CLAY GELS OF POLYACRYLAMIDE AND POLY-2-HYDROXYETHYLACRYLATE

A. Narod, M.M. Beisebekov, R.S. Iminova, Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov

Chemically cross-linked termosensitive composite gels on the basis of nonionic polymers – polyacrylamide, poly-2-hydroxyethylacrylate and bentonite clay are synthesized. Physical and chemical properties of composites and their sorption ability concerning superficially active substances (PEAHENS). It is established that at increase maintenance of bentonite clay swelling of gels decreases and raises sorption ability.

УДК 547.94

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРАЗИДОВ N-АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ОРТОМУРАВЬИНЫМ ЭФИРОМ

**О.А. Нуркенов, С.Д. Фазылов, И.В. Кулаков,
Ж.С. Ахметкаримова, Ж.Б. Сатпаева, Ж.Х. Мулдахметов**

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

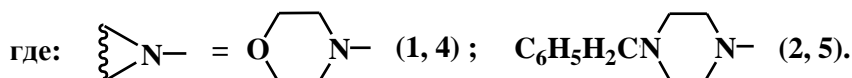
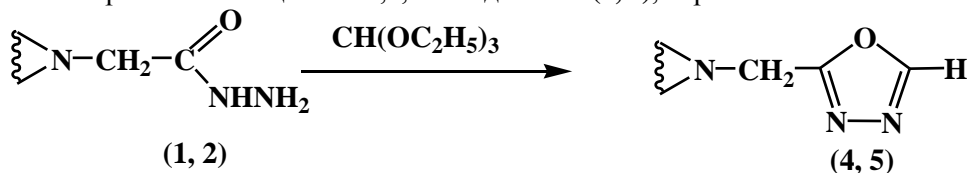
Осуществлено взаимодействие гидразидов N-аминоуксусной кислоты с ортомуравьиным эфиром, приводящее к образованию замещенных 1,3,4-оксадиазолов. Показано, что конденсация гидразида N-d-псевдоэфедриналукусной кислоты с ортомуравьиным эфиром приводит к образованию (5S,6S)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолона.

Известно, что многие гидразиды являются не только важными фармакологически активными лекарственными препаратами и проявляют широкий спектр высокой физиологической активности, но и служат исходными синтонами для дальнейших модификаций [1-3]. Как уже было сказано, интерес к химии гидразидов обусловлен в основном тем, что большинство его производных обладают широким спектром физиологической активности, в том числе и выраженной противотуберкулезной активностью [4-7]. Обзор литературных данных показывает, что, несмотря на огромный экспериментальный материал и имеющиеся практические и теоретические аспекты по изучению представленных классов соединений, область их дальнейшего изучения весьма безгранична, и далека до полного завершения.

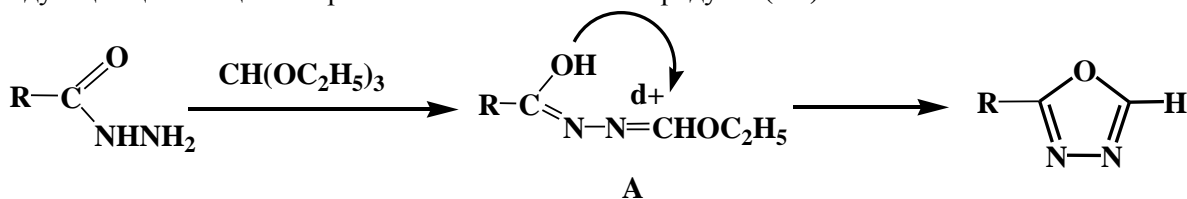
Модификация исходных гидразидов под действием подходящих реагентов является одним из способов уменьшения их токсичности, а также получения на их основе новых диазогетероциклов. С целью изучения взаимосвязи биоактивности полученного гидразида, а также попытки получения на его основе 1,3,4-оксадиазола была проведена конденсация гидразидов N-морфолинил-, N-1-бензилпиперазинил- и N-d-псевдоэфедриналукусной кислоты (1-3) с ортомуравьиным эфиром.

Ортомуравьиный эфир широко применяется в органической химии для синтеза разнообразных гетероциклических систем [8]. В [9] описывается применение ортомуравьиного эфира при синтезе 1,3,4-оксадиазолов из гидразидов карбоновых кислот.

Реакцию конденсации с ортомуравьиным эфиром проводили при кипячении гидразида (1, 2) с трехкратным количеством ортомуравьиного эфира в течении 8-10 часов. Так, взаимодействием гидразидов N-морфолинил- (1) и N-1-бензилпиперазинилуксусной кислоты (2) с ортомуравьиным эфиром были синтезированы замещенные 1,3,4-оксадиазолы (4, 5), образовавшиеся по схеме:



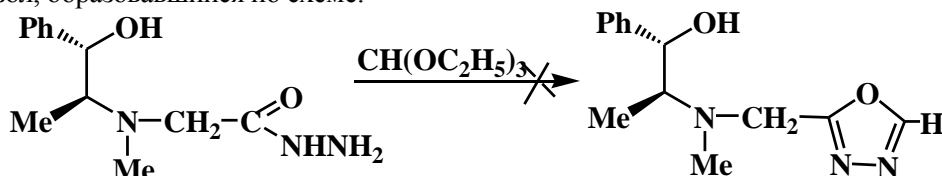
Показано, что образование 2-замещенных 1,3,4-оксадиазолов (5-8) вероятно протекает через формирование интермедиата А при присоединении эфирного реагента к β-атому гидразогруппы, отщеплении двух молекул этилового спирта и переходе атома водорода от α-азота этой же группы на карбонильный кислород. Реакционным центром в этом интермедиате для дальнейших превращений является положительно заряженный атом углерода в азометиновой группировке. Следовательно, карбонильный атом углерода интермедиата А является более предпочтительным реакционным центром для атаки нуклеофильного реагента – атома кислорода гидроксильной группы, и прохождения последующей циклизации с образованием пятичленного продукта (5-8).



Реакция получения оксадиазола протекает при температуре кипения этилового эфира ортомуравьиной кислоты, причем оказалось, что продолжительность нагревания может быть ограничена моментом полного растворения гидразида в ортоэфире, для чего обычно требуется несколько часов.

Интересные результаты были получены при конденсации гидразида N-d-псевдоэфедринилуксусной кислоты (3) с ортомуравьиным эфиром.

Реакцию конденсации с ортомуравьиным эфиром проводили при кипячении гидразида (3) с трехкратным количеством ортомуравьиного эфира в течении 8-10 часов. При отсутствии или инертности гидроксильной группы в молекуле гидразида (3) однозначным продуктом реакции был бы замещенный 1,3,4-оксадиазол, образовавшийся по схеме:



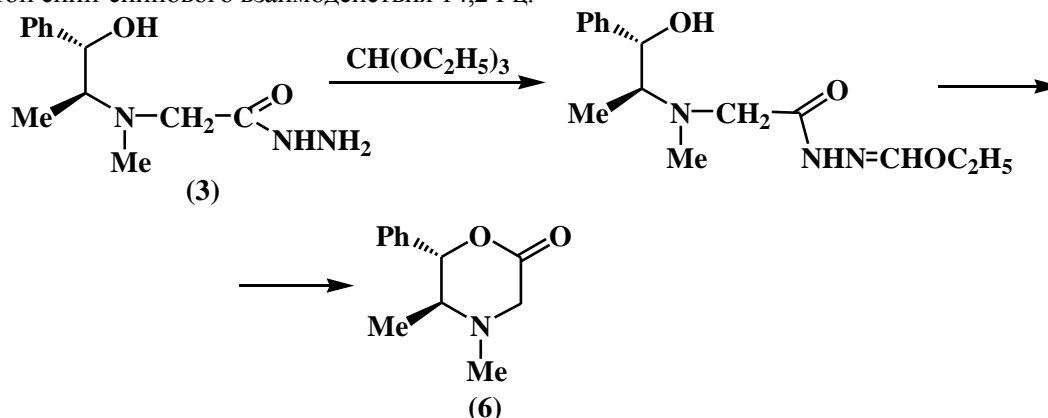
Однако, нами практически с количественным выходом из реакционной смеси был выделен (5S,6S)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолон (2.14), который служил исходным синтоном для синтеза гидразида (3) [10].

Образование (5S,6S)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолона (6) доказано как сравнительными физико-химическими константами и химическими взаимопревращениями, так и полной идентичностью спектра ЯМР¹H морфолона-2, полученного в реакции, с спектром морфолона-2, синтезированного нами ранее [11]. При этом пространственная конфигурация образующегося морфолона аналогична исходному алкалоиду.

Образование морфолона (6) протекает, возможно, через ряд промежуточных интермедиатов, включающих образование как гидразонов, так и переэтерифицированных замещенных эфиров с последующей внутримолекулярной нуклеофильной атакой кислородом алкоксигруппы на электроннодефицитный атом углерода карбонильной группы с замыканием кольца:

Образование (5*S*,6*S*)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолона (6), исходя из исходного гидразида, наблюдали ранее [10] при более жестких условиях - сухой вакуумной перегонке расплавленного гидразида (3).

В ЯМР¹H-спектре соединения (6) сигнал протонов метильной группы проявляется в области 0,88 м.д. ($J = 6,7$ Гц) в виде дублета. Синглет при δ 2,26 м.д. принадлежит N-метильной группе. Метинный протон резонирует в виде мультиплета в области 2,60-2,70 м.д., а сигнал другого метинового протона проявляется в виде дублета с δ 5,12 м.д. В области 7,40 м.д. расположены сигналы протонов ароматического цикла. Следует отметить, что в спектре морфолона (6) протоны метиленовой группы NCH₂C(O)-фрагмента неэквивалентны (δ_{Ha} 2,72 и δ_{Hb} 3,37 м.д.), они проявляются в виде двух дублетов с константой спин-спинового взаимодействия 14,2 Гц.



Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений (5-8) представлены в таблице 1.

Таблица – Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений (4-6)

№ соед	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
4	50	98-99	49,98	6,89	25,07	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₂	49,70	6,55	24,84
5	80	масло	65,33	7,26	21,92	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂	65,09	7,02	21,69
6	95	55-56	70,51	7,76	7,08	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂	70,22	7,37	6,82

Таким образом, на основе гидразидов N-морфолинил- и N-1-бензилпиперазинил-уксусной кислоты осуществлен синтез замещенных 1,3,4-оксадиазолов. Взаимодействие гидразида N-d-псевдоэфедрилуксусной кислоты с ортомуравьиным эфиром приводит к образованию (5*S*,6*S*)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолона.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H записаны на спектрометре MERCURY-300 фирмы VARIAN с частотой 300 МГц, в растворе CDCl₃ относительно внутреннего стандарта ГМДС (погрешность $\pm 0,2$ м.д.). Температуры плавления определены на приборе «Voetius». Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» в системе изопропиловый спирт-бензол-аммиак – 10:5:2. Пластинки проявляли парами йода.

2-[(4-морфолин-1-ил)метил]-1,3,4-оксазодиазол (4). К 2,5 г (0,0157 моль) гидразида N-морфолилуксусной кислоты (1) добавляли 20 мл ортомуравьиного эфира. Кипятили с обратным холодильником 10 ч. Избыток ортомуравьиного эфира из реакционной смеси отгоняли растворитель под вакуумом водоструйного насоса. Остаток - густое масло кристаллизовали из петролейного эфира, получили 1,2 г (50 %) желтоватый порошок с т. пл. 98-99 °С.

2-[(4-бензилпиперазин-1-ил)метил]-1,3,4-оксазодиазол (5) получен аналогично соединению (4).

(5*S*,6*S*)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолон (6) К 1,18 г (0,005 моль) гидразида N-d-псевдоэфедрилуксусной кислоты (3) добавляли 2,22 г (0,015 моль) ортомуравьиного эфира. Кипятили с обратным холодильником 8 ч. Реакционную смесь разбавляли хлороформом, отфильтровывали небольшое количество осадка. Отгоняли растворитель под вакуумом, остаток пропустили через колонку с SiO₂. Элюент – бензол. После кристаллизации из петролейного эфира получили 0,97 г (95 %) порошкообразного вещества с т. пл. 55-56 °С.

Литература

- 1 Машковский М.Д. Лекарственные средства. - М.: ООО РИА «Новая волна», 15-е издание, -2007. - 1206 с.
- 2 Padma A., Beal L.S., Heidelbaugh T.M. and ets. // J. Org. Chem. - 2000. - Vol.65. -P. 2684-2686.
- 3 Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. - М.: Химия, 2001. - 192 с.
- 4 Медне К.К // Сб. статей Межд.науч.конф. «О проблеме изыскания и изучения новых лекарственных препаратов». - Рига, 1959. - С. 53.
- 5 Бердинский И.С., Сенницкая Л.В., Черешнева Л.Ф. // Хим.-фарм. журнал. - 1973. - № 1. - С. 10-14.
- 6 Канаи Коми, Косэки Юити Муохаеи Тоёо. // Кэкаку, Кэкаку. - 1964. - Vol. 39. №2. - P. 74-78.
- 7 Марсу С., Врату В., Манукиан М. е.а. // Farmacia (RPR). - 1963. - Vol. 11, №10. - P. 617-623.
- 8 Межерицкий В.В., Олехнович Е.П., Лукьянов С.М., Дорофеев Г.Н. Ортоэферы в органическом синтезе. - Ростов: Изд. Ростовского университета, 1976. - С.176.
- 9 Несынов Е.П., Греков А.П. Химия производных 1,3,4-оксадиазола // Успехи химии. - 1964. - Т.33. Вып. 10. - С.1184.
- 10 Кулаков И.В. Синтез, строение и биологическая активность гидразинсодержащих производных некоторых алкалоидов: дис. канд. хим. наук. - Караганда: КарГУ им.Е.А.Букетова, 1999. - С. 124.
- 11 Газалиев А.М., Нуркенов О.А., Канахин А.В., Кулаков И.В., Журинов М.Ж. Синтез морфолонов на основе эфедриновых алкалоидов //Журн. общ. химии. - 1997. - Т.67. - Вып. 7. - С.1222.

Н-АМИНОСІРКЕ ҚЫШҚЫЛЫ ГИДРАЗІДТЕРІНІҢ ОРТОҚҰМЫРСҚА ҚЫШҚЫЛЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІ ЖӨНІНДЕ

О.А. Нуркенов, С.Д. Фазылов, И.В. Кулаков, Ж.С. Ахметкаримова, Ж.Б. Сатпаева, Ж.Х. Мулдахметов

N-аминосірке қышқылының гидразидтерінің ортоқұмырсқа эфирімен әрекеттесуі іске асырылып, нәтижесінде 1,4-оксадиазолдар синтезделді. *N*-*d*-псевдоэфедринилсірке қышқылы гидразидінің ортақұмырсқа эфирімен конденсациясы (5*S*,6*S*)-4,5-диметил-6-фенил-2-морфолонга әкелетіні көрсетілді.

INTERACTION OF N-HYDRAZIDE AMINOACETIC ACID WITH ORTOMURAVINUM ESTERS

O.A. Nurkenov, S.D. Fazylov, I.V. Kulakov, J.C. Achmetkarimova, J.B. Satpaeva, J.Ch. Muldachmetov

Interaction carried out N-hydrazides aminoacetic acid ortomuravinum ether, leading to the formation of substituted 1,3,4-oxadiazoles. It is shown that the condensation of hydrazide N-d-pseudoephedrinilacetic acid ortomuravinum ether leads to the formation of (5S, 6S) -4,5-dimethyl-6-phenyl-2-morfolona.

ӘОЖ 541.64

ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ КОМПЛЕКСТЕРДІҢ ТҮЗІЛУІНЕ МОЛЕКУЛАЛЫҚ МАССА МЕН КОНЦЕНТРАЦИЯ ӘСЕРІ

Ж.А. Нурпеисова, Р.А. Маңғазбаева

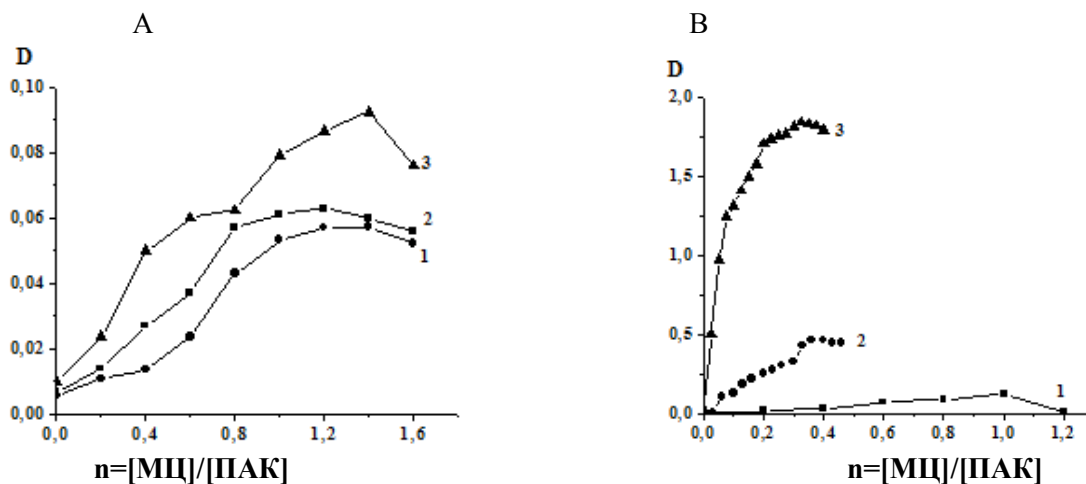
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
Rauash.Mangazbayeva@kaznu.kz

Ұсынылған жұмыста метилцеллюлоза (МЦ) мен полиакрил қышқылы (ПАҚ) жүйесіндегі интерполимерлі комплекстүзілу үрдістерінің заңдылықтары турбидиметрия әдісімен зерттелген. Әрекеттесуші полимерлердің молекулалық массасы (ММ) мен концентрациясы артқанда интерполимерлі комплекстердің түзілу эффективтілігі жоғарылайтыны көрсетілген.

Сутекті байланыстар жүйесімен тұрақтандырылған интерполимерлі комплекстер (ИПК) медицинада, биотехнологияда, мембраналық технологияда және т.б. салаларда кеңінен қолданыс табады. Ерттеректе жүргізілген зерттеу жұмыстарында МЦ – ПАҚ жүйесінде сутектік байланыстармен тұрақтандырылған ИПК түзілетіні көрсетілген [1]. Ұсынылған жұмыста МЦ және ПАҚ сулы ерітінділері қоспасындағы негізгі әрекеттесу заңдылықтары, сондай-ақ жүйедегі ИПК түзілуіне полимерлердің молекулалық масса мен концентрацияларының әсері қарастырылды.

Жұмыста молекулалық массалары үш түрлі МЦ үлгілері қолданылған. Бірінші және екінші үлгі “Aldrich” фирмасының өнімі, орташа сандық молекулалық массалары $1.4 \cdot 10^4$, $4 \cdot 10^4$, 2%-тік ерітінділерінің тұтқырлығы 15-400 000 cps, қосымша тазалаусыз қолданылды. Үшінші үлгі “ACROS” фирмасының өнімі, 2%-тік ерітінділерінің тұтқырлығы 4000 cps, ММ вискозиметриялық әдіспен анықталған және оның $MM=8,3 \cdot 10^4$. ПАҚ “Aldrich” фирмасының өнімі, молекулалық массалары $2 \cdot 10^3$, $4,5 \cdot 10^5$, $2,5 \cdot 10^5$, қосымша тазалаусыз қолданылды.

Әр түрлі концентрациялы ПАҚ-ның сулы ерітінділерін МЦ-ның сулы ерітінділерімен титрлеп, алынған нәтижелер бойынша турбидиметриялық титрлеу қисықтары салынды, титрлеу үрдісі ортаның рН-ын реттеусіз жүргізілді (1-сурет). Графикте ПАҚ сулы ерітіндісіне полисахарид ерітіндісін қосқанда оның оптикалық тығыздығы өсетіні көрсетілген. Полимерлердің сулы ерітінділерінің лайланып тұнбаға түсуі интерполимерлі әрекеттесу үрдісін көрсетеді. Берілген жүйедегі мұндай реакциялардың өнімі сутекті байланыстардың жүйесімен тұрақтандырылған ИПК болып табылады. Қисықтардың орналасуына және оптикалық тығыздық мәндері бойынша бастапқы компоненттердің концентрациясы артқан сайын интерполимерлі әрекеттесу қарқындырақ жүретіні анықталған. Сонымен қатар, МЦ мен ПАҚ молекулалық массалары артқан сайын интерполимерлі әрекеттесу үрдісінің артуын қамтамасыз етеді. $MM=2000$ ПАҚ қоспаларының максималды оптикалық тығыздығы 0,1-ден аспайды, ал $MM=450\ 000$ ПАҚ қатысындағы жүйе үшін бұл мән 2,0-ке жетеді.



MM[MЦ]= 40000; MM (ПАҚ)=2000(A), 450000(B)
 [MЦ]=[ПАҚ]=0.01(1); 0.05(2); 0.1(3) негіз-моль/л

1-сурет. ПАҚ ерітіндісін МЦ ерітіндісімен $T=25^0C$ температурада турбидиметриялық титрлеу

Молекулалық массаның әсері, полимерлену дәрежесі өскен сайын кооперативтік эффектін артуымен түсіндіріледі, яғни ПАҚ карбоксильді және гидроксильді топтарының, сондай-ақ МЦ құрамындағы қарапайым эфирлі топтардың арасында сутектік байланыстардың пайда болу ықтималдығы артады. Соның әсерінен ИПК түзілу тиімділігі де артады.

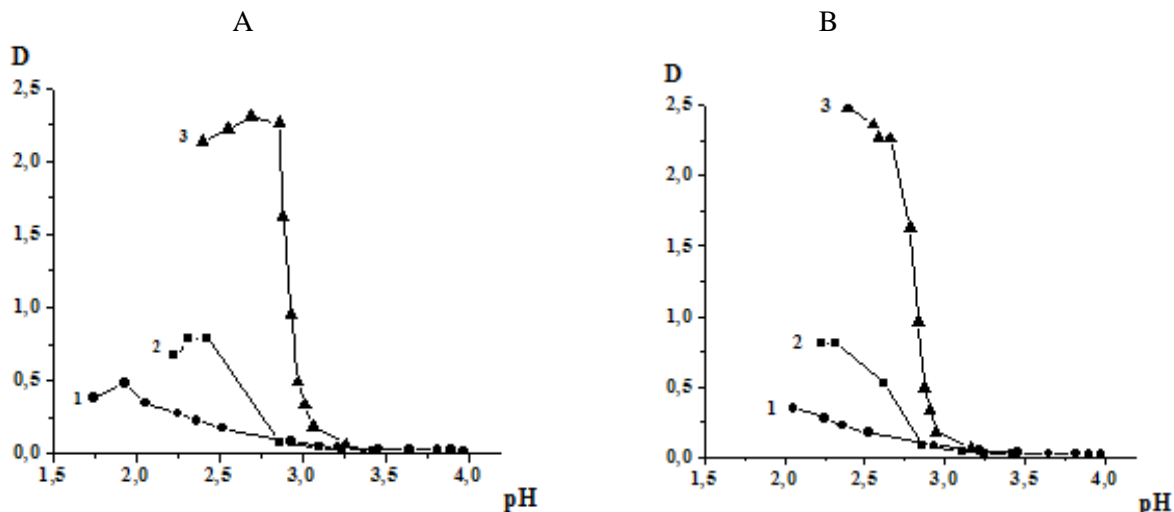
Келтірілген турбидиметриялық титрлеу қисықтарынан, концентрацияның барлық мәндерінде оптикалық тығыздықтың өзгерісі максимум арқылы өтетінін көруге болады. ИПК құрамы осы титрлеу қисықтарының экстремумы бойынша анықталады. Алайда, бұл максимумдердің (1-сурет) орналасуы әртүрлі, сондықтан комплекс құрамын дәл анықтауға мүмкіндік бермейді. Бұл құбылыс МЦ макромолекуласының жартылай қатаң құрылымындағы конформациялық ауысулардың қиындауымен түсіндіріледі.

Ертеректе жасалған жұмыстарда [1] МЦ-ПАҚ жүйесінде интерполимерлі әрекеттесу үрдісіне ортаның рН-ы айтарлықтай әсер ететіні көрсетілген. Сулы ерітінділердің рН шамасы төмендегенде бастапқы компоненттердің МЦ:ПАҚ=1:4 қатынасында компактты құрылымды ИПК түзілетіні анықталған.

Бұл жұмыста қатынастары 1:4 және 1:2 МЦ және ПАҚ сулы ерітінділерінің қоспасына рН әсері зерттелген. 2-суреттегі графиктерде барлық қоспалар ортаның рН-ын төмендеткенде оптикалық тығыздығы артатыны көрсетілген. Ортаның қышқылдығын аз ғана жоғарылатқанда оптикалық

тығыздық мәнінің лезде өзгеруі ПАҚ карбоксильді және гидроксильді топтарының, сондай-ақ МЦ құрамындағы жай эфирлі топтар арасындағы сутекті байланыстардың түзілу үрдісінің кооперативтігін көрсетеді.

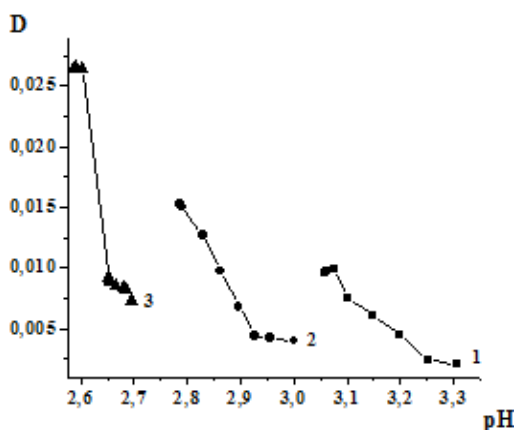
Бұл эффект жоғары концентрациялы қоспаларға тән. Бастапқы компоненттердің кез келген қатынастарында және молекулалық массаларында концентрациясы 0.1 негіз-моль/л ерітінділері үшін комплекс түзілудің дағдарыстық рН мәні рН=3,0 сәйкес келетіні анықталған.



ММ[ПАҚ]=450000, ММ[МЦ]= 40000
 [МЦ]=[ПАҚ]=0.01(1); 0.05(2); 0.1(3) негіз-моль/л

2-сурет. МЦ:ПАК=1:4(А), 1:2(В) сулы ерітінді қоспаларының оптикалық тығыздығының рН-қа тәуелділігі

3-суретте берілген графикте максималды оптикалық тығыздық мәні мен кооперативтілік эффектісінің төмендеуі көрсетілген. Бұдан ММ=2000 ПАҚ қатысында жүйеде комплекс түзілу үрдісінің қарқындылығы төмен жүретіні анықталды. Интерполимерлі әрекеттесу үрдісіне рН әсері бойынша алынған нәтижелер құрылым, араластыру шарты, полимерлердің құрылымы мен қасиеттерінің заңдылықтарын анығырақ түсінуге мүмкіндік береді.



ММ[ПАҚ]=450000, ММ[МЦ]= 40000
 [МЦ]=[ПАҚ]=0.01(1); 0.05(2); 0.1(3) негіз-моль/л

3-сурет. МЦ:ПАК=1:4сулы ерітінді қоспаларының оптикалық тығыздығының рН-қа тәуелділігі

Сонымен, жұмыста МЦ мен ПАҚ интерполимерлі комплекстүзілу үрдістерінің заңдылықтары турбидиметрия әдісімен зерттелді. Эрекеттесуші полимерлердің ММ мен концентрациялары ИПК түзілуіне айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Неғұрлым полимерлердің ММ мен концентрациясы жоғары болған сайын жүйедегі ИПК түзілуі артатыны көрсетілді. Бастапқы компоненттердің кез келген қатынастарында және молекулалық массаларында концентрациясы 0.1 негіз-моль/л ерітінділері үшін комплекс түзілудің дағдарыстық рН мәні $pH=3,0$ сәйкес келетіні анықталған.

Әдебиет

1. Плиско Е.А. Свойства эфиров целлюлозы // ЖОХ.- 1958.-Т. 28.- Вып.12.-С. 3214-3221
2. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiyi V.V. Interpolymer Complexes of Water – Soluble Nonionic Polysaccharides with Polycarboxylic Acids and Their Applications // Macromol. Biosci.- 2003.- V.3.- P.283-295
3. Куценко Л.И., Сантурян Ю.Г., Каретникова Е.Б. Исследование бикомпонентной системы метилцеллюлоза - поливинилпирролидон в растворе и твердом состоянии. // ЖПХ.- 2007.- Т. 80.- Вып.5. - С. 792-797
4. Петропавловский Г.А., Крунчак М.М., Васильева Г.Г. Интерполимерные реакции с участием эфиров целлюлозы // Cellulose Chem. a. Technol.- 1972.- V. 6.- N.2.- P.135-144

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ж.А. Нурпенсова, Р.А. Мангазбаева

В данной работе были изучены закономерности процессов образования интерполимерных комплексов в системе метилцеллюлозы и полиакриловой кислоты методом турбидиметрии. Показано, что повышение молекулярной массы и концентрации полимеров способствует эффективному образованию интерполимерных комплексов.

INVESTIGATION OF INTERPOLYMER COMPLEXES BASED ON METHYLCELLULOSE AND POLYACRYLIC ACID

Zh.A. Nurpeysova, R.A. Mangazbayeva

In the given work the patterns of formation interpolymer complexes in the methylcellulose and polyacrylic acid system were studied by turbidimetry. It is shown that the increase in molecular weight and concentration of polymers promotes efficient formation of interpolymer complexes.

УДК 544.7

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И НЕИОННОГО ПАВ ОП-10

К.И. Омарова, А.О. Адильбекова, К.Б. Мусабеков, А. Сатмбекова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

Изучены устойчивости прямых и обратных эмульсий в присутствии поликомплексов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот и неионного ПАВ ОП-10. Кроме того, рассмотрены закономерности моющего действия указанных поликомплексов на нефтяные подложки, нанесенные на твердые поверхности различной природы. Полученные результаты позволяют обосновать механизм вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем.

В настоящее время для регулирования процессов на различных границах раздела фаз успешно применяются композиционные системы типа полимер-полимер или полимер-ПАВ. Так для практики важны процессы пропитки пожароопасного сырья (уголь, фрезерный торф и т.д.) водными растворами для усиления их смачиваемости. Также стоит проблема увеличения вытеснения неполярных жидкостей из пористых систем (например, вытеснение остаточной нефти водой из нефтеносных пластов).

Ранее были установлены достаточно высокие скорости пропитки гидрофобных систем и вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем водными растворами

поликомплексов на основе полиэлектролитов и неионных ПАВ [1-3]. Сделано предположение, что одним из механизмов вытеснения является поверхностная диффузия макромолекул поликомплекса по поверхности капилляра под нефтью (моющее действие), возможность диспергирования, а также деэмульгирования нефти.

Целью нашей работы было изучение устойчивости прямых и обратных эмульсий в присутствии поликомплексов полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот и неионного ПАВ ОП-10. А также закономерности моющего действия указанных поликомплексов на нефтяные подложки, нанесенные на твердые поверхности различной природы. Полученные результаты позволят обосновать механизм вытеснения неполярных жидкостей из капиллярно-пористых систем.

Комплексообразование в системе поликислота (ПАК, ПМАК)- ОП-10 происходит в результате образования водородных связей между карбоксильными группами поликислот и атомами кислорода оксиэтиленовых групп ОП-10. При введении ОП-10 в водные растворы поликислот наблюдается снижение вязкости растворов, что свидетельствует о компактизации макромолекулярных цепей поликислот в результате гидрофобных взаимодействий и образования гидрофобизированного поликомплекса. Минимальные значения вязкости в системе ОП-10/ПАК достигаются в области $n=0.05-0.1$, а для ПМАК при $n=0.1-0.2$ (n -относительная концентрация ПАВ в смеси, $n=[\text{ПАВ}]/[\text{ПЭ}]$). Более высокие значения n для ПМАК связаны с наличием локальных компактных структур в макромолекуле ПМАК, что снижает число карбоксильных групп доступных для комплексообразования [4,5]. Указанный факт отражается на свойствах поликомплексов ОП-10/ПМАК на различных границах раздела фаз.

Поликислоты в присутствии ОП-10 проявляют высокую поверхностную активность. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов поликомплексов представлены на рисунке 1.

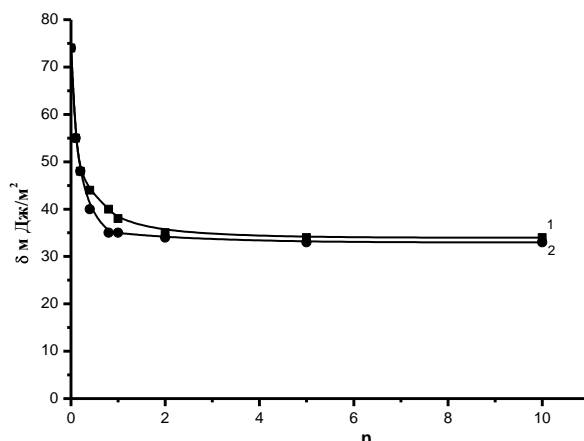


Рисунок 1. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов поликомплекса ПАК(ПМАК) - ОП-10.
1 – ПАК-ОП-10, 2 – ПМАК-ОП-10

Вклад в понижение поверхностного натяжения на границе вода/воздух вносят не только несвязанные молекулы ОП-10, но и полиэлектролитные комплексы ОП-10. Так, кривые σ - c для системы ОП-10/ПАК, степень связывания которой с ОП-10 выше [6], чем для ПМАК, расположены выше кривых для ПМАК. Данное предположение подтверждает и большее понижение поверхностного натяжения в случае поликомплексов.

Поликомплексы на основе поликислот и ОП-10 проявляют достаточно высокую поверхностную активность на границе вода/масло (толуол) – рисунок 2.

На границе раздела вода/толуол большая поверхностная активность наблюдается для системы ПМАК-ОП-10. Такое действие данного комплекса можно объяснить следующим образом. Введение ОП-10 в растворы поликислот можно рассматривать как оксиэтилирование макромолекулы. В области низких $n \ll 1$ макромолекулы взаимодействуют с отдельными молекулами ПАВ, при возрастании $n > 1$, (при высокой относительной концентрации ОП-10) концентрация ОП-10 превышает ККМ и в смеси количество мицеллярной фазы преобладает. При таких условиях термодинамически более выгодным является образование комплексов между полиэлектролитом и мицеллами ПАВ [7]. Структура такого комплекса может быть изображена схемой, представленной в работе [8]. При

взаимодействии макромолекул с мицеллами ПАВ образующийся поликомплекс сильно гидрофилизирован и будет стремиться в объем водной фазы. Однако ПМАК в результате конформационных изменений проявляет меньшую степень связывания ПАВ и соответственно его поликомплекс будет менее гидрофилизирован, что облегчает его выход на границу раздела фаз и дифференциацию по полярности.

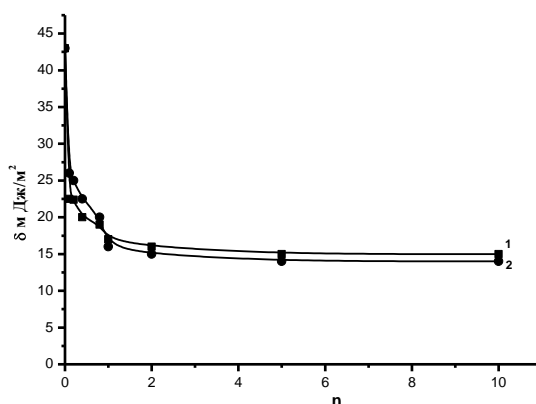


Рисунок 2. Изотерма поверхностного натяжения поликомплексов ПАК(ПМАК) - ОП-10 на границе раздела вода-толуол. 1 – ПАК-ОП-10, 2 – ПМАК-ОП-10.

Изменение межфазного натяжения будет, по-видимому, определяться не только адсорбцией поликомплекса, но и адсорбцией молекул ОП-10, концентрация которых в мицеллярной области будет постоянной и величина межфазного натяжения также достигает постоянного значения. Этот эффект будет сильнее проявляться с ростом n .

Гидрофилизированность поликомплексов ОП-10 приводит к распределению их в объеме водной фазы, особенно в области высоких $n > 0.8-1.0$. Поэтому и наблюдается снижение величины адсорбции поликомплекса на границе раздела вода/масло (рисунок 3).

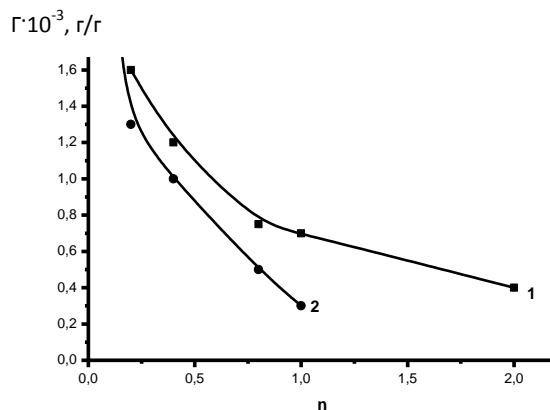


Рисунок 3. Изотермы адсорбции поликомплексов ПМАК-ОП-10 (кривая 1), ПАК-ОП-10 (кривая 2).

В то же время адсорбция более гидрофобных поликомплексов ПМАК-ОП-10 выше адсорбции комплексов ПАК-ОП-10.

Как отмечали выше, для водных растворов исследуемых поликомплексов были установлены высокие скорости вытеснения неполярных жидкостей (гексан, 50 и 70% растворы нефти в керосине) из пористых систем при $n > 2$ (5-10). Основным предполагаемым механизмом вытеснения является моющее и деэмульгирующее действие поликомплексов на нефть. Для подтверждения данного механизма была изучена устойчивость прямых и обратных эмульсий на основе толуола и воды, а также нефтяных эмульсий. Зависимость времени полного расслоения различных типов эмульсий от относительной концентрации ОП-10 приведены на рисунке 4.

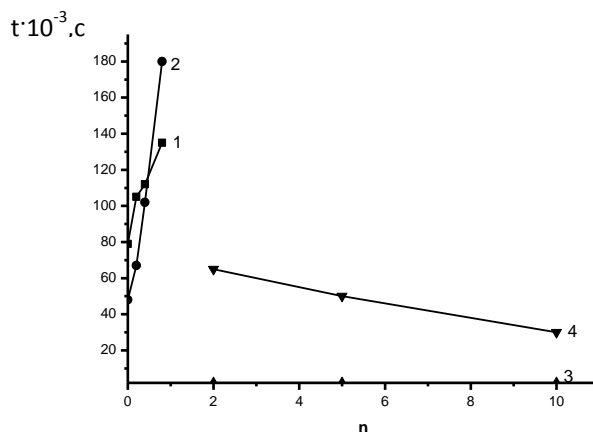


Рисунок 4. Зависимость времени жизни различных типов эмульсий от относительной концентрации ОП-10.

1 – ПАК (прямая эмульсия), 2 – ПМАК (прямая эмульсия), 3 - ПАК (обратная эмульсия), 4 - ПМАК (обратная эмульсия).

Время жизни прямых эмульсий на основе толуола и воды (концентрация дисперсной фазы - толуола 30%) резко возрастает с увеличением n и при $n > 1$ эмульсии становятся безгранично устойчивыми (время наблюдения 10-12 дней).

В случае обратных эмульсий на основе толуола и воды (дисперсная фаза вода – 30%) при малых n (0.05- 0.5) длительное время сохраняют устойчивость (время наблюдения 7 дней). Быстрое расслоение эмульсии наблюдается в присутствии комплекса ПАК-ОП-10 при $n > 0.8$.

Обычно при высокой концентрации устойчивость эмульсий обеспечивается стабилизатором, так называемым *эмульгатором*, в качестве которых используются ПАВ, способные понижать поверхностное натяжение на границе вода/масло в результате адсорбции на этой границе. Из двух исследованных поликомплексов большей адсорбционной способностью обладает поликомплекс ПМАК-ОП-10. Для данного комплекса время полного расслоения эмульсии медленно уменьшается с ростом n и при $n \sim 10$ наблюдается почти полное разрушение эмульсии.

Такая же закономерность наблюдается и для нефтяных эмульсий (содержание воды 30%, рисунок 5).

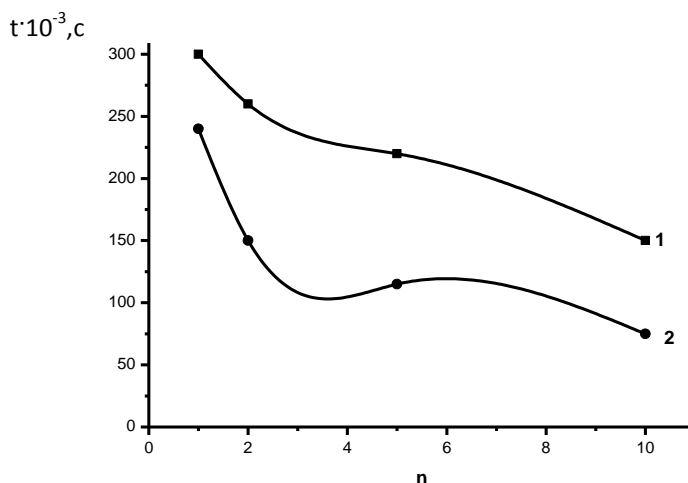


Рисунок 5. Изменение времени полного расслоения нефтяной эмульсии от относительной концентрации ОП-10 (1 – ПМАК, 2 - ПАК).

Время полного расслоения нефтяных эмульсий в сравнении с модельными выше, в результате стабилизирующего действия компонентов нефти. Однако сильное уменьшение времени (от 300 до 80 минут) с ростом n подтверждает деэмульгирующее действие поликомплексов на обратные эмульсии (в том числе и на нефтяные).

Исследованные поликомплексы оказывают смачивающее действие на подложки из нефти, сформированные на поверхности стекла. Наблюдалось растекание водных растворов поликомплексов по поверхности пленки нефти и растекание возрастает с повышением n (углы смачивания уменьшаются от 90° до 30°). Такое понижение углов смачивания связано с понижением поверхностного натяжения на границе нефть/водный раствор поликомплексов (аналогично межфазной границе вода/толуол). При этом наблюдалось отслоение нефти от поверхности стекла. Поэтому было изучено моющее действие на нефть водных растворов поликомплексов.

Моющее действие оценивали по уменьшению веса нефтяной подложки при выдерживании их в водных растворах поликомплексов, а также по смещению нефтяного слоя при самопроизвольном растекании капли раствора, нанесенного на границу раздела нефтяного слоя и чистой поверхности стекла.

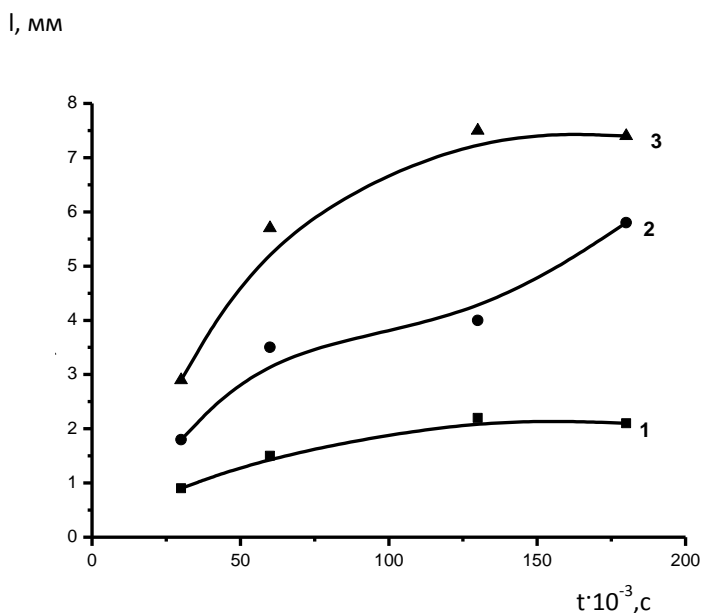


Рисунок 6. Смещение нефтяного слоя на стекле при самопроизвольном растекании капли водного раствора поликомплекса ПАК-ОП-10, 1 – $[n=0,1]$, 2 – $[n=1]$, 3 – $[n=10]$.

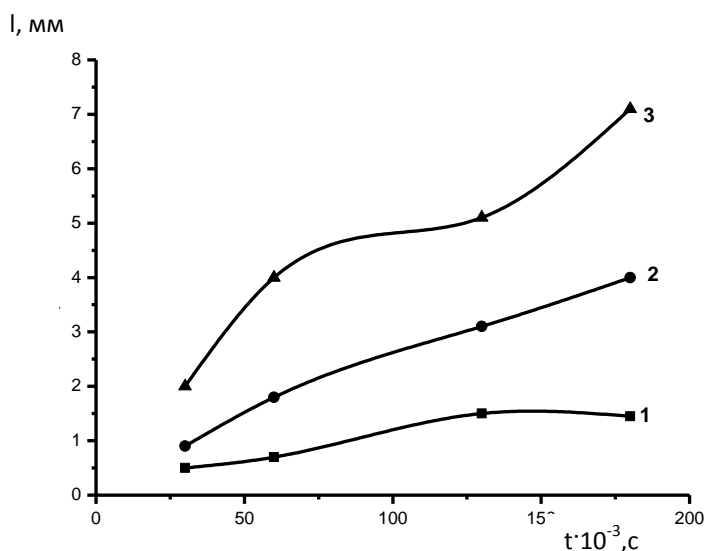


Рисунок 7. Смещение нефтяного слоя на стекле при самопроизвольном растекании капли водного раствора поликомплекса ПМАК-ОП-10, 1 – $[n=0,1]$, 2 – $[n=1]$, 3 – $[n=10]$.

Установлено возрастание потери веса с ростом времени выдерживания в водных растворах поликомплексов и с увеличением относительной концентрации ОП-10 в смеси.

Также наблюдается смещение нефтяного слоя при самопроизвольном растекании капли раствора (рисунок 6,7). При увеличении соотношения компонентов (полиэлектролит, ОП-10) смещение возрастает. Для относительно гидрофобного комплекса на основе ПМАК/ОП-10 наблюдаются меньшие потери веса и величины смещения нефтяного слоя.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность проявления диффузионного механизма (поверхностная диффузия макромолекул поликомплекса по поверхности капилляра под нефтью – моющее действие) и деэмульгирующего действия на нефть при вытеснении нефти из капиллярно-пористых систем водными растворами поликомплексов на основе синтетических полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ.

Литература

1. Амриева Ш.Р., Омарова К.И., Мусабеков К.Б. Вытеснение неполярных жидкостей водными растворами поликомплексов из капиллярных систем // Вестник КазНУ. Серия химич.-2006.-№3.-С.116-121.
2. Amrieva Sh.R., Omarova K.I., Musabekov K.B. The displacement of nonpolar liquids by water solutions of polycomplexes on the base of SAS and polyelectrolytes from porous systems//Тез.докл. XIII Межд.конф. "Поверхностные силы". – Москва, 2006. – С.115.
3. Амриева Ш.Р., Омарова К.И., Мусабеков К.Б. Впитывание водных растворов полиэлектролитов и поликомплексов неионных ПАВ в пористые системы// Химический журнал Казахстана. – 2006. – №3. – С. 208-214.
4. Омарова К.И., Амриева Ш.Р., Мусабеков К.Б., Пропитка пористых систем водными растворами полиэлектролитов и поликомплексов неионных ПАВ// Вестник КазНУ. Серия химич. -№1(45). – 2007. С.454-457.
5. Мусабеков К.Б., Пальмер В.Г. Межмолекулярная ассоциация в системе поликислота – неионное поверхностно-активное вещество. Тез. Докл. II Всесоюзн. Конф. «Водорастворимые полимеры и их применение», Иркутск, 1982.- С.112.
6. Мусабеков К.Б., Пальмер В.Г., Юй-Цун-син Т.И. Ассоциация и солнобилизация в системе слабоосновный полиэлектролит – неионное ПАВ. Высокомолек. Соед. -1988.-Т.30А, №8.-С.1679-1683.
7. Барановский Ю.В., Досева В., Шенков С. Взаимодействие между полиакриловой кислотой и неионогенными поверхностно-активными веществами на основе монозамещенных полиэтиленгликолей //Коллоидн. журн.-1995.-Т.57, №3.-С.293-298
8. Барановский Ю.В., Калева В., Шенков С. Комплексообразование между ПМАК и эфирами полиэтиленгликоля. //Коллоидн. Журн.-1994.-Т.56, №1.- С.20-26.

ПОЛИАКРИЛ, ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛДАРЫ ЖӘНЕ ИОНДЫ ЕМЕС БАЗ - ОП-10 НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИКОМПЛЕКСТЕР ҚАТЫСЫНДАҒЫ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Қ.И. Омарова, А.О. Адильбекова, Қ.Б. Мусабеков, А. Сатмбекова

Полиакрил (ПАК), полиметакрил қышқылдары (ПМАК) және ионды емес БАЗ ОП-10-ның поликомплекстерінің қатысындағы тұра және кері эмульсиялардың тұрақтылығы зерделенді. Оған қоса мұнай жағылған табиғаты әртүрлі қатты беттерге көрсетілген поликомплексстердің жұғыштық әсерінің заңдылықтары қарастырылды. Алынған мәліметтер капиллярлы-кеуекті жүйелерден полярсыз сұйықтардың ығыстыруы механизмін негіздеуге мүмкіндік береді.

STABILITY OF EMULSION AT THE PRESENCE OF POLYCOMPLEXES BASED ON POLYACRILIC AND POLYMETHACRYLIC ACIDS AND NONIONIC SURFACTANT OP-10

K.I. Omarova, A.O. Adilbekova, K.B. Musabekov, A. Satmbekova

Stability of straight and reverse emulsions based on polyacrilic and polymethacrylic acids and nonionic surfactant OP-10 was studied. Detergency of these polycomplexes on oil substrate covered on solid surfaces of different nature were considered. The results obtained allow explain the mechanism of exlusion of non-polar liquids from capillary-porous systems.

УДК 622.765.06

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ АКА-9 ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЫРЬЯ НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА

**Д.А. Омарова, Р.А. Байжуманова, А.О. Абдикулова, Н.К. Тусупбаев²,
С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов**

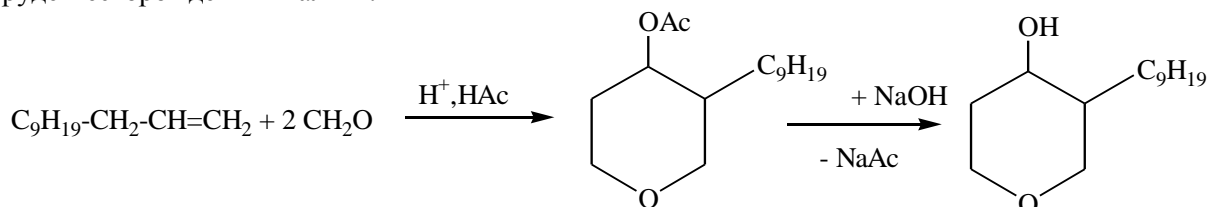
**¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
АО ЦНЗМО, Алматы, Казахстан, e-mail: omarova_da@mail.ru
Центр наук о Земле, металлургии и обогащения, e-mail: nesipbay@mail.ru**

В данной статье приведен полный синтез и свойства нового пенообразователя АКА-9 для усовершенствования процесса флотации полиметаллического сырья Казахстана, на базе продуктов переработки углеводородного сырья. Приведены результаты извлечений металлов из руды месторождения Шалкия.

С каждым годом ухудшается качество минерального сырья, поступающего на обогатительные фабрики, снижается обогатимость руд, уменьшается содержание в них ценных компонентов. Применяемые флотореагенты мало эффективны, поэтому необходимо создать новые.

В последние годы на кафедре химии и химической технологии органических веществ, природных соединений и полимеров совместно с лабораторией флотореагентов и обогащения АО ЦНЗМО ведутся интенсивные работы по поиску новых эффективных флотреагентов и разработке оптимального флотационного режима обогащения полиметаллического сырья. Итогом этих работ стали флотореагенты серии КСК, позволившие увеличить выход меди и свинца в концентрат, уменьшить расход флотореагентов на 30% и снизить экономические затраты.

В продолжение этих работ был осуществлен синтез пенообразователя АКА-9, исследованы некоторые его коллоидно-химические свойства и проведены лабораторные флотационные испытания на руде месторождения Шалкия.



Структура полученного 3-нонилтетрагидропиран-4-ола была доказана анализом ИК-спектроскопии.

Исследованы коллоидно-химические свойства полученного реагента АКА-9, является хорошим пенообразователем, снижает энергию поверхностного натяжения. Измерение поверхностного натяжения полученного реагента АКА-9 проводились сталагмометрическим методом, в сравнении с используемым в промышленности реагентом Т-80 (Таблицы 1 и 2).

Таблица 1. Значения измерения поверхностного натяжения реагента Т-80

	N1	N2	<N>	σ
Вода/спирт	77	78	78	41,36
0,0625	87	86	86	37,51
0,125	87	87	87	37,08
0,25	88	89	88	36,66
0,5	89	89	89	36,24
1	92	93	92	35,06

Таблица 2. значения измерения поверхностного натяжения нового реагента АКА-9 (3-нонилтетрагидропиран-4-ола)

	N1	N2	<N>	σ
Вода/спирт	37	38	38	71,96

0,0625	42	41	42	65,11
0,125	43	44	44	62,14
0,25	49	49	49	55,80
0,5	56	57	57	47,97
1	68	69	68	40,21

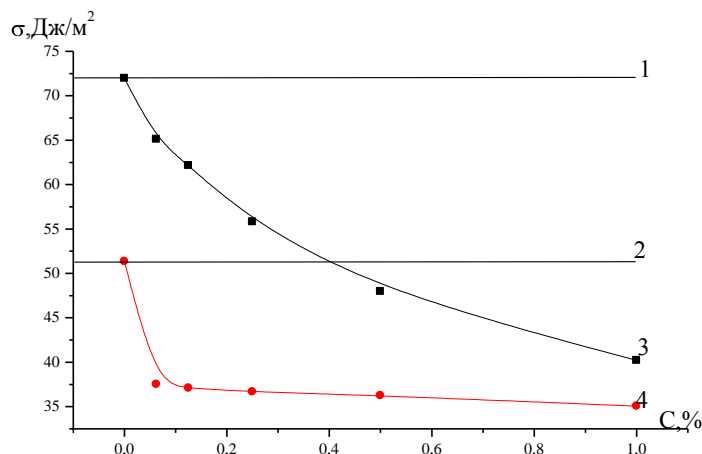


Рисунок 1. Зависимость поверхностного натяжения реагентов от концентрации растворов.
1 – вода; 2 – спирт-вода 1:1; 3 – реагент Т-80; 4 – реагент АКА-9

Известно, что низкомолекулярные спирты, метиловый и этиловый обладают способностью снижать пенообразование, несмотря на это АКА-9 в спиртово-водном растворе обладает достаточной поверхностной активностью для образования пены. По мере уменьшения поверхностного натяжения раствора его пенообразующая способность постепенно увеличивается. При этом для получения одинакового объема пены затрачивается меньшая работа, и запас свободной поверхностной энергии уменьшается.

Было проведено несколько опытов флотации с применением реагента – пенообразователя АКА-9 на руде Шалкия в лаборатории флотореагентов и обогащения АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения». Исследования проводились в сравнении с традиционным вспенивателем Т-80. В качестве нового пенообразователя применялся АКА-9. Исследовалось действие данного реагента на флотацию углистых сланцев в полиметаллической руде месторождения Шалкия. Опыты проводились на смешанной пробе руды верхнего и нижнего рудного тела при соотношении 1:1. Схема флотации и реагентный режим приведены на рисунке 2.

Схема включала измельчение руды до 98 % класса $-0,074$ мм, флотацию углистых сланцев, свинцовый и цинковый цикл. Свинцовый цикл состоял из основной свинцовой флотации, контрольной флотации и двух перечисток свинцового концентрата. Цинковый цикл состоял из основной цинковой флотации, двух контрольных флотаций и двух перечисток цинкового концентрата. Перед флотацией углистых сланцев проводилась обработка руды азрацией в течение 10 минут в присутствии пенообразователя. Новые пенообразователи подавались только в угольную флотацию для улучшения флотиремости углистых сланцев. Расход пенообразователя во флотации углистых сланцев составлял 100-150 г/т. В основную свинцовую флотацию подавались сернистый натрий, цинковый купорос и цианид натрия для депрессии цинковых минералов, собиратель – бутиловый ксантогенат натрия, пенообразователь – Т-80. В контрольную свинцовую флотацию подавали собиратель и вспениватель, в перечистки – цинковый купорос и цианид натрия для дополнительной депрессии цинка. В основную цинковую флотацию подавали регулятор среды – известь, для создания $pH=10-10,5$, медный купорос, как активатор цинковых минералов, собиратель – бутиловый ксантогенат натрия, пенообразователь – Т-80. В контрольные цинковые флотации подавали активатор, собиратель и вспениватель, в перечистки – известь для создания $pH=10,5-10,8$ и жидкое стекло для депрессии пустой породы. Расходы реагентов указаны на рисунке 2.

Результаты, приведенные в таблице 3, показывают, что наилучшим пенообразователем для флотации угольных сланцев является АКА-9. Извлечение органического углерода при использовании АКА-9 увеличивается на 7,55 % по сравнению с Т-80. Содержание органического углерода в угольных сланцах возрастает на 2,8 %.

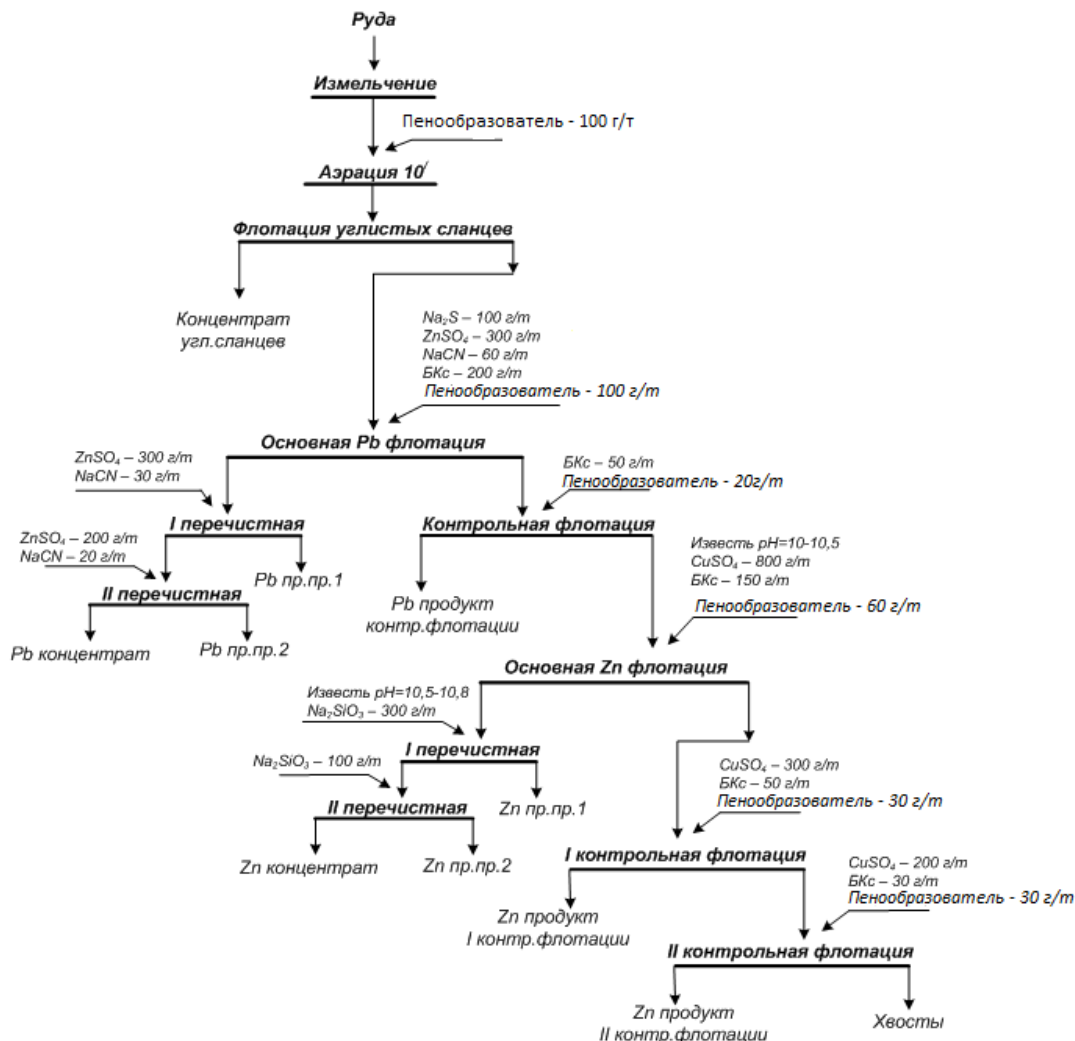


Рисунок 2. Схема и реагентный режим флотации полиметаллической руды месторождения Шалкия

Таблица 3. Результаты флотации углистых сланцев с применением различных пенообразователей

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание $C_{орг}$, %	Извлечение $C_{орг}$, %	Примечание
Конц. угольных сланцев	2,04	5,25	11,79	Т-80 100 г/т
Pb концентрат	1,80	6,33	12,54	
Pb пр.пр.1	3,32	1,35	4,93	
Pb пр.пр.2	1,31	3,13	4,51	
Pb к-т контрольной фл.	2,82	1,48	4,59	
Zn пр.пр.1	4,92	0,7	3,79	
Zn пр.пр.2	1,48	1,03	1,68	
Zn к-т контрольной фл.	2,98	0,98	3,21	
Zn концентрат	6,32	1,25	8,70	
Отвальные хвосты	73,03	0,55	44,24	
Исходная руда	100	0,91	100	
Конц. угольных сланцев	2,24	8,04	19,34	АКА-9 100 г/т
Pb концентрат	1,85	4,69	9,32	
Pb пр.пр.1	4,19	0,72	3,24	
Pb пр.пр.2	1,47	1,93	3,05	

Pb к-т контрольной фл.	3,10	0,94	3,13
Zn пр.пр.1	7,28	0,66	5,16
Zn пр.пр.2	2,14	1,2	2,76
Zn к-т контрольной фл. I	2,52	0,73	1,98
Zn к-т контрольной фл. II	2,57	0,75	2,07
Zn концентрат	7,27	1,18	9,21
Отвальные хвосты	65,38	0,58	40,75
Исходная руда	100	0,93	100

Экспериментальная часть

Для синтеза пенообразователя АКА-9 применяется додецен-1 и параформ. Синтез включает в себя несколько стадий. Взаимодействие оксиметилирование додецена-1 параформом, щелочной гидролиз продукта оксиметилирования параформом в уксусной кислоте. Оксиметилирование проводят в круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 200 мл ледяной уксусной кислоты, 3 мл концентрированной серной кислоты и 0,5 М параформа. Содержимое колбы нагревают до 65-70⁰С и из капельной воронки прикапывают 0,25 додецена-1. Во время прикапывания температура смеси поднимается на 10-15⁰С. По окончании прикапывания реакционную массу нагревают до 90-95⁰С, выдерживают при этой температуре в течение 2-х часов и оставляют на ночь. На следующий день из реакционной смеси отгоняют уксусную кислоту в вакууме водоструйного насоса, остаток разбавляют 200 мл воды и экстрагируют три раза по 50 мл бензола. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют дважды в вакууме масляного насоса. Полученный 3-нониттетрагидропиран-4-ол помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, кипятят в течение 8 часов в 100 мл водно-спиртовой смеси, содержащей 5г гидроксида натрия. После чего отгоняют спирт, одновременно добавляя воду, экстрагируют многократно эфиром. Эфирные вытяжки сушат над прокаленным сульфатом магния, фильтруют, упаривают и остаток перегоняют в вакууме масляного насоса.

Структура полученного 3-нониттетрагидропиран-4-ола была доказана анализом ИК-спектроскопии.

Литература

1. Дуденков С.В., Шубов Л.Я., Глазунов Л.А. и др. Основы теории и практика применения флотационных реагентов.- М.: «Недра», 1969.- С. 25-28.
2. Синтезы гетероциклических соединений / Под ред. А.А. Арояна - вып. 10 - Ереван: АН Арм. ССР - 1975. - С. 68-69.

ПОЛИМЕТАЛДЫ ШИКІЗАТТЫ БАЙЫТУ ПРОЦЕСТЕРІНЕ АРНАЛҒАН ҚАЗАҚСТАН КӨМІРСУТЕК ӨНІМДЕРІН ҚОЛДАНЫП ЖАҢА ОТАНДЫҚ АКА-9 ФЛОТОРЕАГЕНТІН СИНТЕЗДЕУ

Д.А. Омарова, Р.А. Байжуманова, А.О. Абдикулова, Н.К. Тусупбаев, С.Н. Калугин, Ж.А. Абилов

Мақалада жаңа отандық АКА-9 флотореагентінің синтезі, қасиеттері, оның Қазақстанның полиметалдық шикізатын байыту процестерін жетілдіру жолдары қарастырылған. АКА-9 флотореагенті жасау жолында мұнай өндеу өнімдері қолданылған. «Шалқия» кен байыту орнында өндірілген полиметалды шикізатты флотациялау нәтижелері көрсетілген.

THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE NEW FOAM AKA-9 TO IMPROVE THE FLOTATION PROCESS OF KAZAKHSTANS POLIMETALLIC RAW MATERIALS, WHICH BASED ON HYDROCARBON PRODUCTS

D.A. Omarova, R.A. Baizhumanova, A.O. Abdikulova, N.K. Tusupbaev², S.N. Kalugin, J.A. Abilov

This article has complete synthesis and properties of the new foam AKA-9 to improve the flotation process of Kazakhstans polimetallic raw materials, which based on hydrocarbon products. The results of the extraction metals from ore deposits Shalkiya.

УДК 514.124.

ТЕОРИИ УПРАВЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ, ПРОТЕКАЮЩИМИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО-ЖИДКОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Х.К. Оспанов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Разработана теория управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело-жидкость.

Теория управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело-жидкость и перспективы ее использования состоит из трех разделов:

1) создание теории реакционной способности твердых веществ (минералов) применительно к переработке минерального сырья (гидрометаллургия, флотация, химическая технология, геохимические процессы) научные открытия № 238 (Москва) 2003 г.;

2) разработка общих принципов эффективно действующих реагентов для вскрытия (растворения) труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья научные открытия № 378 (Москва) 2009 г.;

3) разработка общих принципов урегулирования эффекта гальванического действия между сульфидами в условиях гидрохимического процесса научные открытия № 255 (Москва) 2004 г.

Изложению первого, второго и третьего разделов в сокращенном варианте не раскрывая физический смысл основных теоретических положений (на примере сульфидных, оксидных минералов) посвящена настоящая работа.

I Создание теории реакционной способности твердых веществ (минералов) применительно к переработке минерального сырья (гидрометаллургия, флотация, химическая технология, геохимические процессы). В настоящее время одной из фундаментальных задач в области физической химии является построение теории реакционной способности минералов (твердых веществ) и создание общих принципов прогнозирования скорости неизученных конкурирующих реакций с использованием нетрадиционного термодинамического подхода.

Общая ситуация в области гидрохимического процесса такова, что до настоящего времени отсутствует количественная теория, способная предсказать скорость даже элементарной химической реакции, так же невозможно ответить на вопрос (без проведения эксперимента) почему в одном каком-то растворителе одно вещество растворяется лучше, а другое хуже.

Для ответа на вышеуказанные вопросы нами предложена новая термодинамическая функция - средняя атомная энергия Гиббса образования ($\Delta_f \overline{G}^0$), выраженная в кДж/(моль-атом), позволяющая не только количественно прогнозировать последовательность прохождений реакций растворения минералов по отношению к данному растворяющему реагенту, т.е. предсказать различия реакционной способности минералов (в ряду сходных веществ), но и хорошо коррелирующая со скоростью процессов [1-5]. В целом, автором с использованием средней атомной энергии Гиббса образования твердых веществ установлен ряд важных положений составляющих основу нового закона

Общеизвестно, что многие твердые вещества имеют сложный состав, особенно природные минералы. Поэтому, учитывая, что все природные минералы, (а также многие твердые вещества), сильно различаются по составу, мы сочли целесообразным пользоваться величинами $\Delta_f G^0$, отнесенными к числу атомов, соответствующих простейшей формуле, чтобы говорить о некотором «среднем» вкладе атомов, поскольку точный вклад каждого из них в значение $\Delta_f G^0$ неизвестен.

Нахождения значения величины средней атомной энергии Гиббса образования твердых веществ проводился по формуле, предложенной автором [1-5]:

$$-\Delta_f \overline{G}^0 = -\frac{\Delta_f G^0}{n}, \text{ где „ n ” число атомов (в брутте формуле) в твердом веществе. То есть,}$$

нами предложена новая термодинамическая величина $\Delta_f \overline{G}^0$, так называемая средняя атомная энергия Гиббса образования минералов (кДж/(моль · атом)).

Отсюда следует, что «реакционная способность минерала зависит не только от природы составляющих атомов (правила аддитивности), но и от структурных единиц твердых веществ, которые включают в себя различные количества неодинаковых атомов и различные типы связи» (первое положение).

В качестве основного объекта вначале изучали различия реакционной способности сульфидов, силикатов, оксидов в зависимости от величины $\Delta_f \bar{G}^0$, ибо они являются важным сырьем в цветной металлургии и химической промышленности.

На основании сравнения величины средней атомной энергии Гиббса образования ($\Delta_f \bar{G}^0$) составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов различных металлов (в пределах однотипных веществ), но в качестве примера ниже приводятся рассчитанные нами справочные данные термодинамических характеристик не которых минералов относящийся к различному классу (таблица 1-4).

Таблица 1 – Стандартные энергия Гиббса ($\Delta_f G^0$) и средние атомные энергия Гиббса образования сульфидов ($\Delta_f \bar{G}^0$)

Минерал	Формула	$-\Delta_f G^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta_f \bar{G}^0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$
Ялпаит	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$	181,8	15,1
Реальгар	AsS	35,1	17,5
Аурупигмент	As_2S_3	95,4	19,1
Штроммейерит	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$	122,0	20,3
Халькозин (ромб)	Cu_2S (р)	79,5	26,4
Теннантит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$	381,8	27,2
Тетраэдрит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	392,5	28,0
Халькозин (гекс)	Cu_2S	86,2	28,7
Аргентит	Ag_2S^*	87,9	29,3
Висмутин	Bi_2S_3	153,1	30,6
Антимонит	Sb_2S_3	156,1	31,2
Борнит(I)	Cu_5FeS_4	322,3	32,2
Борнит(II)	$\text{Cu}_3\text{FeS}_3^*$	236,3	33,7
Арсено-пирит	FeAsS	109,6	36,5
Ковеллин	CuS	76,2	38,6
Кубанит	$\text{CuFe}_2\text{S}_3^*$	303,6	43,6
Гептасульфид рения	Re_2S_7^*	395,0	43,8
Халько-пирит	CuFeS_2	178,7	44,7
Галенит	PbS	98,7	49,4
Пирит	FeS_2	162,8	54,4
Дисульфид Рения	ReS_2	178,2	59,4
Молибденит	MoS_2	226,1	75,3
Сфалерит	ZnS	203,8	101,8

Анализ термодинамического ряда показывает, что реакционная способность сульфидов с увеличением роста абсолютных значений средней атомной энергии Гиббса образования закономерно уменьшается в направлении от ялпаита к сфалериту: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S} > \text{AsS} > \text{As}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S} > \text{Cu}_2\text{S}_{(\text{номб})} > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S}_{\text{гекс}} > \text{Ag}_2\text{S} > \text{Bi}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{FeAsS} > \text{CuS} > \text{CuFe}_2\text{S}_3 > \text{CuFeS}_2 > \text{PbS} > \text{FeS}_2 > \text{Re}_2\text{S}_7 > \text{ReS}_2 > \text{MoS}_2 > \text{ZnS}$. (таблицы 1).

Таблица 2 - Стандартные энергии Гиббса ($\Delta_f G^0$), средние атомные энергии Гиббса образования минералов меди ($\Delta_f \bar{G}^0$)

Минерал	Формула	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}^0$, кДж/моль-атом
Менаталлит	CuCl_2	172,8	57,3
Нонтоцит	CuCl	119,2	59,6
Атакамит*	$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$	1341,4	74,5
Брошантит*	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	1818,0	86,6
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	900,3	90,0
Азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	1430,9	95,4
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1207,5	150,9
Элит	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4166,8	156,4

При сравнении средней атомной энергии Гиббса образования окисленных минералов меди: $\text{CuCl}_2 > \text{CuCl} > \text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 > \text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 > \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 > 2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 > \text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается закономерное изменение их реакционная способность при переходе от менаталлита к элиту, (таблица 2).

Таблица 3 - Стандартные значения энергии Гиббса образования ($\Delta_f G^0$) и средние атомные энергии Гиббса образования ($\Delta_f \bar{G}^0$) сульфидных минералов, содержащих сурьму

Минералы	Формула	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	Количество атомов в структурной единице, n	$-\Delta_f \bar{G}^0$, кДж/моль-атом
Пираргирит	Ag_3SbS_3	133,4	7	19,1
Боливиан	$\text{Ag}_2\text{S} \cdot 6\text{Sb}_2\text{S}_3$	921,5	33	27,8
Тэтраэдрит	$3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	392,5	14	28,0
Халькостибнит	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	226,9	8	28,4
Антимонит	Sb_2S_3	156,1	5	31,2
Бертьерит	$\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	234,8	7	33,5
Овихиит	$5\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$	944,4	28	33,7
Платионит	$5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$	1051,3	30	35,0
Кобелит	$6\text{PbS} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	1198,0	32	37,4
Буланжерит	$5\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	756,7	20	37,9

Составленный новый термодинамический ряд последовательности растворения минералов сульфидов сурьмы на основании сравнения величины средней атомной энергии Гиббса образования ($\Delta_f \bar{G}^0$): $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 > \text{Ag}_2\text{S} \cdot 6\text{Sb}_2\text{S}_3 > 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{Sb}_2\text{S}_3 > \text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > 5\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3 > 5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3 > 6\text{PbS} \cdot 3\text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 > 5\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ показывает, что их реакционная способность уменьшается при переходе пираргирита к буланжерита с увеличением отрицательных значений ($\Delta_f \bar{G}^0$) (таблица 3).

С использованием средней атомной энергии Гиббса образования составлен новый термодинамический ряд последовательности растворения часто встречающихся в природе минералов бериллия. $\text{Fe}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2 > \text{Zn}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2 > \text{Mn}_8(\text{BeSiO}_4)_6\text{S}_2 > \text{Be}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 > \text{Al}_2(\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8)(\text{OH})_8 > \text{Be}_2\text{SiO}_4 > \text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, которые закономерно уменьшается при переходе от даналита к бериллию (таблица 4).

Таблица 4 Стандартные энергии Гиббса ($\Delta_f G^0$), средние атомные энергия Гиббса образования - $\Delta_f \bar{G}^0$ и $-\Delta_f G^0_{373/n}$, минералов бериллия

Название минерала	Формула	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	$-\Delta_f \bar{G}^0$, кДж/моль- атом
Даналит	$Fe_8(BeSiO_4)_6S_2$	10420,6	226,5
Гентгельвин	$Zn_8(BeSiO_4)_6S_2$	11075,4	240,7
Гельвин	$Mn_8(BeSiO_4)_6S_2$	11322,3	246,1
Бертрандит	$Be_4(Si_2O_7)(OH)_2$	4299,3	252,9
Эвклаз	$Al_2(Be_2Si_2O_8)(OH)_8$	4710,0	261,1
Фенакит	Be_2SiO_4	2030,5	290,0
Берилл	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$	8513,0	294,0

Анализ термодинамического ряда по значениям величин $\Delta_f \bar{G}^0$, приведенных в таблицах 1-4 показывают, что реакционная способность сульфидов при переходе от ялпаита к сфалериту (таблица 1), от менаталлита к элиту (таблица 2), от пераргирата к буланжерита (таблица 3), от даналита к Бериллу (таблица 4), закономерно уменьшается с увеличением отрицательных значений $\Delta_f \bar{G}^0$. Из этого вытекает второе положение: «рост абсолютных значений средней атомной энергии Гиббса образования в ряду минералов-аналогов свидетельствует об уменьшении их реакционной способности».

Величина средней атомной энергии Гиббса образования ($\Delta_f \bar{G}^0$) может служить мерой оценки реакционной способности минерала по отношению к действию реагентов: по ней можно количественно предсказать последовательность перехода минералов в раствор при обработке его соответствующими реагентами (таблица 5). Так например, из сопоставления термодинамических свойств сульфидных минералов меди следует, что халькозин должен обладать наибольшей реакционной способностью к действию комплексообразующих реагентов и окислителей, так как у него значение $\Delta_f \bar{G}^0$ меньше, чем у борнита и других сульфидов (таблица 5). Следовательно, для полного перевода меди из халькозина в раствор при одинаковых условиях должно затрачиваться меньше энергии, т.е. взаимодействие халькозина с реагентами должно идти легче, чем у остальных сульфидов меди. Такое объяснение характерен и для других минералов

В целом осуществлен качественный и количественный прогноз различия реакционной способности для минералов металлов Be, Cu, Zn, Pb, Sb, Bi, Ag, Au, Se, Te, W, Mo, Re, U, где их реакционная способность симбатно изменяется с изменением величины $\Delta_f \bar{G}^0$ по отношению к данному реагенту без проведения эксперимента, впоследствии подтвержденным многочисленными экспериментальными кинетическими характеристиками (W, K, E_a) [1-5]. Как показывают приведенные примеры (таблица 5) (некоторые из многочисленных имеющихся) по сопоставлению опыта и прогноза (без проведения эксперимента), величины средней атомной энергии Гиббса, в первом приближении, служат мерой количественной оценки реакционной способности конкурирующих минералов по отношению к действию реагентов, по ним можно количественно прогнозировать последовательность перехода минералов в раствор при их обработке одинаковыми растворителями.

Таблица 5 Сравнительные данные по извлечению меди, мышьяка, сурьмы, железа (в %) из сульфидов в раствор при обработке комплексообразующими реагентами и окислителями (продолжительность перемешивания реакционной смеси 30 мин, размер частиц – 0,074 мм, навеска 50 мг, объем растворителя – 50 мл (n = 4; α – 0,95)

Название минерала	формула	$-\Delta_f \bar{G}^0$, кДж/ моль- атом	1 М HCl	0,65 м Na ₂ S	0,22 М унит иол + 1М NH ₄ OH	5% FeCl ₃ + 1М HCl	4,4 М Hac и 8% Thio	1 М NH ₄ O H	2 М HCl и 8% Thio
Ялпаит	Cu ₂ S · 3Ag ₂ S	15,1	-	-	100	-	-	-	-
Реальгар	AsS	17,1	65,0	100,0	100	100,0	100	81,0	100,0
Аурупигмент	As ₂ S ₃	19,2	58,0	93,0	98- 99	97,0	100	62,5	100,0
Халькозин (ромб)	Cu ₂ S _(р)	26,4	36,2	5,5	96	54,3	98	24,8	100,0
Теннантит	3Cu ₂ S · As ₂ S ₃	27,2	22,0	4,0	90- 92	41,0	25	6,5	98,8
Тетраэдрит	3Cu ₂ S · Sb ₂ S ₃	28,0	21,6	2,2	89- 87	38,1	22	4,3	97,5
Аргентит	Ag ₂ S	29,3	-	-	8,0	-	12	3,0	97,1
Висмутин	Bi ₂ S ₃	30,6	20,9	2,0	-	34,5	-	-	-
Антимонит	Sb ₂ S ₃	31,2	20,6	1,8	-	33,5	-	-	-
Борнит (I)	Cu ₅ FeS ₄	32,2	20,0	0,8	7,5	30,2	8-9	2,4	96,7
Борнит (II)	Cu ₃ FeS ₃	33,5	10,0	0,5	-	-	-	-	96,1
Арсенопирит	FeAsS	36,5	4,0	0,2	1,5	3,9	0,6	-	-
Халькопирит	CuFeS ₂	44,7	1,4	нр	1,0	2,1	0,2	0,2	1-2
Пирит	FeS ₂	54,7	0,1	нр	нр	0,5	нр	нр	0,25
Молибденит	MoS ₂	75,3	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Сфалерит	ZnS	101,8	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр

Экспериментальная проверка подтвердила правомерность данного теоретического прогноза. В качестве примера приводим данные в таблице 5. В таблице 5 для количественного сравнения реакционной способности сульфидов, сложных оксидов, при их взаимодействии с некоторыми комплексообразующими реагентами на первоначальном этапе использовались данные о количестве металлов (%), перешедших из твердой фазы в раствор при крупности частиц – 0,074 мм.

Именно крупность частиц – 0,074 мм. (-200меш) используемых нами минералов является основной в производственных условиях при обогащении руд, гидрометаллургии и химической технологии. Таких примеров много.

В дальнейшем количественная оценка реакционной способности вышеприведенных минералов различных металлов (бериллия, окисленных соединений меди, висмута, цинка, свинца и т.д.) давалась по величинам констант скорости, удельной скорости растворения, найденным с учетом изменения поверхности в процессе их растворения с относительно монодисперсными частицами крупностью -0,104 + 0,074 мм (таблицы 6).

В качестве примера приводим сравнительные значения приведенного химического сродства ($\Delta_f G^0/n$) и удельных скоростей окисления сульфидов меди окислителями. Как видно из таблицы 6 во всех изученных окислителях FeCl₃, NaNO₂, Ca (OCl)₂ наблюдаем закономерное изменение скорости процесса окисления сульфидов меди в зависимости от и средней атомной энергии Гиббса.

Таблица 6 - Сравнительные значения приведенного химического средств ($\Delta_f G^0/n$) и удельных скоростей окисления сульфидов меди окислителями (крупность частиц 150 + 200 меш, число опытов -6, $\alpha=6$, температура $25\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, продолжительность опыта 120-240 с

Сульфиды	$-\Delta_f \bar{G}^0$ кДж/ моль *атом	Окислители					
		FeCl ₃		NaNO ₂		Ca (OCl) ₂	
		$-\Delta_f G^0/n$ кДж /моль	W, моль·/(м ² ·с)	$-\Delta_f G^0/n$ кДж /моль	W, моль·/(м ² ·с)	$-\Delta_f G^0/n$ кДж /моль	W, моль·/(м ² ·с)
Cu ₂ S	26,4	53,2	$8,5 \cdot 10^{-10}$	87,6	$1,42 \cdot 10^{-9}$	487	$25,3 \cdot 10^{-4}$
Cu ₅ FeS ₄	32,2	19,6	$5,4 \cdot 10^{-11}$	49,8	$0,57 \cdot 10^{-10}$	469	$15,2 \cdot 10^{-4}$
Cu ₃ FeS ₃	37,7	18,5	$5,0 \cdot 10^{-11}$	27,4	$0,42 \cdot 10^{10}$	457	$13,5 \cdot 10^{-4}$
CuS	38,6	16,7	$4,7 \cdot 10^{-12}$	18,8	$0,19 \cdot 10^{-11}$	377	$10,1 \cdot 10^{-4}$
CuFeS ₂	44,7	3,6	$3,3 \cdot 10^{-13}$	5,8	$0,09 \cdot 10^{-12}$	80,5	$7,90 \cdot 10^{-4}$

Но самое уникальное свойство средней атомной энергии Гиббса образования, в отличии от других термодинамических величин, это то, что она хорошо коррелирует со скоростью процесса и позволяет определить скорость неизученных реакций в пределах однотипных реакций.

Тем более, что при изучении связи $\lg W - \Delta_f \bar{G}^0$ линейная корреляционная зависимость получена именно при использовании значений $\Delta_f \bar{G}^0$, выраженных в кДж/моль·атом. На основе установленной функциональной связи между средней атомной энергией Гиббса образования твердых веществ и кинетическими характеристиками нами впервые получен ряд новых эмпирических соотношений для процессов, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость (подтвержденные на практике):

$$\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; \lg K = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; E_a = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; \lg K = aE_{ct} + b;$$

$$\lg W = a\Delta S^\ddagger + b, \Delta_f \bar{G}^0 = a\Delta S^\ddagger + b$$

Вышеуказанные эмпирические соотношения позволяют осуществить прогноз скорости неизученных конкурирующих реакции в пределах однотипных реакций.

Установленная взаимосвязь между $\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b$ и различными кинетическими характеристиками привели к установлению новой закономерности.

Сущность открытия состоит в том, что введение новой величины - средней атомной энергии Гиббса образования (определенной как стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G^0$ из твердых веществ, деленная на число n всех атомов вещества) позволило обнаружить неизвестную ранее закономерность: скорость растворения минералов в различных комплексообразующих реагентах и окислителях возрастает с уменьшением их средней атомной энергии Гиббса образования (четвертое положение).

Как показано выше, в нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минералов к одному атому структурной единице, как оказалось эффективной, надежной величиной в реальных условиях, чем та же величина, отнесенная ко всей структурной единице или брутто - формуле. В последнем случае имеется в виду мольная термодинамическая функция $\Delta_f G^0$ (кДж/моль).

Здесь, по моему мнению, проявляется фундаментальная закономерность для физико-химических явлений, состоящая в том, что между кинетическими и термодинамическими свойствами должна существовать детерминированная связь.

Показано, подтверждено и принято, что средняя атомная энергия Гиббса уже является одним из фундаментальных понятий, стоящих в одном ряду с другими термодинамическими характеристиками. С использованием среднеатомной энергии Гиббса образования установлены многие ранее неизвестные закономерности [1-5]. Величина $\Delta_f \bar{G}^0$ (кДж/моль·атом) представляет собой именно «среднюю» величину, статически усредняющую термодинамическую индивидуальность различных атомов.

Следовательно, количественную реакционную способность твердых веществ (минералов) в данном растворителе можно прогнозировать по изменениям средней атомной энергии Гиббса образования минералов $\Delta_f \overline{G}^0$, даже не определяя скорость процесса в тех случаях, когда затруднительно определение скорости процесса из-за сложности протекающие на границе раздела твердое тело-жидкость или из-за отсутствия мономинеральных образцов. Тем более из эмпирического соотношения: $\lg W = a\Delta_f \overline{G}^0 + b$, т.е. из соотношения

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = a(\Delta_f \overline{G}_2^0 - \Delta_f \overline{G}_1^0) \quad \text{видно, что различия в скоростях растворения двух выбранных}$$

минералов определяются разностью их средне атомных энергии Гиббса образования $\Delta_f \overline{G}^0$. Именно данные о различии в скоростях растворения веществ в различных растворителях являются важнейшим ориентиром в выборе оптимальных условий их избирательного растворения или разделения.

Изложенный принцип качественного и количественного прогнозирования химической активности твердых веществ на основе сравнения $\Delta_f \overline{G}^0$ подтвержден на примере целого ряда классов соединений как учениками, так и другими исследователями. Из этого следует, что средняя атомная энергия Гиббса образования твердых веществ носит универсальный характер, в отличии от других термодинамических характеристик.

Следует отметить, что аналогичные термодинамические ряды составлены на основе сопоставления средней атомной энергии Гиббса образования для различных классов соединений (в пределах однотипных соединений): оксидов, силикатов, карбонатов, фосфатов (проф. Куанышева Г.С.), боратов (проф. Танашева М.Р.), сульфосоли (Оксенгоит, Москва), селениды и теллуриды (проф. Амирханова Ш, Караганда). Следует отметить, что $\Delta_f \overline{G}^0$ так же хорошо коррелирует с энтропией активации [5].

Основное достоинство и преимущества предлагаемого принципа прогнозирования, заключается, во-первых, в том, что он дает возможность вводить корректировку прогнозов по мере поступления новых данных об объекте прогнозирования, тем самым обеспечивая непрерывность прогнозирования, во-вторых, несомненен значительный экономический эффект от использования предлагаемого метода прогноза, который обусловлен осуществлением технологических разработок в значительно более короткие сроки по сравнению с ранее применяемыми эмпирическими методами.

С использованием теоретической концепции автора, разработаны и внедрены в промышленность эффективные технологии с значительным экономическим эффектом на предприятиях цветной металлургии СССР и РК, а так же на предприятиях в военно –промышленных комплексов.

Разработка научных основ выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия трудно растворимых минералов из минерального сырья

Приведенное химическое сродство (Научное открытие № 378, 2009 год)

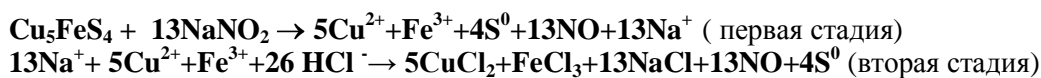
Актуальность проблемы очевидна, если учесть, что до настоящего времени отсутствует общий принцип подбора растворителей для вскрытия труднорастворимых минералов из минерального сырья в частности для извлечения ценных металлов из твердой фазы в раствор минерального сырья. Вследствие этого выбор растворителей и оптимальных условий их использования для перевода (вскрытия) ценных металлов из твердой фазы в раствор осуществляется эмпирически, а порою методом проб и ошибок.

Необходимо отметить, что когда процесс протекает на границе раздела твердое тело-жидкость, т. е. между растворяющим реагентом и минералом, изменение термодинамических и кинетических характеристик связано в основном с изменением состояния растворителя и минерала, т.е. количественная характеристика структурных изменений связана с энергетическими затратами. Для данного процесса использование суммарного значения $\Delta_f \overline{G}^0$ не корректно, так как во многих случаях происходит незакономерное изменение в значениях $\Delta_f \overline{G}^0$ в зависимости от взаимодействующих компонентов и оно указывает только направление процесса. Это связано с тем, что в процессе растворения твердого вещества (минерала) в данном растворяющем реагенте происходят два процесса:

1. разрушение кристаллической решетки минерала под действием растворяющего реагента;

2. связывание освобожденных свободных ионов металлов из твердой фазы минералов в раствор с анионами, с образованием солей, либо с лигандами, с образованием комплексных соединений, за счет уменьшения активности ионов металлов в растворе.

Например, рассмотрим взаимодействие борнита с нитритом натрия в солянокислой среде:



Эти два процесса автор охарактеризовал энергиями взаимодействия минералов с растворяющим реагентом. Таким образом, по моему мнению, суммарное изменение энергии взаимодействия твердого вещества с растворяющим реагентом $\Delta_r G^0$ состоит из двух энергий:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_I^0 + \Delta_r G_{II}^0$$

$\Delta_r G_I^0$:- энергия разрушения кристаллической решетки минералов под действием растворяющего реагента $\Delta_r G_{II}^0$ - энергия связывания ионов, перешедших из твердой фазы в раствор.

Из этого соотношения вытекают четыре новых положения:

1) Соотношение $\Delta_r G^0 = \Delta_r G_I^0 + \Delta_r G_{II}^0$ указывает на перераспределение вышеназванных энергий при взаимодействии минералов с растворяющими реагентами;

2) Суммарная энергия реакции ($\Delta_r G^0$) позволяет оценить неравноценность термодинамической энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя $\Delta_r G_I^0$ и энергии связывания свободных ионов металлов $\Delta_r G_{II}^0$, перешедших из твердой фазы в раствор с анионами и лигандами в виде солей или комплексов, соответственно;

3) Значение $\Delta_r G^0$ объясняет физический смысл необратимости термодинамического процесса, протекающего на границе раздела твердое тело – жидкость.

4) Значение $\Delta_r G^0$ фактически характеризует меру интенсивности затраты энергии для разрушения кристаллической решетки твердого вещества под действием растворителя в зависимости от природы минерала и растворителя. Второй энергией $\Delta_r G_{II}^0$ можно пренебречь, поскольку нашей основной задачей является прогноз эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья.

В этом случае, если использовать приведенное значение химического средства $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$, то можно ожидать закономерное изменение энергии в условиях растворения (окисления) минералов в различных растворяющих реагентах (окислителях), если рассматриваемые реакции однотипны по химизму изучаемого процесса.

Придавая новое качество (свойство) химическому средству, т.е. изменению энергии Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^0$), мною предложена приведенная величина химического средства $\Delta_r G^0/n$ с целью прогноза выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов, а также для прогноза последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость.

Как осуществить такой прогноз? Такой прогноз возможен только в том случае, если используется не суммарное значение $\Delta_r G^0$, а величина энергии разрушения кристаллической решетки взаимодействия сульфидов с окислителями $\Delta_r G_I^0$ в сочетании с комплексобразующими реагентами, или отдельно комплексобразующих реагентов, где n в случае использования окислителей - число электронов, показывающих расход окислителей для разрушения 1 моль минерала. Если в качестве растворяющего реагента используются лиганды, то n характеризует число лигандов (при одинаковом составе комплексного соединения), необходимое для разрушения 1 моля минерала [6].

Методология нахождения значения $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$ для прогноза эффективно действующего реагента при вскрытии труднорастворимых природных сульфидов (минералов) в условиях переработки минерального сырья заключается в том, что берется один минерал и множество различных растворяющих реагентов (окислители и лиганды) и затем рассчитывается изменение суммарной энергии Гиббса химической реакции взаимодействия одного данного минерала с различными реагентами $\Delta_r G^0$.

Затем для прогноза эффективно действующих окислителей в сочетании с лигандом составляется уравнение по ионно-электронному методу с учетом общего числа окисляющихся и восстанавливающих атомов, входящих в формулу данного минерала (сульфида). Определяются нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях для разрушения одного моля сульфида, исходя из электронного баланса.

После этого рассчитываются энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя $\Delta_r G^0$, делением значения суммарной энергии химической реакции $\Delta_r G^0$ на нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях исходя из электронного баланса, для разрушения одного моля минерала (сульфида) $\Delta_r G^0/n = \Delta_r G^0/n$. На основании сравнения приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ реакции взаимодействия минералов (сульфидов) с окислителями или лигандами составляется термодинамический ряд растворителей ("силы" окислителей или активности лигандов). Чем более отрицательные значения будут принимать $\Delta_r G^0/n$, тем, соответственно, выше активность действующих реагентов. (таблица 7). В качестве примера рассмотрим процесс окисления висмутита в различных окислителях. Таких примеров много.

По величинам $\Delta_r G^0/n$, для окисления одного моля висмутита составляем термодинамический ряд по увеличению «силы» окислительной способности:



Из перечисленных окислителей, для окисления висмутита наиболее эффективными окислителями являются $\text{NaNO}_2 < \text{KClO}_3 < \text{NaOCl} < \text{Ca(OCl)}_2$. В этом случае изменение энергии разрушения кристаллической решетки минерала т.е. приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ зависит только от природы окислителей характеризующие интенсивность силы окислителей.

Таблица 7- Стандартное суммарное изменение энергии Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^0$) и приведенная величина изменений энергии Гиббса химической реакции окисления $\Delta_r G^0/n$ висмутита (Bi_2S_3) с различными окислителями в солянокислой среде.

Реакции	Реакции $-\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r G^0/n$, кДж/моль n-число электронов эквивалентных расходу окислителя в пересчете на 1 моль сульфида
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{CuCl}_2 \rightarrow 6\text{CuCl} + 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0$	245,3	-41,0 n=6
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{FeCl}_3 \rightarrow 6\text{FeCl}_2 + 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0$	109	18,1 n=6
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 12\text{HCl} + 6\text{NaNO}_2 \rightarrow 6\text{NO} + 6\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0$	544,2	90,7 n=6
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Bi(NO}_3)_2 + 3\text{S}^0$	217	108,0 n=2
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{HClO} + 3\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	656	218,6 n=3
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + 3\text{S}^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	684	228 n=3
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{KClO}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{BiCl}_3 + \text{KCl} + 3\text{S}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	498	498 n=1
$2\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{Ca(OCl)}_2 + 12\text{HCl} \rightarrow 4\text{BiCl}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 6\text{S}^0 + 6\text{H}_2\text{O}$	1314,4	877 n=1,5
$5\text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{KMnO}_4 + 48\text{HCl} \rightarrow 10\text{BiCl}_3 + 6\text{MnCl}_2 + 6\text{KCl} + 15\text{S}^0 + 24\text{H}_2\text{O}$	2796	2336 n=1,2

Надежность и точность любого теоретического прогноза подтверждаются экспериментально. Данный прогноз эффективности действия растворяющих реагентов при вскрытии труднорастворимых минералов на основе теоретического расчета $\Delta_r G^0/n$ подтвердили по экспериментальным значениям стационарного потенциала системы «окислитель- электролит – электрод» и кинетическим данным, полученными опытным путем. (таблица 8).

При этом, чем больше значение стационарного потенциала, тем более сильным (активным) является окислитель. Так, сопоставление по абсолютной величине стационарных потенциалов окислителей указывает на то, что наиболее сильными окислителями являются перманганат калия, гипохлорит кальция и натрия, хлорат калия и нитрит натрия, следовательно эффективно

действующих окислителей надо искать среди этих окислителей в зависимости от вещественного состава исследуемого минерального сырья. Согласно экспериментальным данным окислители по увеличению величины стационарного потенциала можно расположить в ряд окислителей (1):



Прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость

Также можно осуществить прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакции, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость с использованием приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$. Для подтверждения данного прогноза проведен многочисленный термодинамический анализ возможных химических реакций взаимодействия сульфидов с многими окислителями (таблицы 6), а также взаимодействия оксидов, силикатов с лигандами (таблица 8).

В этом случае методология нахождения приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ для прогноза последовательности прохождения реакции и одновременно для прогноза различия реакционной способности минералов по отношению к данному реагенту заключается в том, что в этом случае исследуются взаимодействия уже различных минералов по отношению только к одному растворяющему реагенту. Затем рассчитываются также величины энергии разрушения кристаллической решетки минералов по отношению к данному реагенту $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$. Результаты рассчитанных значений $\Delta_r G^0/n$ для многих минералов в различных растворяющих реагентах показали, что различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-то данном растворителе можно прогнозировать по изменению $\Delta_r G^0_1 = \Delta_r G^0/n$ химической реакции, если известны все продукты реакции. В качестве примера приводим процесс окисления сульфидов меди в окислителях хлорида железа (III), нитрита натрия, гипохлорита кальция.

Если судить по величинам $\Delta_r G^0/n$, расход окислителей в расчете на 1 моль для сульфидов меди наиболее эффективными окислителями являются $\text{NaNO}_2 < \text{KClO}_3 < \text{NaOCl} < \text{Ca(OCl)}_2$. В этом случае изменение энергии разрушение кристаллической решетки минерала зависит только от природы окислителей характеризующие интенсивность силы окислителей.

Приведенный термодинамический анализ реакции окисления сульфидов меди в растворе гипохлорита кальция (таблица 6, стр 6) показывает, что процесс окисления для них должен быть более глубоким. При этом больше отрицательное значение $\Delta_r G^0/n$ для них указывает на легкость их протекания слева направо до конца, но последовательность прохождения процесса окисления этих сульфидов хорошо преследуется уменьшением отрицательных значений ($\Delta_r G^0/n$) в ряду $\text{Cu}_2\text{S} (\text{p}) > \text{Cu}_2\text{S} (\text{r}) > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFe}_2\text{S}_3 > \text{CuFeS}_2$. С другой стороны, высокое отрицательное значение $\Delta_r G^0_1$ указывает на уменьшение реакционной способности минералов и уменьшение последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело- жидкость.

Критерием верности разработанных принципов прогнозирования последовательности растворения вышеуказанных сульфидов меди (таблица 6), высказанных на основе прогноза выявленных термодинамических и кинетических закономерностей, служит и в этом случае эксперимент. Так, оказалось, что величина приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$ закономерно меняется при переходе от халькозина к халькопириту (таблица 6) и ход симбатен изменению кинетического параметра W , найденного в результате проведения эксперимента.

При сравнении «силы окислителей», ранее установленных на основе сравнения приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$, был составлен такой ряд по уменьшению их активности: $\text{Ca(OCl)}_2 > \text{Na(OCl)}_2 > \text{KClO}_3 > \text{NaNO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}_2$.

Из этого ряда нами использованы только окислители Ca(OCl)_2 , NaNO_2 и FeCl_3 , наиболее выгодные как в экономическом плане, так и в экологическом отношении.

Как видно из таблицы 6, значения $\Delta_r G^0/n$ будут меняться тем сильнее (более отрицательное), при переходе от нитрита натрия до гипохлорита кальция, чем выше реакционная способность эффективно действующих реагентов. Из вышесказанного можно определить место и роль энергии разрушение кристаллической решетки твердого вещества (минерала) для оценки эффективности действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов, при изучении гетерогенных процессов, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость.

В системе окислитель ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$, NaNO_2 , FeCl_3) – сульфид меди – вода при сравнении удельных скоростей показано, что реакционная способность исследованных сульфидов уменьшается в ряду: $\text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2$.

Таблица 8- Приведенная величина изменения энергии Гиббса химической реакции растворения минералов меди $\Delta_r G^0/n$, средние атомные энергии Гиббса образования минералов меди $\Delta_f \bar{G}^0$ и кинетические характеристики процесса их растворения в 0,025 М растворе ЭДТА, порядок реакции почти равен единице

Минерал	Формула	$-\Delta_r G^0/n$ кДж/моль Расход ЭДТА в расчете на 1 моль минерала	$-\Delta_f \bar{G}^0$, кДж/моль- атом	$K \cdot 10^8$, с^{-1}	$W \cdot 10^{13} **$ моль/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Извлече ние меди в % в 0,1 М ЭДТА**
Менаталлит	CuCl_2		57,3			100
Нонтокит	CuCl		59,6			98
Атакамит*	$\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$	151,7	74,5	794±9, 0	691±31	91
Брошантит*	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	147,3	86,6	562±7, 0	501±18	82
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	114,1	90,0	500±5, 0	410±50	71
Азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	94,0	95,4	250±2, 1	340±20	67
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37,0	150,9	45±4,2	30±20	42
Элит	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-81,7	156,4	38±1,2	8,8±0,6	36

* Значения W для всех рассматриваемых реакций определены в первые 5-10 минут опыта на начальном участке кинетической кривой (в условиях почти отсутствия продуктов реакции) при фиксированной исходной концентрации реагентов.

** Изучение степени извлечения меди из вышеперечисленных минералов меди приведены в 0,1 М ЭДТА. Навеска минералов 50 мг, объем раствора ЭДТА - 100 мл, крупность частиц минералов - 150+200 меш, продолжительность опыта встряхивания на мешалке реакционной смеси 30 мин. твердое тело – жидкость.

Очень интересно то, что составленная на основе сопоставления удельной скорости последовательность окисления халькозина, борнита (I), борнита (II), ковеллина, халькопирита в растворе хлорида железа, нитрита натрия, гипохлорита кальция в вертикальном положении согласуется с ходом изменения величины приведенного значения химического сродства $\Delta_r G^0/n$, а также с ходом изменения величины средней атомной энергии Гиббса образования сульфидов $-\Delta_f \bar{G}^0$. В то время сопоставление в горизонтальном положении удельной скорости сульфидов меди окисления и приведенной величины химического сродства подтверждается “силы окислителей” составленная на основе стационарного потенциала в ряду $\text{Ca}(\text{OCl})_2 > \text{NaNO}_2 > \text{FeCl}_3$.

Следовательно сравнительный анализ данных, приведенных в таблице 6, показывает, что с увеличением скорости окисления сульфидов меди окислителями ряда $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - NaNO_2 - FeCl_3 закономерно уменьшаются отрицательные значения приведенного химического сродства. Такое интересное соответствие термодинамики и кинетики позволяет получить новое полуэмпирическое соотношение $\lg W = a - \Delta_r G^0/n + b$, где наблюдается симбатное изменение значение как $-\Delta_f \bar{G}^0$, и $\Delta_r G^0/n$ с изменением скорости процесса. Это соотношение указывает на то, что, зная величину как $-\Delta_f \bar{G}^0$, и $\Delta_r G^0/n$, можно экспериментально не определять скорость процесса.

Таким образом, термодинамический анализ на примере процесса окисления вышеуказанных сульфидов меди в изученных окислителях $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, NaNO_2 , FeCl_3 , в солянокислой среде показал, что

по величине $\Delta_r G^0/n$ пересчете на 1 моль сульфида удается осуществить количественный прогноз эффективности пригодности тех или других окислителей для вскрытия вышеперечисленных термодинамически устойчивых сульфидов.

Количественная оценка реакционной способности вышеуказанных минералов подтвердилась по величинам констант скорости (порядок реакции почти равен единице), удельной скорости, найденных в кинетическом режиме с учетом изменения поверхности в процессе их растворения с монодисперсными частицами крупностью $-0,104+0,074$ мм.

Из вышесказанного следует заключить, что средняя атомная энергия Гиббса образование минералов $\Delta_f \overline{G}^0$ и химическое сродство $\Delta_r G^0/n$ всегда будет иметь тот же последовательность, что и скорость процесса иначе говоря, последовательность изменения $\Delta_r G^0/n$ будет совпадать с последовательностью изменения скорости процесса, тем более нами ранее установлено новое эмпирическое соотношение между $\lg W = a\Delta_r \overline{G}^0 + b$, то между $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ также существует взаимосвязь $\Delta_f \overline{G}^0 = a\Delta_r G^0/n + b$. Следовательно, количественную реакционную способность твердых веществ (минералов) в данном растворителе можно прогнозировать по изменениям приведенной величины энергии Гиббса химической реакции, даже не определяя скорость процесса. Наблюдаем аналогичное понижение реакционной способности в ряду указанных минералов меди как в случае при сопоставлении $\Delta_f \overline{G}^0$. В качестве примера для подтверждения факт соответствия $\Delta_r G^0/n$ и $\Delta_f \overline{G}^0$ можно показать при изучении взаимодействия сульфидов меди с окислителями (таблица 6) и окисленных соединений меди в лиганде –ЭДТА (таблица 8). Приводимые данные не только по извлечению меди из твердой фазы минералов в раствор, но и кинетическими характеристиками при прочих равных условиях, экспериментально подтверждают ряды реакционной способности минералов, составленные на основе их средней атомной энергии Гиббса образование $\Delta_f \overline{G}^0$ и приведенного значение химического сродства $\Delta_r G^0/n$, т.е. на основе теоретического прогноза (таблицы 6-8). Таким образом как показано выше, ход изменение средней атомной энергии Гиббса образование не которых сульфидов, как и в случае окисленных соединений меди и ход изменения приведенного значения химического сродства растворения их в соответствующих реагентах совпадают. Таких примеров множество.

Как показано выше, действительно, надежность нашего прогноза на основе $\Delta_r G^0/n$ подтвердилась экспериментально на основе сравнения кинетических данных, т.е. изменение величины $\Delta_r G^0/n$ симбатно изменению кинетических параметров W

Так же мы впервые обнаружили факт соответствия $\Delta_r G^0/n$ и $\Delta_f \overline{G}^0$ при изучений взаимодействия минералов меди, бериллия, сурьмы, свинца, висмута, цинка, свинца, сурьмы урана, вольфрама и др. в различных растворителях. Из курса физической химии известно, что $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ не тождественны, это величина в курсе физической химии не рассматривается. Эти два параметра характеризуют различные свойства системы: первый – суммарная энергия реакции (процесс растворения или окисления), а второй – общая энергия процесса образования веществ из простых. Наблюдаемый факт соответствия между $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ процессов растворения (окисления) минералов различных реагентах нашли свои объяснение. Впервые обнаруженные факты соответствия $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ указывает на правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах однотипных реакций « $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ » (таблицы 6-8). Установленный факт соответствия $\Delta_f \overline{G}^0$ и $\Delta_r G^0/n$ на многочисленных приметах сульфидов и минералов меди, бериллия, висмута, железосодержащих сульфидов имеет важное прикладное значение для предсказания последовательности протекания конкурирующих процессов в пределах однотипных реакций, когда строго количественная оценка термодинамических характеристик процессов растворения в частности $\Delta_r G^0/n$ бывает зачастую невозможна из-за неопределенности состава продуктов реакции.

Это дает право сделать заключение о том, что «в пределах однотипных реакций для качественного прогнозирования последовательности растворения (окисления) в данном выбранном

реагенте минералов, относящихся к одному классу, достаточно сопоставить стандартные значения их средней атомной энергии Гиббса образования» (третье положение).

Научное и практическое значение данного проекта, заключающегося в разработке общих принципов прогнозирования, состоит в том, что он дает возможность научно обоснованно вести поиск оптимальных условий избирательного растворения минералов (твердых веществ) с наименьшими затратами времени.

В этом заключается новизна предлагаемого исследования. Новизна и оригинальность данного исследования заключается в том, что к настоящему времени в мире не существует общих научных принципов управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело – жидкость.

Перспективность данной теоретической концепции открывает новые возможности в области прогнозирования различия реакционной способности твердых веществ и различия в скоростях растворения ранее неизученного минерального сырья.

Закономерность изменения интенсивности эффекта гальванического действия между сульфидами в гидрохимических процессах) открытие № 255.

Критический анализ литературных данных показывает, что причины возникновения гальванического эффекта между двумя различными сульфидами в водной среде до сих пор не получили своего объяснения, а имеющиеся отдельные разрозненные результаты по изучению этого эффекта противоречивы. Не выяснен и механизм возникновения эффекта и влияние различных факторов на него, отсутствует также количественная закономерность действия гальванического эффекта между сульфидами, имеющая существенное значение для понимания сути ряда фундаментальных геохимических, гидрометаллургических процессов, протекающих в условиях флотации, а также в химическом фазовом анализе при селективном переводе одного сульфида в раствор в присутствии других.

На основании систематических исследований термодинамических, кинетических, электрохимических характеристик взаимного влияния сульфидов в водной среде, в частности, влияния пирита на характер окисления сульфидов меди, галенита и влияния сульфидов на процесс окисления халькозина в различных комплексообразующих реагентах впервые установлены факторы, обуславливающие эффект гальванического действия:

Установлено, что возникновение и интенсивность эффекта гальванического действия обусловлены общей массовой долей железа в составе сульфидов в ряду $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 < \text{Cu}_3\text{FeS}_3 < \text{FeAsS} < \text{CuFe}_2\text{S}_3 < \text{CuFeS}_2 < \text{FeS}_2$ (марказит) $< \text{FeS}_2$ (пирит). Данное явление никем раньше не обнаружено.

На основе установленной закономерности действия гальванического эффекта между сульфидами разработан общий принцип урегулирования эффекта гальванического действия сульфидов применительно к условиям гидрохимических процессов (гидрометаллургии, флотации, химической технологии, химического обогащения с применением селективно действующих растворителей), который открывает широкую перспективу использования результатов данного исследования для решения задач практического характера.

Интерпретирован и объяснен физический смысл действия гальванического эффекта между сульфидами в водной среде. Интенсивность эффекта гальванического действия сульфидов обусловлена общей массовой долей железа в составе сульфидов в ряду **$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 < \text{Cu}_3\text{FeS}_3 < \text{FeAsS} < \text{CuFe}_2\text{S}_3 < \text{CuFeS}_2 < \text{FeS}_2$ (марказит) $< \text{FeS}_2$ (пирит)**. Чем выше массовая доля железа в составе сульфидов, тем интенсивнее проявляется действие гальванического эффекта между сульфидами. Более детальное исследование этого эффекта помогло выяснить причину наблюдаемого явления и объяснить физический смысл эффекта гальванического действия между сульфидами, содержащими железо, одновременно зависящего от типа структур и химической связи и от таких факторов, как pH раствора и природа комплексообразующего реагента.

Следовательно, регулирование эффекта гальванического действия железосодержащих сульфидов с помощью комплексообразующих реагентов может быть использовано для повышения селективности растворения одного сульфида или группы сульфидов в присутствии других (из руд и продуктов их переработки) в условиях гидрометаллургического процесса и уменьшения этого эффекта в условиях флотации. Нами установлено, что эффект гальванического действия сульфидов в изученных реагентах неодинаков и возникает не между всеми сульфидами.

Сущность предлагаемого открытия состоит в том, что экспериментально установлена неизвестная ранее закономерность в изменении интенсивности эффекта гальванического действия

между сульфидами в комплексобразующих реагентах, заключающаяся в том, что возникновение и интенсивность эффекта гальванического действия закономерно меняются в зависимости от общей массовой доли железа, содержащегося в составе сульфидов, и одновременно от таких факторов, как рН раствора, природа комплексобразующего реагента, особенности структуры и тип химических связей в сульфидах.

Литература

- 1 Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов: уч. Пособие; издание 2-е, перераб. и доп.; под ред. академика Харитонов Ю.Я. Алматы: Комплекс, 2006. –328 с.
- 2 Оспанов Х.К. Теория управления физико-химических процессов на границе раздела фаз твердое-жидкость и перспективы ее использования. – Алматы: Комплекс, 2004. - 125 с.
- 3 Physical and Chemical foundations for selective dissolution of minerals. - London: Flint River, 2004. – 175 p.
- 4 Ospanov. Kh. K . A general principle of controlling the effect of galvanic action between sulphides under the conditions of a hydrochemical process. - London: Flint River, 2004. – 68 p.
- 5 Ospanov. Kh. K . Average atomic Gibbs energy of formation of minerals and its perspective in different fields of science. - London: Flint River, 2004. – 68 p.
- 6 Оспанов. Х.К. О новых свойствах химического сродства. Вестник КазГУ им. аль-Фараби, сер. хим.№ (59), 2010. С. 138-145.

ҚАТТЫ ЗАТ ПЕН СҰЙЫҚ ЗАТТЫҢ ШЕКАРАСЫНДАҒЫ ЖҮРЕТІН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ТЕОРИЯСЫ ЖӘНЕ КЕЛЕКШЕКТЕГІ НӘТИЖЕСІ ҰСЫНАДЫ

Х.К. Оспанов

Қатты заттардың реакцияға түсу қабілетінің теориясы ұсынылды. Қатты зат пен сұйық заттың шекарасындағы жүретін реакцияларының химиялық ұқсастықтың жаңа қасиетінің мәліметтері арқылы тиімді әсер етуші реагенттердің және қатты дене-сұйық фазааралық шекарасындағы бәсекелес реакциялардың жүруінің болжауы табылды. Сульфидтердің арасындағы гольваникалық эффектіннің әсерінің заңдылығы табылды.

THEORY OF CONTROLLING. A PHYSYCO-CHEMICAL PROCESS-TAKING PLACE AT THE INTERFACE SOLID-LIQUID.

Kh.K. Ospanov

The general principle of predicting the difference in reactivity's of minerals. New properties of chemical affinity permitting to realize the predict of efficiently working reagents, the predict of sequential passing of competing reactions proceeds on solid – liquid interface were discovered, and limitation of chemical affinity was explained. The regularity of change in the intensity of the effect of galvanic action between sulphides in hydro chemical processes.

УДК 514.124.

1,2-ДИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ОКСИ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫСЫ

М.А. Оспанов, Р.И. Басқұмбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Тұрмұханова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы, meiro_89@mail.ru

N-SH₃-орынбасқан транс-декагидрохинолиндердің фенилацетиленді жаңа туындыларының жеке эпимерлерінің құрылысы анықталды.

Қазіргі таңда медицина ғылымының және денсаулық сақтаудың негізгі мақсаттары ауруларға қарсы жаңа препараттар шығару болып табылады. Осыны шешу кезінде органикалық химияның және фармакологияның маңызы өте зор. Барлық елдерде органикалық қосылыстардың әр түрлі класстарын қарқынды зерттеу жүргізілуде. Зерттеудің мақсаты жансыздандыратын препараттар анальгетиктер мен анестетиктер табу және синтездеп алу. Бұл қазіргі қолданылып жүрген жансыздандыратын

препараттар қазіргі медицина талаптарына өздеріндегі кейбір қосалқы эффектерге байланысты сәйкес келмеуімен түсіндіріледі [1].

Осы уақытқа дейінгі көптеген мәліметтерге сүйене отырып, стереоизомерлік заттардың биологиялық белсенділігі олардың конформациясы және конфигурациясымен тығыз байланысы бар екендігіне көз жеткізуге болады. Алайда әлі күнге дейін синтетикалық дәрілік препараттар стереоизомерлердің қоспасы түрінде қолданылып жүр, бұндай күйде пайдалану кері әсерге алып келуі мүмкін. Осыған байланысты дәрілік препарат алуға қоладанылатын органикалық қосылыстардың барлық стереоизомерлерінің «құрылыс – белсенділік» байланысын зерттеу қажеттілігі туындайды. Бұл мәселені шешу үшін молекулалық құрылыс, конфигурация және конформацияларымен қоса белгілі бір кеңістіктік бағытталған заттар алуға мүмкіндік беретін ыңғайлы және эффективті синтездеу жолдары қамтамасыз етілген синтетикалық база қажет [2].

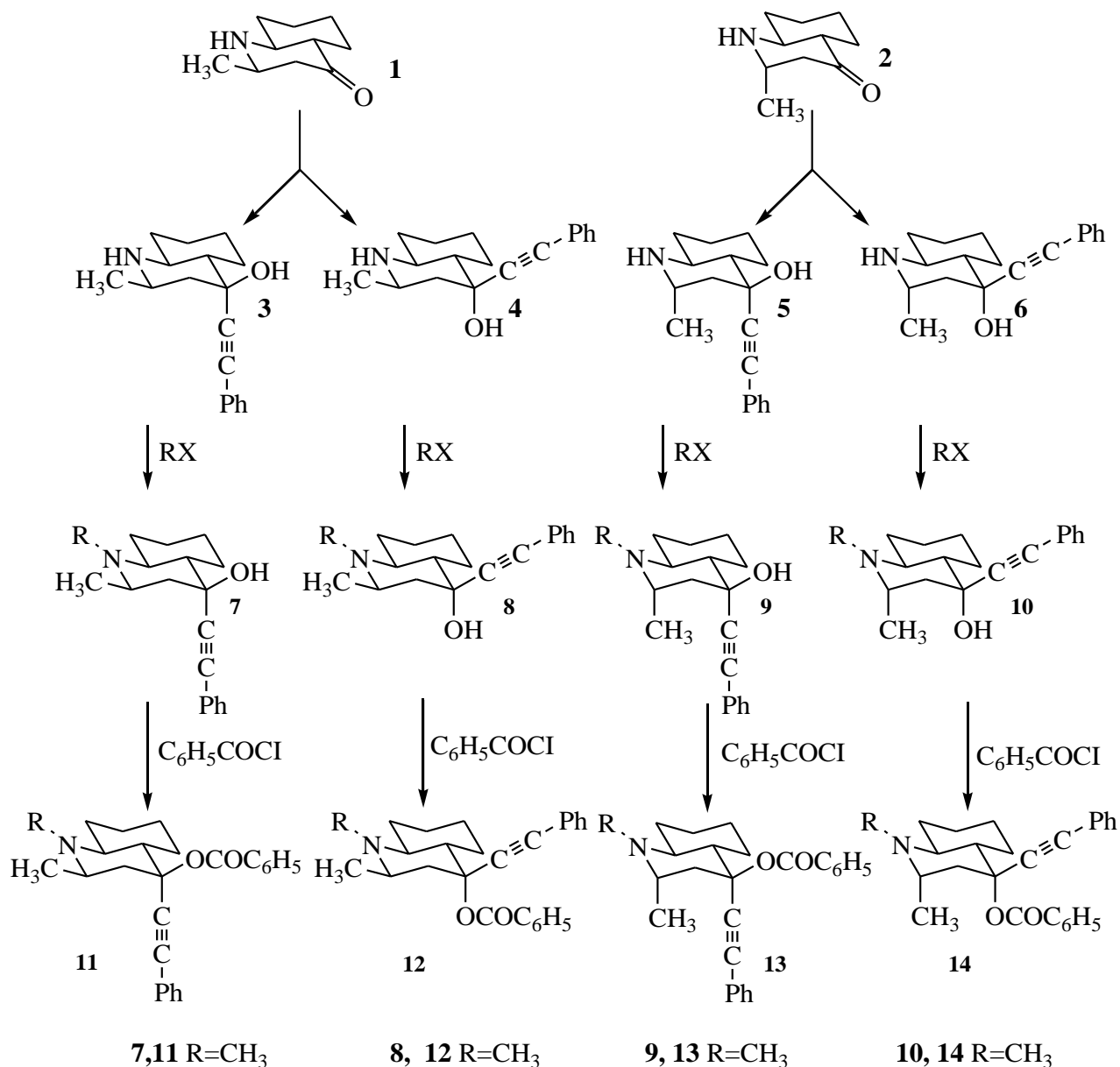
Органикалық заттардың көптеген кластарының арасындағы жансыздандыратын және басқа фармакологиялық белсенділікке ие қаныққан азотты гетероциклдар, атап айтқанда пиперидин және декагидрохиолин туындылары болып табылады. Осыған байланысты пиперидин-4-он және декагидрохиолин-4-онның С-және N- туындылары биологиялық активті заттар және жаңа дәрілік препараттарды синтездеуде қолданылады. Сондай-ақ осы заттардың өздері де анестетиктер болып табылады.

Бәрімізге белгілі хиолин және декагидрохиолин туындылары әртүрлі биологиялық белсенділік көрсетеді. Бұл дегеніміз жоғары эффективті анестетиктер, спазмолитиктер, N-холиноблокаторлар, M-холиноблокаторлар, миотроптар, гистаминге қарсы препараттар, сондай-ақ бұларды атеросклероз және жүрек ауруларын емдеу кезінде қолдануға болады деген болжам бар. Заттардың биологиялық белсенділігі оның кеңістіктік құрылымымен тығыз байланысты, мысалы пиперидин және декагидрохиолиннің көптеген туындылары үшін жоғары анестезиялық белсенділікті қамтамасыз ететін факторлардың бірі этерификацияланған гидроксил тобы болып табылады [3]. 2-Метилдекагидрохиолин туындыларын және оған сәйкес спирттерді фармакологиялық белсенділікке зерттегенде, организмнің рецепторына физиологиялық әсер ету эффективтілігі фармакофор топтардың кеңістіктік құрылысына тәуелді екені анықталды [4]. Төртінші аксиальды орында этерификацияланған гидроксил тобы бар декагидрохиолин туындылары барлық анестезия түрлерінде жоғары белсенділікке ие екені көрсетілген. Анастезия эффективтілігінің декагидрохиолин туындыларындағы циклогексан және пиперидин сақиналарының байланысу түріне тәуелділігі қызығушылық тудыруда. Транс-декагидрохиолин туындылары терминальды және өткізгіштік анестезия кезінде производные цис-декагидрохиолин туындыларына қарағанда жоғары белсенділік көрсетеді. Алайда бұл тәуелділік инфилтарциальды анестезия кезінде керісінше бағытқа өзгереді, бұған қарамастан декагидрохиолин туындылары моноциклді пиперидин туындыларына қарағанда жоғары анестирлеуші қасиетке ие болып табылады.

Осы зерттеуді жалғастыру мақсатында біз транс-декагидрохиолин туындыларын синтезін және олардың биологиялық белсенділігін зерттедік.

N-орынбасарлы декагидрохиолин туындыларының синтезі 84-99% шығыммен екіншілік аминдерді абсолюттелген спирт ерітіндісінде натрий гидрокарбонаты қатысында галоидтуындылармен қыздыру арқылы жүзеге асырылды. Натрий гидрокарбонаты түзілетін галоидсутектің акцепторы болып табылады.

Барлық синтезделген заттардың құрамы, кеңістіктегі құрылысы, даралығы және конформациясы қазіргі заманғы ИҚ-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР ^{13}C және ^1H -спектроскопия, екі өлшемді корреляционды спектроскопия COSY, NOESY, HMBC, HMQC, HSQC сияқты физико-химиялық әдістер комплексімен дәлелденді.



1-сурет.

Декагидрохинолиннің N-алкилденген және N-алкенилденген туындыларының конформациялық ерекшеліктерін зерттеу үшін 1,2-Диметил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолиндер синтезделді. 2-Метил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолиндердің жеке изомерлерімен формальдегидпен құмырсқа қышқылының қатысында әрекеттестіру нәтижесінде келесі қосылыстар алынды.

1. 1,2-диметил-4а-фенилэтинил-4е-окси-*транс*-декагидрохинолин (7) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 119-120⁰С (шығымы 96 %);

2. 1,2-диметил-4е-фенилэтинил-4а-окси-*транс*-декагидрохинолин (9) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 169-170⁰С (шығымы 87 %);

3. 1,2а-диметил-4а-фенилэтинил-4е-окси-*транс*-декагидрохинолин (11) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 113-114⁰ С (шығымы 94 %);

4. 1,2а-диметил-4е-фенилэтинил-4а-окси-*транс*-декагидрохинолин (13) түссіз ақ кристалл қосылыс, б.к. 143-144⁰ С (шығымы 90 %);

1,2-Диметил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолин изомерлерінің құрылысын, даралығын және кеңістіктік құрылысын дәлелдеу үшін ИК-, ЯМР¹H- және ЯМР¹³C-спектроскопия және хромато-масс-спектрометрия қолданылды.

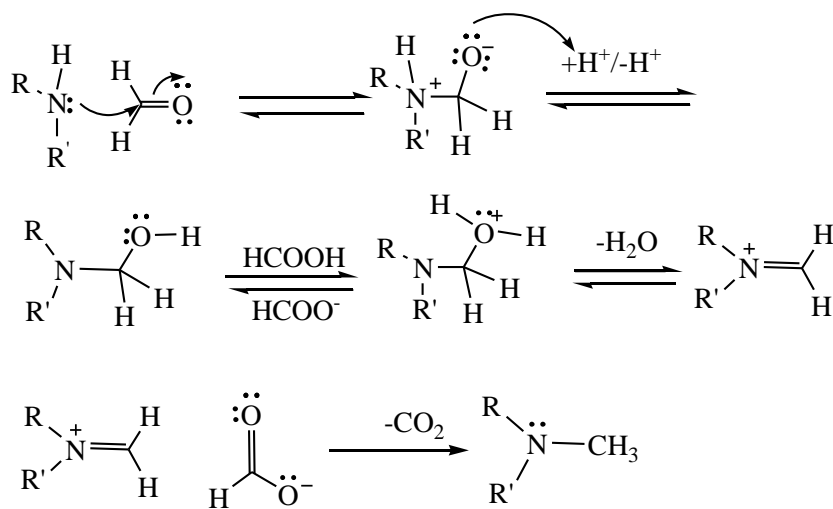
Синтезделген қосылыстар масс-спектрде m/z 283 тең молекулалық иондар түрінде кедеседі.

1–кесте. Қосылыстардың масс спектрдегі сипаттамалары.

Қосылыстар	Сынық иондар (m/z : қарқындылық, %)					
	M	M • 43	M • 17	M • 15	M • R	Фенилпроп-2-инилидин оксоний
7	283 (19,86)	240 (68,75)	266 (100)	268 (61,60)	-	129 (56,68)
9	283 (41,04)	240 (78,68)	266 (92,00)	268 (100)	-	129 (32,00)
11	283 (10,00)	240 (57,64)	266 (68,62)	268 (100)	-	129 (51,01)
13	283 (15,53)	240 (48,25)	266 (65,45)	268 (100)	-	129 (29,82)

Молекулалық ионнан метил немесе гидроксил ионының ыдырауы кезінде сәйкесінше m/z 268 және m/z 266 тең сынық иондар түзіледі (1-кесте). Түзілген сынық иондардың интенсивтілігіне қарап, екі бәсекелестік ыдыраудың гидроксил тобының ыдырауы энергетикалық жағынан изомерлерге (7, 9, 11, 13) тиімсіз болып табылады. Алайда изомер (7) жағдайында гидроксил тобының ыдырауы энергетикалық жағынан тиімдірек максималды қарқындылықпен (100 %) m/z 266 тең сынық ион түзіледі.

Реакция механизмі ионды механизммен жүреді. Бұл реакция Эшвайлер-Кларк (Eschweiler-Clarke) деп аталады. Осы реакция көмігімен екіншілік аминдерден үшіншілік аминдерді алу үшін қолданылады. Бұл жерде формиат ион гидрид донор ретінде пайдаланылады.



Қорыта келгенде декагидрохиолин туындылары медицинада анестетиктер ретінде кеңінен қолданылып жүр. Олар бұл қасиетті құрамындағы пиперидин сақина арқылы көрсетеді. Ал біздің алған бастапқы заттың құрамында көлемді топтар, яғни фенилэтинил және метил топтары көп болған сайын оның анестетикалық қасиеттері жақсарады.

Эшвайлер-Кларк реакциясы арқылы фенилацетиленді спирттердің С2 и С4 бойынша эпимерлерін формалин және құмырсқа қышқылы қоспасымен метилдеу реакциясы жүргізілген.

Әдебиеттер

1. Пралиев К.Д. С- и N-замещенные моно и бициклические пиперидины: синтез, стереохимия, превращения и свойства. Новые синтетические анальгетики и анестетики // 1-ая Международная конф. «Азотсодержащие гетероциклы». – М.: 2001. Б. 130-138.
2. Литвиненко Г.С., Турмуханова М.Ж., Черных В.В., Шапорева Н.Ю., Горвая Е.В. Синтез, строение и биологическая активность производных декагидрохиолина – Алматы, 2010
3. Старосельский П.И., Соловьев Ю. И. «Николай Александрович Меншуткин». Изд-во «Наука», М.:, 1990.

4. Литвиненко Г.С., Хлуднева К.И., Яловенко Е.Г., Пралиев К.Д. и др. Местноанестезирующая активность и токсичность 10 новых производных декагидрохинолина и октагидропиридина //Вопросы фармации. Мин. здравоохранения КазССР. - 1988. - С. 83.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 1,2-ДИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ОКСИ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

М.А. Оспанов, Р.И. Баскумбаев, Н. Келжанова, Ж.А. Абилов, М.Ж. Турмуханова

Установлено строение индивидуальных эпимеров новых производных N-CH₃-замещенных фенилацетиленовых транс-декагидрохинолинов.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF DERIVATIVES OF 1,2-DIMETHYL-4-PHENYLYETHYNYL-4-OXY-TRANS-DECAHYDROQUINOLINE

М.А. Ospanov, R.I. Baskumbayev, N. Kelzhanova, Zh.A. Abilov, M.Zh. Turmukhanova

Establish the structure of the individual epimers of new derivatives of N-CH₃-substituted trans-phenylacetylene decahydroquinoline

УДК 541.64

ВИНИЛБУТИЛ ЭФИРИ МЕН МАЛЕИН АНГИДРИДИ НЕГІЗІНДЕГІ СОПОЛИМЕРДІҢ КАТИОНДЫ ПОЛИМЕРМЕН ФАЗААРАЛЫҚ ШЕКАРАДАҒЫ КОМПЛЕКС ТҮЗУІ

С.Н. Рахадилова, Ж.К. Жатқанбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, ҚР
saniyarn@mail.ru

Алғашқы рет ерітіндіде және екі араласпайтын сұйықтықтардың фазааралық шекарасында винилбутил эфирі мен малеин ангидриді (ВБЭ-МА) негізіндегі сополимердің катионды полиэлектролит ретінде полидиметиламиноэтилметакрилатпен (ПДАЭМА) бірге интерполимерлік реакциялары зерттелген.

Сулы ерітінділердегі және фазалардың бөліну шекарасында түзілген полиэлектролитті комплекстердің құрамы анықталды. Полиэлектролитті комплекстің түзілуіне төменгі молекулалық тұздардың әсері ешқандай кедергі жасасмайды, керісінше олар тұрақтанады деп дәлелденген. Сонымен қатар ВБЭ-МА сополимердің бутанол ерітіндісі және ПДАЭМА-тың сулы ерітіндісімен жанасқан кезде фазалардың бөліну шекарасында үлдір түзілетіні көрсетілген.

Полиэлектролиттер мен полиэлектролитті комплекстердің қатысуымен кооперативті ионды байланыстар негізінде алынған интерполимерлік реакция өнімдері бастапқы макромолекулалардың қасиеттеріне қарағанда аса бағалы, олар ерекше физика – химиялық, механикалық қасиеттерге ие болады. Қазіргі уақытта полиэлектролитті комплекстердің түзілуімен жүретін интерполимерлік реакциялардың ерекшеліктері, мәселелері, зерттеулері көптеген мақалаларда, әдебиеттерде жазылған. Өндірістік үрдістер, жаңа медициналық дәрілердің полимерлік түрлерін алу, күрделі биохимиялық процестерді моделдеу және тағы басқа салалар үшін осындай жүйелерді зерттеу, құру аса қажетті екенін дәлелдейді. Сондықтан интерполимерлік реакцияларды практикалық, теориялық жағынан зерттеу үшін жаңа полиэлектролитті комплекстерді ашу, пайдалану тиімді және өзекті болып табылады [1-3].

Мақалада бірінші рет ерітіндіде, винилбутил эфирі мен малеин ангидриді (ВБЭ-МА) негізіндегі сополимердің катионды полимермен - полидиметиламиноэтилметакрилатпен (ПДАЭМА) бірге фазааралық бөліну шекарасындағы интерполимерлік реакциялары қарастырылған.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Винилбутил эфирі мен малеин ангидридінің сополимерленуі (радикалды сополимерлену) арнайы молибденнен жасалған таза ампулаларда, 60°C температурасы жағдайында жүргізілді, этилацетат ерітіндісінде және инициатор ретінде азо-бис-изомай қышқылының динитрилы (ДАҚ) қолданылды. Ампуладағы реакциялық қоспаны 5-7 минут бойы аргонмен үрлеп және ампуланы бітеп, оны термостатқа орнаттық. Реакциялық қоспамыздың аққыштығы төмендеген кезде, яғни

қоюланғанда ампуланы термостаттан шығарып суытамыз, содан кейін алынған сополимерлерді гександа бірнеше рет тұндырып, әрекеттеспеген мономерлерден тазаладық.

Суда еритін сополимерлерді алу үшін алынған сополимерлердің үлгілерін 4М NaOH спирттік ерітіндісінде ерітіп, сілтілік гидролизге ұшыраттық. Суда еритін сополимерлерді гексан–этилацетат (1:1) аралас ерітіндісінде тұндырып бөлдік.

Катионды полиэлектролитті диметиламиноэтилметакрилаттың (ПДАЭМА) радикалды полимерлену әдісі арқылы алдық. Синтез бөлме температурасында, сулы ерітіндіде және инициатор ретінде персульфат аммонийдің қатысуымен жүргізілді.

Барлық синтезделген заттарды бөліп, тазалағаннан кейін тұрақты массаға дейін кептіргіш-вакуум шкафта кептірдік.

Синтезделген полимерлердің фазааралық бөліну шекарасындағы комплекстері 1М ВБЭ-МА сополимерінің бутанол ерітіндісі 1М ПДАЭМА сулы ерітіндісімен жанасу нәтижесінде алынды.

Синтезделген заттардың құрамының анықтауын ИҚ-спектроскопиясының мәліметтері бойынша жүргіздік (ИҚ-спектрофотометр «Specord M-80» (Германия).

Полиэлектролитті комплекстердің құрамын потенциометриялық, турбидиметриялық және вискозиметриялық әдістері арқылы анықтадық.

Сополимер ерітінділерінің потенциометриялық титрлеуін тұрақты температурасы жағдайында «Ion Meter 3345» («Jenway», Германия) иономерде жүргіздік.

(Со)полимер ерітінділердің келтірілген тұтқырлығын $\eta_{\text{кел}}$ Уббелодде вискозиметр арқылы өлшедік, жүргізілген өлшеулердің мәліметтері бойынша оны келесі формуласымен есептедік:

$$\eta_{\text{кел}} = \eta_{\text{мен}} / C,$$

мұндағы $\eta_{\text{мен}} = (\tau - \tau_0) / \tau_0$, τ_0 – таза еріткіштің ағу уақыты, сек., τ – ерітіндінің ағу уақыты, сек. C – полимердің концентрациясы, моль/л.

Сополимер мен поликатионды полимердің ерітінділерінің және олардың комплекстерінің турбидиметриялық зерттеуін «UV-2401-PC Shimadzu» (Германия) спектрофотометрінде толқын ұзындығы 400нм өлшедік.

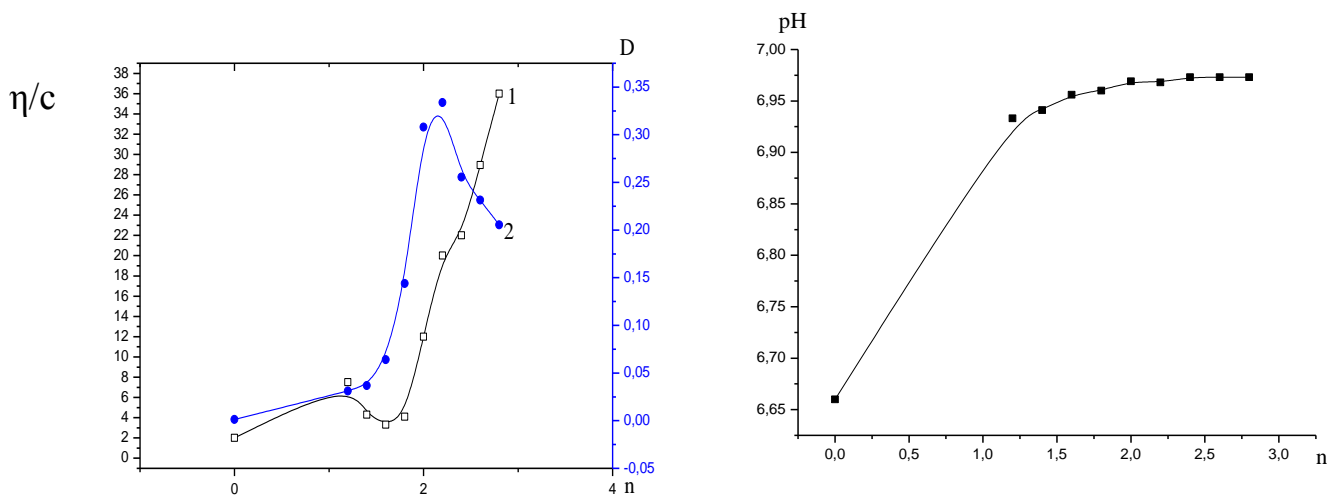
ВБЭ-МА сополимері мен ПДАЭМА-тың фазааралық шекарадағы реакциясы нәтижесінде алынған үлдірдің морфологиясын қарастыру үшін атомды-күшті немесе атомды–зондты микроскопты (Ntegra therma, Россия 100:100 μm , 3D) қолдандық.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

Винилбутил эфирі мен малеин ангидридінің сополимері мен катионды полимердің сулы ерітінділерінде және екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында алынған полиэлектролитті комплекстерін (ПЭК) зерттеу үшін турбидиметриялық, вискозиметриялық, потенциометриялық әдістері пайдаланылды. Осы зерттеулердің мәліметтері 1-суретте келтірілген. Турбидиметриялық титрлеу қисығындағы максимум вискозиметриялық титрлеу қисығындағы минимумға сәйкес келді. Себебі екі полимердің өзара әрекеттесуінің нәтижесінде комплекс түзіледі, оның құрылымы бастапқы компоненттердің құрылымына қарағанда тығыз болғандықтан тұнбаға түседі. Сонымен вискозиметриялық өлшеумен алынатын тұтқырлықтың мәні төмендейді, ал турбидиметриялық әдісте-оптикалық тығыздықтың мәні жоғарлайды, яғни ерітіндіде лайлану пайда болады. Осы екі әдіспен алынған мәліметтер бойынша түзілген полиэлектролитті комплекстің (ПЭК) құрылымы тығыз екенін дәлелденді және оның құрамы $[\text{ПДАЭМА}]/[\text{ВБЭ-МА}] = 2:1$ екенін көрсетілді.

ВБЭ-МА негізіндегі сополимердің ерітіндісіне ПДАЭМА ерітіндісін қосқан кезде ортаның рН өседі, содан кейін рН-тың өзгерісі байқалған жоқ, ол да жүйеде комплекстің түзілгенін көрсетеді (1-сурет). Потенциометриялық мәліметтер вискозиметриялық, турбидиметриялық титрлеу нәтижелерімен сәйкес жүреді және поликомплекстің құрамы стехиометриялық емес екенін көрсетеді. ВБЭ-МА сополимердің макромолекуласының тығыз құрылымы бұзылуы жүргендіктен, стехиометриядан ауытқуы пайда болады. Мұнда ионгенді малеин қышқылының тізбектері ВБЭ гидрофобты тізбектерімен қатаң алмасады.

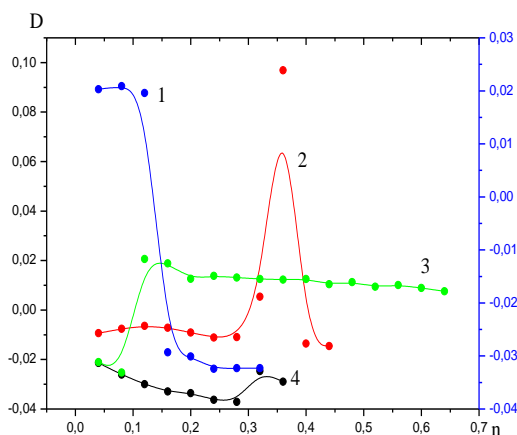
Сонымен сулы ерітінділерінде винилбутил эфирі мен малеин ангидриді негізіндегі сополимердің (ВБЭ-МА) және катионды полимердің интерполиэлектролитті реакциясында полиэлектролитті комплекстің сыйымды бөлшектері стехиометриялық емес құрамымен құралады.



1-сурет. ВБЭ - МА негізіндегі сополимер мен ПДАЭМА-тың судағы ерітінділердің титрлеу қисықтары. 1 – вискозиметриялық титрлеу; 2 – турбидиметриялық титрлеу; 3 – потенциометриялық титрлеу. Бастапқы мономерлік қоспа [ВБЭ]:[МА] = 60:40 мол.%. [ВБЭ-МА]=0,01 моль/л. [ПДАЭМА]= 0,01 моль/л.

Полиэлектролитті комплекстердің түзілу үрдісіне ерітінділердің иондық күші сияқты әсердің ықтимал екенін белгілі. Егер иондық күш өссе, онда олардың тұрақтылығы төмендейді және иондық күштің белгілі мәнінде полиэлектролитті комплекстер бұзылады. Алайда полимерлердің сулы ерітіндісіне төменгі молекулалық тұздарды қосқанда, гидрофобты жүйелер күшейеді, осының нәтижесінде түзілген ПЭК тұрақтанады [1,3].

2-суреттен көрсетілгендей ерітінділердің иондық күші 0,01 - 0,5 моль/л аймағында тек қана 0,05, 0,5 моль/л ерітінділердің иондық күші аймағында, белгілі мәнге дейін реакциялық қоспалардың лайлығы өсті. Ал басқа аймақтарында ПЭК-тің түзілуі байқалған жоқ. Демек полимерлердің сулы ерітінділеріне белгілі мөлшерде төменгі молекулалық тұздардың енуі комплекс түзу реакциясына ешқандай кедергі жасамайды, керісінше түзілген комплекс тұрақтанады. Себебі зерттелетін жүйедегі ВБЭ-МА сополимерінің құрамында винилалкил эфирінің тізбектерінің мөлшері жоғары болғандықтан, макромолекулалар арасында гидрофобтық байланыстар күшейеді. Сонымен қатар олар ортада төменгі молекулалық тұздар болған кезде күшейеді және түзілген ПЭК тұрақтанады.



2-сурет. Винилбутил эфирі мен малеин ангидридінің (ВБЭ-МА) сополимері және катионды полимердің сулы ерітіндіде әр түрлі иондық күштің ортасындағы турбидиметриялық титрлеудің қисықтары. Бастапқы мономерлік қоспа [ВБЭ]:[МА] = 60:40 мол.%. [ВБЭ-МА] = 0,01 моль/л., [ПДАЭМА] = 0,01 моль/л. 1 – $\mu = 0,5$; 2 - $\mu = 0,01$; 3 – $\mu = 0,05$; 4 – $\mu = 0,1$.

Екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында интерполимерлік реакциясын қарастырған кезде суда ерімейтін ВБЭ-МА сополимерін қолдандық және екі араласпайтын сұйықтықтардың концентрациялары бір-біріне эквимолды болу қажет екенін анықтадық. Бутанол сумен араласпайды және ВБЭ-МА сополимері бутанолда, ал ПДАЭМА суда жақсы ерігендіктен, сәйкесінше олардың бутанол мен сулы ерітінділері дайындалды. Су бутанолдан ауыр болғандықтан, ПДАЭМА-тың сулы ерітіндісіне абайлап, стакан қабырғасының бойымен сополимердің бутанолдағы ерітіндісін құйдық. Осы зерттеулерді әрекеттесетін полимерлер ерітінділерінің бірнеше концентрацияларымен жүргіздік. Нәтижесінде тек қана 1М және одан жоғары концентрациялы ВБЭ-МА бутанол ерітіндісі мен ПДАЭМА сулы ерітіндісі жанасқан кезде бөліну шекарасында фазааралық үлдір түзілді. Алынған үлдірлер дистилденген сумен жуылып, тұрақты массаға дейін вакуум астында кептірілді.

Екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында пайда болған полиэлектролитті комплексті ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы талдадық. ВБЭ-МА сополимердің және ПДАЭМА-тың негізінде алынған үлдірдің тербелмелі спектрлері ВБЭ-МА сополимерге сәйкес және ПДАЭМА-қа сәйкес ауытқуларды көрсетті.

Спектрде винил эфир тізбектерінің жай эфир байланыстың жұтылу ұзындықтары бар, яғни $1185,1\text{ см}^{-1} \nu_a(\text{COC})$.

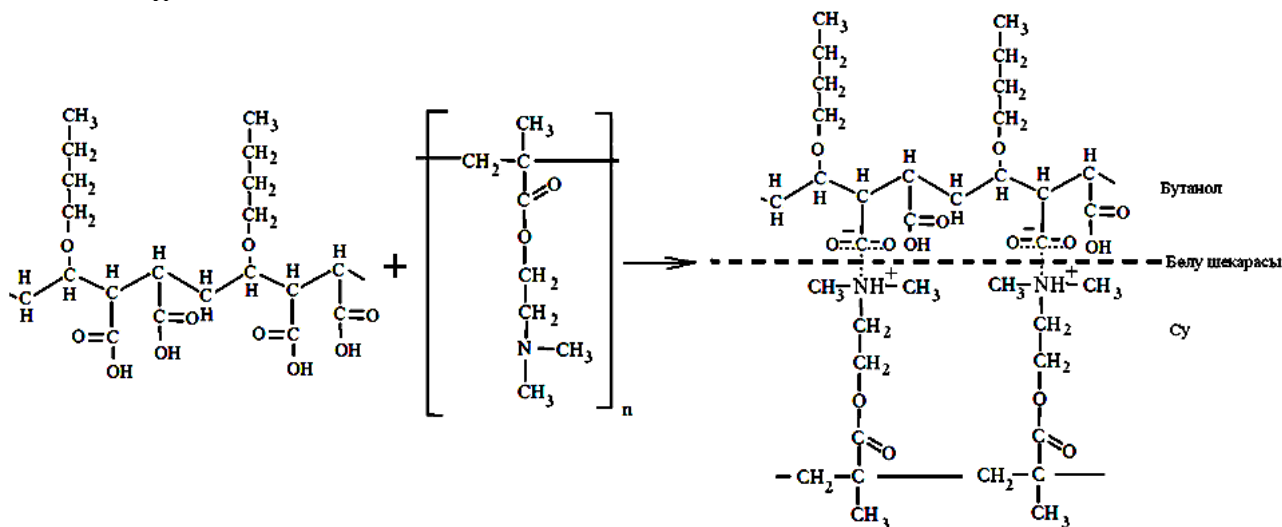
Үш максимумдардың ауытқулары $3562,2$; $3366,4$; $2088,6\text{ см}^{-1}$ әр түрлі күшті сутектік байланыстармен бірге ОН тобының валенттік ауытқуларына жатады.

$3562,2\text{ см}^{-1}$ ұзындығы әлсіз әрекеттесуіне, $3366,4\text{ см}^{-1}$ орташа, $2088,6\text{ см}^{-1}$ күшті әрекеттесуіне сай келеді.

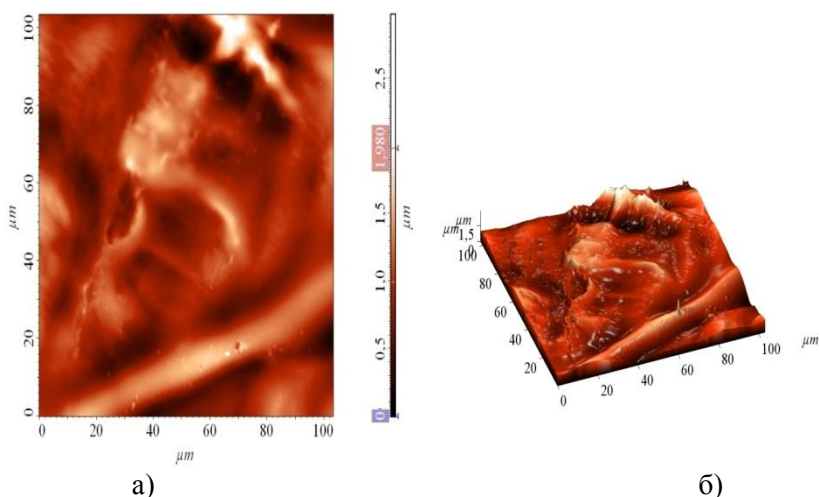
$\text{C}=\text{O}$ байланыстың валенттік ауытқулардың аймағында мынадай әрекеттесуіне $1639,3\text{ см}^{-1}$ ұзындығы жауап береді.

Валенттік ассиметриялық, симметриялық амин топтардың ауытқулары - $3431,1\text{ см}^{-1} \nu_a(\text{NH})$, $3408,2\text{ см}^{-1} \nu_s(\text{NH})$ және деформациялық CH_2 тобының ауытқулары - $1468,4$, $1401,8\text{ см}^{-1} \delta(\text{CH}_2)$ бар.

Сонымен екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында пайда болған полиэлектролитті комплекс электростатикалық байланыстар арқылы құрылды, яғни карбоксил-амин топтардың (анион-катион топтары) әрекеттесу нәтижесінде құралады. Осы реакция келесі сызба бойынша жүреді:



Алынған үлдірдің морфологиясын қарастыру үшін оны атомды-күшті немесе атомды-зондты микроскопта түсірдік. Осы суреттер «жартылай жанасу» режимінде түсірілді.



3–сурет. Екі араласпайтын сұйықтықтардың бөліну шекарасында әрекеттесуден пайда болған үлдірдің беттік аймағының суреттері.
 (а) – тұрақты амплитуда режимінде алынған беттің рельефі.
 (б) – фазалық контрастың сәйкес таралуы

Сонымен ерітіндіде, екі араласпайтын сұйықтықтың бөліну шекарасында ВБЭ-МА негізіндегі сополимердің және ПДАЭМА-тың жанасу нәтижесінде құрылған ПЭК электростатикалық күштермен тұрақтанады. Түзілген полиэлектролиттік комплексті флокулянт, полимерлі мембрана және дәрілік заттардың тасымалдаушысы ретінде қолдануға болады.

Әдебиет

1. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектролитных комплексов // В.А. Кабанов. Избранные труды.- М.: Наука, 2010. С.196-220.
2. Торчилин В.П. Иммуноконъюгаты на основе комплексообразующих полимеров: новые агенты для диагностики (обзор) //Высокомолек. соед., 1994. Т. 36, № 2. С. 279-297.
3. Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology (Eds. Dubin, J. Bock, R. M. Davies, D. N. Schulz, C. Thies). Springer – Verlag, Berlin, 1994.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВИНИЛБУТИЛОГО ЭФИРА И МАЛЕИНОГО АНГИДРИДА С ПОЛИМЕРОМ КАТИОННОГО ТИПА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

С.Н. Рахадилова, Ж.К. Жатқанбаева

Впервые изучены интерполиэлектролитные реакции сополимеров винилбутилового эфира – малеинового ангидрида (ВБЭ-МА) с полимером катионного типа - полидиметиламиноэтилметакрилатом (ПДАЭМА) в водном растворе и на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей.

Установлен состав полиэлектролитных комплексов (ПЭК), образующихся в водных растворах и на границе раздела фаз. Показано, что ПЭК устойчивы к воздействию ионной силы. Также установлено, что при контакте растворов ВБЭ-МА в бутаноле с водными растворами ПДАЭМА на границе раздела фаз образовывается пленка.

COMPLEX FORMATION ON THE BASIS OF COPOLYMERS OF AN ALTERNATING STRUCTURE VINYL BUTYL ETHER AND MALEIN ANHYDRIDE WITH THE POLYMER OF CATIONIC TYPE ON INTERPHASE BORDER

S.N. Rahadilova, Z.K. Zhatkanbaeva

For the first time are studied interpolyelectrolyte reactions of copolymers of an alternating structure butyl vinyl ether – malein anhydride with the polymer of cationic type – polydimethylaminoethylmethacrylate in a water solution and on interphase border of two immiscible liquids.

The structure of the polyelectrolyte complexes, formed in water solutions and on border of section of phases is established, is shown that the polyelectrolyte complexes are steady against influence of ionic force. Also it is established

that at contact of solutions of butyl vinyl ether – malein anhydride in butanol with water solutions of polydimethylaminoethylmethacrylate on border of section of phases to form a film.

ӘОЖ 541.64

ПОЛИМЕРЛІ ГИДРОГЕЛЬДІҢ ТЕРМОСЕЗІМТАЛ ҚАСИЕТТЕРІНЕ КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ӘСЕРІ

Р.К. ¹Рахметуллаева, Ү. ¹Нақан, Е.В. ²Ан, А.С. ²Жаркимбаев, Е.М. ¹Шайхутдинов

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті;
²«№90 лицей» мемлекеттік мекемесі

Жұмыста алғаш рет құрамында күміс нанобөлшектері бар жаңа термосезімтал N-изопротилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилаттың (ГЭА) полимерлі гидрогельдері алынды. Құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз НИПААМ-ГЭА сополимерлері гидрогельдеріне температураның әсері зерттеліп, оларға термоиндуцирленген коллапстың тән екендігі айқындалды.

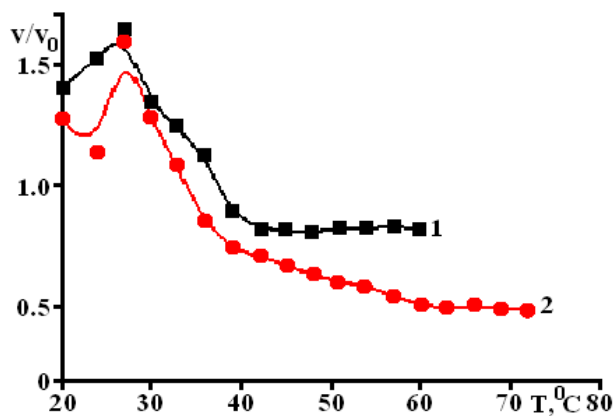
Қазіргі заманғы нанотехнологияның қарқынды дамуы жаңа наноқұрылымдық гибридік материалдарды жасауды ынталандырады және оның негізін наноөлшемді бөлшектер мен нанокластерлер құрайды. Заманның сұранысына сай нанобөлшектерді табиғаты әр түрлі полимерлермен тұрақтандыру актуалды болып отыр. Бұл нанобөлшектердің сирек кездесетін оптикалық, магниттік, электрлік, катализдік және де басқа қасиеттеріне негізделген және оларды іс жүзінде катализаторлық, магниттік, сенсорлық, биомедициналық материалдар есебінде қолдану мүмкіндігі қарастырылуда /1/.

Ұсынылған жұмыста бұрын соңды алынған /2/ полимерлі гидрогельдер N-изопротилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилаттың (ГЭА) үшөлшемді сополимерлерінің термосезімталдық қасиеттерін зерттеу мақсатында құрамына күміс иондарын енгізу арқылы жаңа суда ісінетін полимерлі гидрогельдер алынды. Тігуші агент (ТА) ретінде бисакриламид (БАА) қолданылды.

/2/ айтылып келгендей полимердің термосезімталдық қасиетіне гелді алу шарттарының жағдайының маңызы өте зор. Сондықтан жұмыста құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз жаңа сополимерлерді алу шартын таңдау мақсатында инициатордың әртүрлі концентрациясында және бастапқы мономердің үш түрлі құрамында ([НИПААМ]:[ГЭА] = 30:70; 50:50; 70:30 моль/л) гидрогельдер алынды. Алынған гидрогельдердің термосезімталдық қасиеттері зерттелді. Ол үшін суда бірқалыпты ісінген полимерлі гидрогельдің үлгілерін суға салып, олардың ісіну қатынастарының шамаларының (V/V_0) температура бойынша өзгеруі бақыланды. НИПААМ-ГЭА сополимерлерінің полимерлі гидрогельдеріне термоиндуцирленген коллапс – температураның жоғарылауымен ісіну қатынастарының күрт өзгеруі тән екендігі айқындалды.

Құрамында күміссіз НИПААМ-ГЭА сополимерлері гидрогельдерінің (1 қисық) және күміс нанобөлшектері бар полимермен (2 қисық) салыстырғанда температураның артуы жағдайында алынған ісіну қасиеттері (1-сурет) көрсетілген. Суретте көрсетілгендей күміссіз гидрогельдерге қарағанда құрамында күміс нанобөлшектері бар полимерлердің термосезімталдық қасиеттері жоғары температура аймағына, яғни күміссіз НИПААМ-ГЭА сополимерінің гидрогельдерінің коллапсы немесе температураның өсуіне байланысты көлемінің азаюы 30-40⁰С аймағында болса, күміс нанобөлшектері бар сополимерлерде ол 30-60⁰С аралығында өтеді. Бұл гидрофобты әрекеттесудің үдеуіне полимер құрамындағы күміс нанобөлшектерінің әсерімен түсіндіріледі.

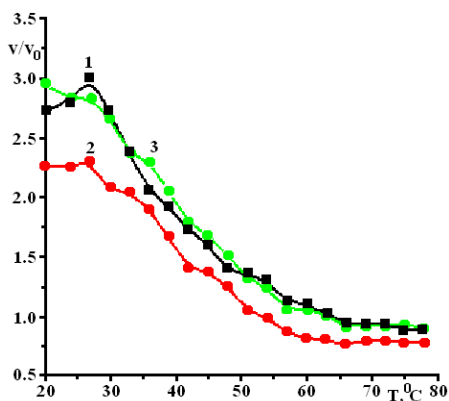
Құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА сополимерлерінің гидрогельдеріне ортаның иондық күшінің әсері зерттелді. Бастапқы мономер құрамында НИПААМ буыны 70% болғанда полимер триггерлік қасиет көрсетеді, яғни бастапқы 1 сағат аралығында полимерлі тор көлемін дискретті түрде кішірейтіп, сосын ұлғайтады да, қайта көлемін азайтады. Сонымен қатар ортаның иондық күшінің концентрациясы артқан сайын полимерлі гидрогельдің көлемінің жиырылу қабілетінің ұлғаятыны және жиырылу амплитудасы біршама азаятыны анықталды. Мұны гидрогельді қоршаған ортаның гидродинамикалық сапасының төмендеуінің салдарынан деп ойлаймыз.



БМҚ [НИПААМ]:[ГЭА] = 50:50; $[Ag^+] = 0,01$ моль/л; $[H_2O] = 70\%$;
 [инициатор] = $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; күміссіз (1); күміс нанобөлшектері бар (2)

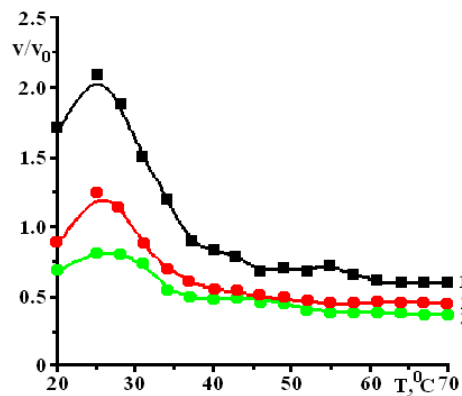
1-сурет. Күміссіз және құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА торларына температураның әсері

Алынған гидрогельдерге ортаның иондық күшінің әсерін анықтау мақсатында құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз НИПААМ-ГЭА полимер торларының суда және натрий тұзының сулы ерітіндісінде ісіну кинетикасы зерттелді. Суда құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА сополимерлерінің гидрогельдері күміссіз торларға қарағанда жақсы ісінеді және барлығы 80 сағаттан кейін ғана тепе-теңдікке жетті. Ал натрий тұзының сулы ерітіндісінде ісіну кинетикасы мүлде өзгеше жүреді. Полимерлі тордың алғашқы 1-1,5 сағат аралығында ісіну дәрежесі мүлдем өзгермейді. Сосын 2-80 сағат аралығында ісініп тепе-теңдікке жетеді. Сонымен қатар полимер торларының натрий тұзының сулы ерітіндісіне қарағанда суда ісіну дәрежесі жоғары екені анықталды. Мұныда гидрогельді қоршаған ортаның гидродинамикалық сапасының төмендеуімен және гидрофобты әрекеттесудің үдеуімен түсіндіреміз.



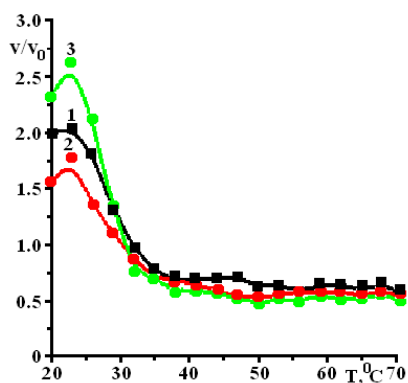
БМҚ [НИПААМ]:[ГЭА] = 30:70 мол.%;
 $[H_2O] = 70\%$;
 [инициатор] = $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[Ag^+] = 0,01$ (1);
 0,02 (2); 0,05 (3) моль/л

2-сурет. Құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА торларына температураның әсері



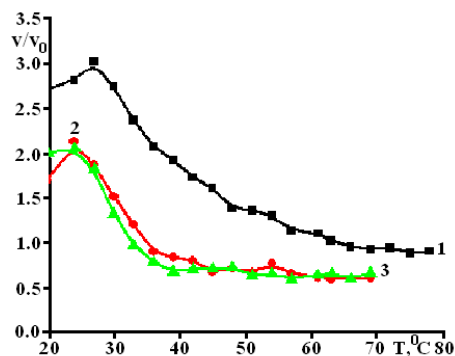
БМҚ [НИПААМ]:[ГЭА] = 50:50 мол.%;
 $[H_2O] = 70\%$;
 [инициатор] = $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[Ag^+] = 0,01$ (1);
 0,02 (2); 0,05 (3) моль/л

3-сурет. Құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА торларына температураның әсері



БМҚ [НИПААМ]:[ГЭА] = 70:30 мол.%;
[инициатор] = $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[Ag^+] = 0,01(1);$
0,02 (2); 0,05 (3) моль/л.

4-сурет. Құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА торларына температураның әсері

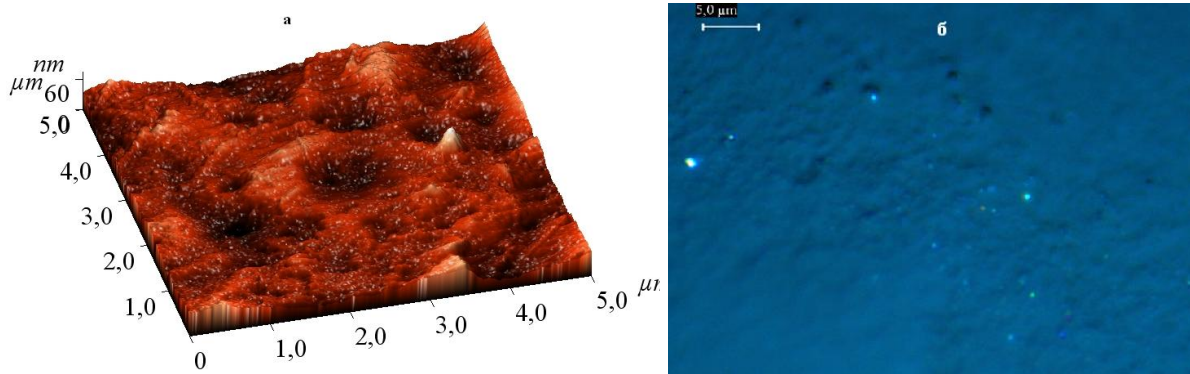


БМҚ [НИПААМ]:[ГЭА] = 30:70 (1); 50:50 (2);
70:30 (3) мол.%; [инициатор] = $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л;
 $[Ag^+] = 0,01$ моль/л.

5-сурет. Құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА торларына температураның әсері

Жұмыста НИПААМ-ГЭА сополимерлерінің құрамында күміс нанобөлшектері бар екендігін дәлелдеу мақсатында оптикалық және атомды күштік микроскопия әдістерімен полимерлі гидрогельдердің беткі кабаттары түсірілді (6-сурет).

Жұмысты қорыта келе алғаш рет құрамында күміс нанобөлшектері бар жаңа термосезімтал N-изопропилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилаттың (ГЭА) полимерлі гидрогельдері алынды. Құрамында күміс нанобөлшектері бар және күміссіз НИПААМ-ГЭА сополимерлері гидрогельдеріне температураның әсері зерттеліп, оларға термоиндуцирленген коллапс – температураның жоғарылауымен ісіну қатынастарының күрт өзгеруі тән екендігі айқындалды. Күміссіз гидрогельдерге қарағанда құрамында күміс нанобөлшектері бар полимерлердің термосезімталдық қасиеттері жоғары температура аймағында өтетіні анықталды.



Сурет 6. Құрамында күміс нанобөлшектері бар НИПААМ-ГЭА гидрогелінің оптикалық (а) және атомды күштік микроскопия (б) әдісімен алынған көрінісі

Әдебиеттер

1. Доля Н.А., Ибраева Е.А., Бектуров С.Е., Кудайбергенов С.Е. Получение и свойства полимер-протектированных и гидрогель-иммобилизованных наночастиц золота, серебра и палладия // Доклады НАН РК.-2009.-№4.-С.30-35.
2. Рахметуллаева Р.К., Накан У., Жетписбаев Ш.Р., Бейсебекова Н.М., Мун Г.А. Перспективы применения триггерных полимеров в нанoeлектронике // Вестник КазНУ, серия химическая, №3 (59), Алматы, 2010, С. 226-230.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ТЕРМОЧУСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Р.К.¹Рахметуллаева, У.¹Накан, Е.В.²Ан, А.С.²Жаркимбаев, Е.М.¹Шайхутдинов

В работе первые были получены новые термочувствительные полимерные гидрогели на основе N-изопропилакриламида (НИПААМ) и 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) с наночастицами серебра. Были изучено влияние температуры на сополимерные гидрогели НИПААМ-ГЭА, содержащие наночастицы серебра и без серебра. Показано, что для полимерных сеток характерна способность к термоиндуцируемому коллапсу.

EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES TO PROPERTIES TERMOCHESTVITELNYE POLYMER HYDROGELS

Р.К.¹Rahmetullaeva, У.¹Nakano, , Е.В.²An, А.С.²Zharkimbaev, Е.М.Shajhutdinov

New thermosensitive polymer hydrogels based on N-isopropylacrylamide (NiPAM) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) with silver nanoparticles were obtained. Effect of temperature on the copolymer hydrogels NiPAM-HEA containing silver nanoparticles and without silver was studied. The ability of polymer networks to thermo-induced collapse was shown.

УДК 553.641.535.343.32.

ПОЛИМЕРЛІ МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ФОСФАТТАРДЫҢ ҚОРҒАНЫШТЫҚ ҚАСИЕТІН ЗЕРТТЕУ

А.С. Рахова, А.Б. Ниязбекова, С.С. Даулеткалиева, Г.С. Куанышева

М. Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Орал қаласы, Қазақстан Республикасы, Akbobek89_13@mail.ru

Қазіргі таңда құбыр су жүйесіндегі болат темірлердің жемірілуі көптеп кездеседі. Осы жемірілуді тоқтату үшін полимерлі композиционды материалдар қолданылуда. Осыған орай фосфаттардың құрылысына, аралық құрылымына және қорғаныштық қабаттың эффективтілігіне байланысты жүйелік талдау жүргізілді. [1, 2, 3]

Эксперименттік бөлім

Бұл жұмыстың мақсаты натрий полифосфат тұздарының сулы ерітіндідегі d-элементтердің тұздарының (Cr^{+3} , Zn^{+2} , Ni^{+2}) қорғаныштық қасиетін зерттеу.

Модифицирленген фосфаттардың ингибиторлық қасиеттерін зерттеу белгілі ГОСТ 9,502-82 әдістемесі бойынша жүргізілді.[4]

Натрий полифосфатының құрамы химиялық және физика- химиялық әдістері (ИҚС, РФА) арқылы дәлелденді.

Зерттеуге алынатын құбыр суының құрамындағы катиондар мен аниондарды анықтау үшін сапалық талдау жүргізілді.

Зерттеу бөлме температурасында жүргізілді. СТ-4 маркалы өлшемі 3x4x0,1 см пластинка кесінділері алынып, ортаға батырылды. Салыстырмалы тәжірибе үшін пластинка суға батырылды.

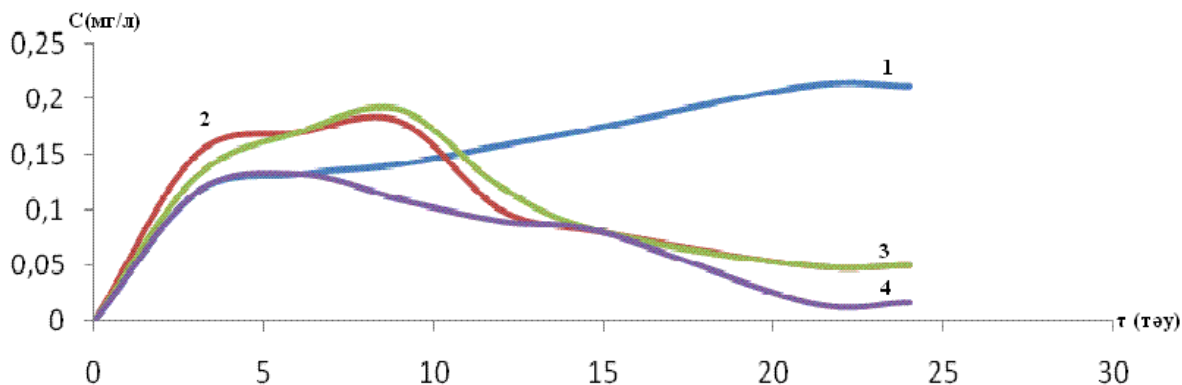
Уақыт бойынша массаларының өзгеруіне карап зерттелетін ерітіндідегі болат пластиналарының жемірілу жылдамдығы және болат пластина бетінде жемірілу қабатының түзілу жылдамдығы формула бойынша есептелді. Сонан соң қорғаныштық қабілеттілігі (Z, %) анықталды.

Алынған натрий полифосфатының қорғаныштық қасиетін қарастыру үшін модельдік жүйе құрастырылды: натрий полифосфаты - құбыр суы – модификатор иондары (Cr^{+3} , Ni^{+2} , Zn^{+2}). Модельдік жүйеге болат кесінділері енгізіліп, жемірілу процесі қарастырылды. Тәжірибе 24 тәулікке қойылды, әр үш күн сайын темір және фосфор мөлшері фотоколориметриялық әдіспен анықталды, гравиметриялық әдіс арқылы жемірілу процесінің жылдамдығы, жемірілу процесінде өнімдердің түзілу жылдамдығы және модифицирленген фосфаттардың қорғаныш қабілеті қарастырылды.

Натрий полифосфаты – Cr^{+3} - су жүйесі.

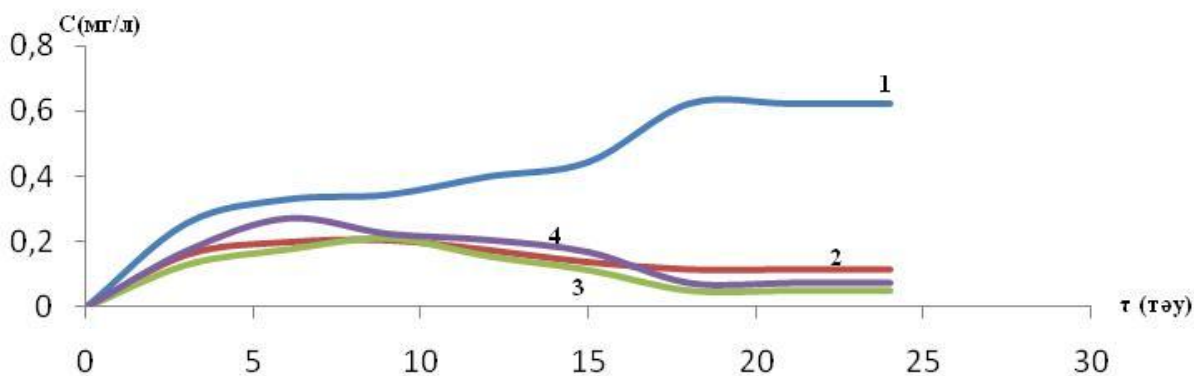
Темір концентрациясының тәулік сайын өзгеруі [1-сурет] және фосфор концентрациялары 1:9 қатынасында 6-шы тәуліктен бастап төмендеп, жемірілу жылдамдығы 6-шы тәулікте төмендеп. 1:5,

1:7 қатынасында темір және фосфор концентрациялары 9 тәуліктен кейін төмендеп, жемірілу жылдамдығы сәйкесінше 9 тәуліктен бастап төмендегенін көруге болады. 1:5, 1:7 қатынастарына карағанда 1:9 қатынасында жемірілу бірінші тоқтаған.



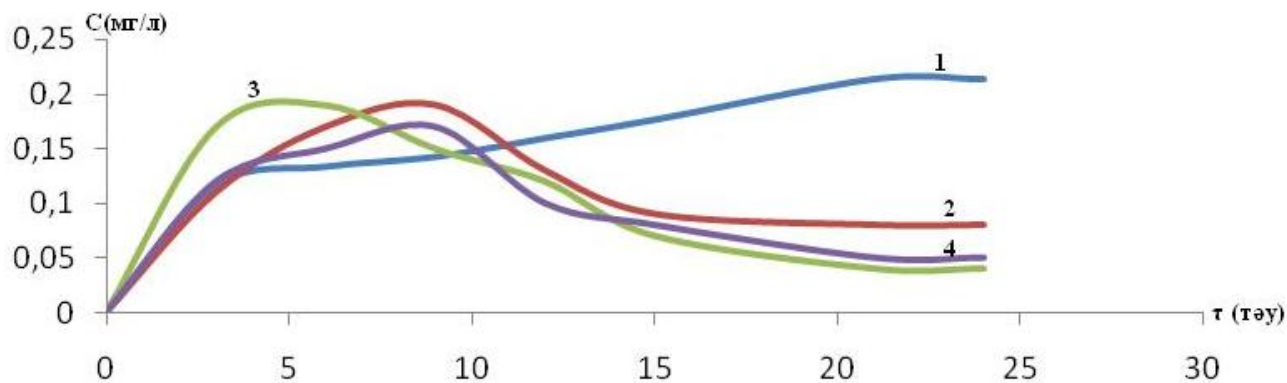
1-сурет. Натрий полифосфаты - $H_2O - Cr^{+3}$ жүйесіндегі темір концентрациясының тәулік сайын өзгеруі. Мұндағы: **1** - H_2O ; **2** – 1:5 ; **3** – 1:7 ; **4** – 1:9

Жемірілу жылдамдығы 1:9 қатынасында 6 тәулікте, 1:7 қатынасында 9 тәулікте 1:5 қатынасында 15 тәулікте төмендеді. 1:9 қатынасында жемірілу процесі ең тиімді болып есептеледі. [2-сурет]



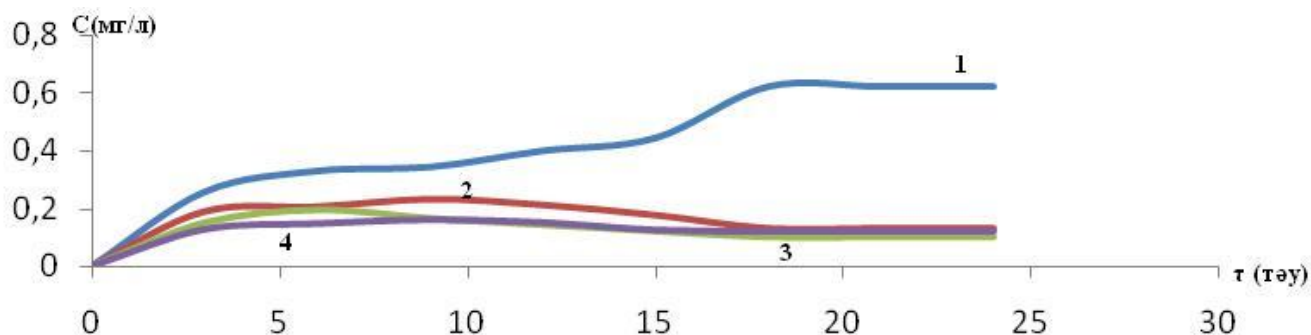
2-сурет. Натрий полифосфаты- $H_2O - Cr^{+3}$ жүйесіндегі болат кесінділерінің тәулік бойынша жемірілу жылдамдығының өзгеруі. Мұндағы: **1** - H_2O ; **2** – 1:5 ; **3** – 1:7 ; **4** – 1:9;
 Ni^{+2} – натрий полифосфаты - H_2O

Темір және фосфор концентрациялары жемірілу процессінен кейін өлшенген мөлшерілері [3-сурет] берілген. Модельдік жүйедегі негізгі заттар концентрация қатынастары неғұрлым жоғары болғанда соғұрлым темір мен фосфордың концентрациясы жемірілу процесінде төмендейді.



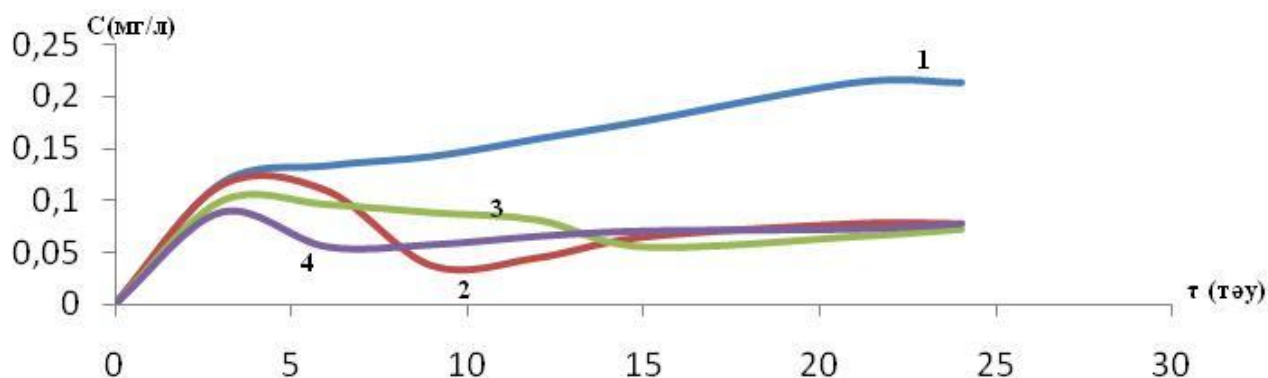
3-сурет. Натрий полифосфаты - $H_2O - Ni^{+2}$ жүйесіндегі темір концентрациясының тәулік сайын өзгеруі. Мұндағы: **1** - H_2O ; **2** – 1:5 ; **3** – 1:7 ; **4** – 1:9;

Жемірілу жылдамдығы 1:9 қатынасында 6 тәулікте, 1:5, 1:7 қатынасында 9 тәуліктен бастап төмендей бастайды. 1:5 қатынасында 1:9 қатынасына қарағанда жақсы төмендегенін көруге болады. [4-сурет]



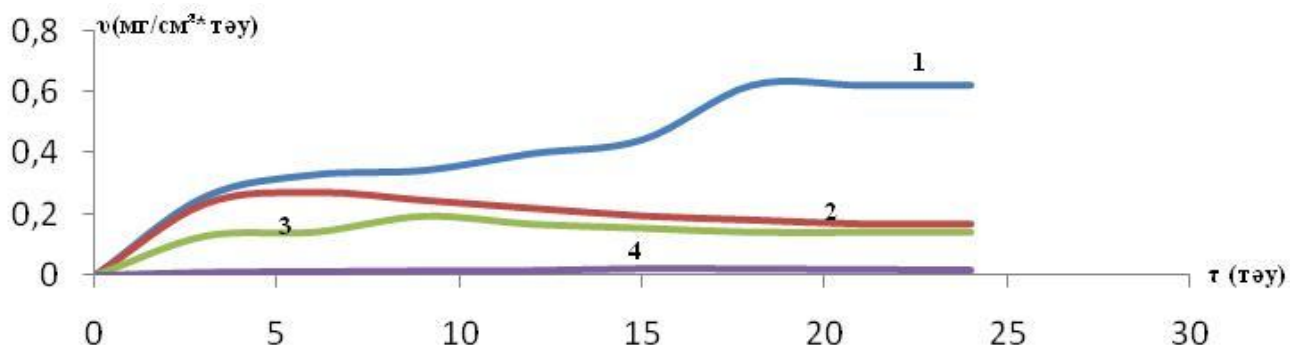
4-сурет. Натрий полифосфаты - $H_2O - Ni^{+2}$ жүйесіндегі болат кесінділерінің тәулік бойынша коррозия жылдамдығының өзгеруі. Мұндағы: **1** - H_2O ; **2** - 1:5 ; **3** - 1:7 ; **4** - 1:9;
 Zn^{+2} – натрий полифосфаты - су жүйесі

Темір және фосфор концентрациялары жемірілу процессінен кейін өлшенген мөлшерлері [5-сурет] берілген. Модельдік жүйедегі заттардың қатынасына байланысты темір мен фосфордың концентрациясы жемірілу процесі төмендей түседі.



5-сурет. Натрий полифосфаты - $H_2O - Zn^{+2}$ жүйесіндегі темір концентрациясының тәулік сайын өзгеруі. Мұндағы: **1** - H_2O ; **2** - 1:5 ; **3** - 1:7 ; **4** - 1:9;

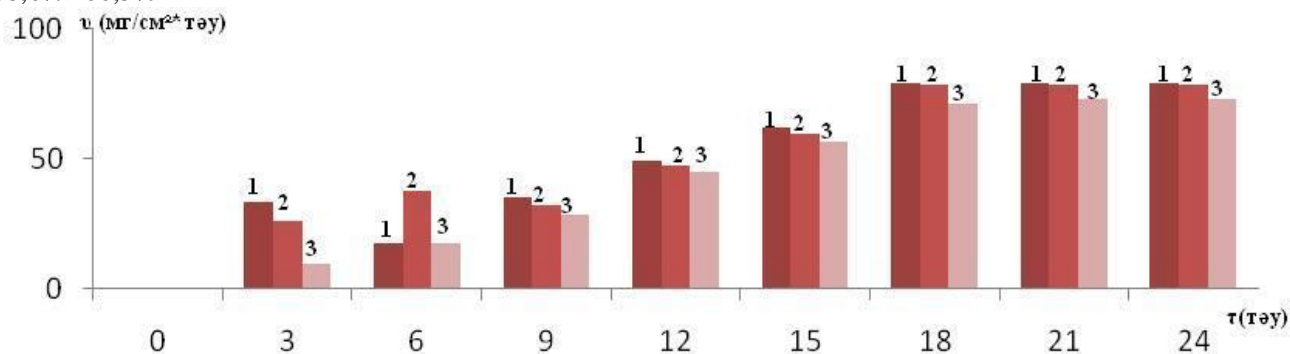
Жемірілу жылдамдығы 1:9 қатынасында 6 тәулікте, 1:5, 1:7 қатынасында 9 тәуліктен бастап төмендей бастайды. 1:5 қатынасында 1:9 қатынасына қарағанда жақсы төмендегенін көруге болады. [6-сурет]



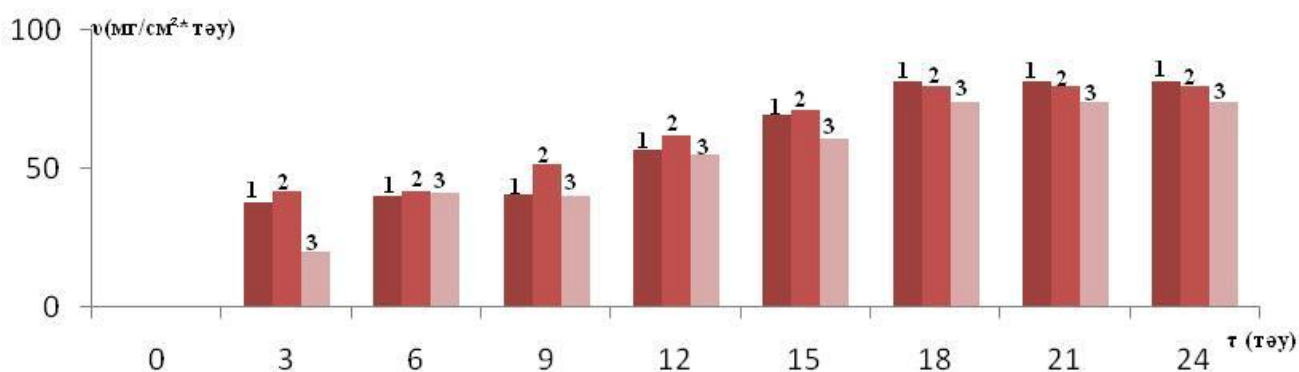
6-сурет. Натрий полифосфаты - $H_2O - Zn^{+2}$ жүйесіндегі болат кесінділерінің тәулік бойынша коррозия жылдамдығының өзгеруі. Мұндағы: **1** - H_2O ; **2** - 1:5 ; **3** - 1:7 ; **4** - 1:9;

Модифицирленген жүйелерде статикалық жағдайда гравиметриялық әдіспен фосфаттардың қорғаныш қабілетінің дәрежесі анықталды.

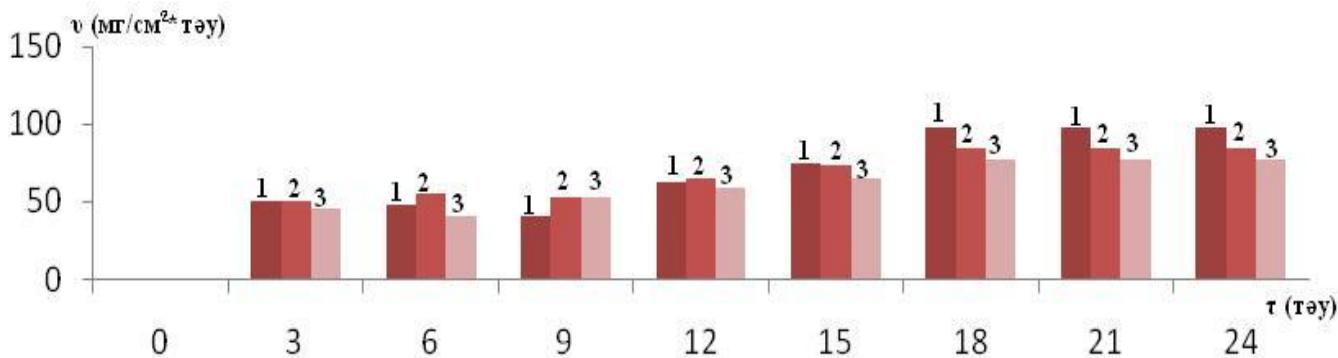
Таза суда ингибиторсыз салыстырма ретінде металдың жемірілу жылдамдығы қарастырылды. Қорытынды нәтижелері келесі суреттерде 7, 8, 9 келтірілген. Жиналған мәліметтер бойынша модифицирленген фосфаттардың қорғаныш қабілеті төменгі концентрацияда аз байқалады. Бұл үш модификаторларға да тән. Ал заттардың 1:9 қатынасында қорғаныш қабілетінің дәрежесі арта түседі. Хром, никель, цинк қатарындағы қорғаныштық қасиеті солдан оңға қарай артады: 78% >68,6% >66,5%



7-сурет. Натрий полифосфаты - су- тұз жүйесіндегі болат кесінділерінің тәулік бойынша қорғаныштық қызметінің өзгерісін салыстыру. Мұндағы: 1 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 1:5 ; 2 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NiCl}_2$ 1:5; 3 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-ZnCl}_2$ 1:5;

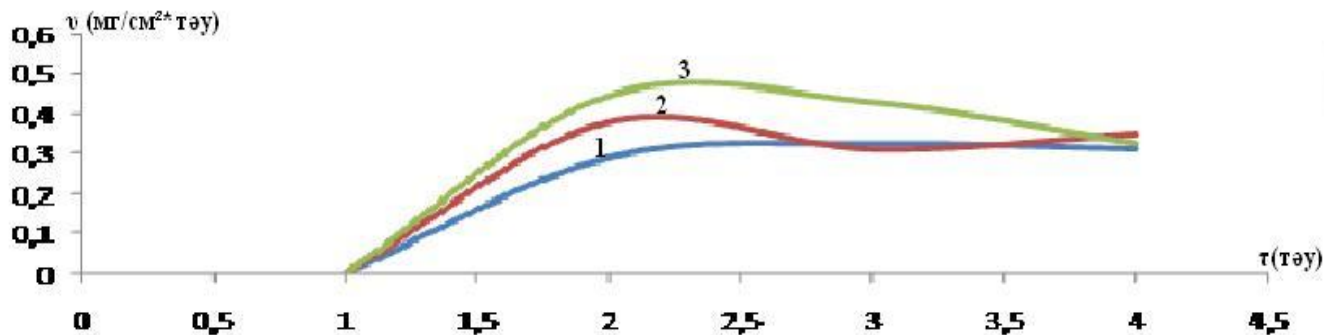


8-сурет. Натрий полифосфаты - су- тұз жүйесіндегі болат кесінділерінің тәулік бойынша қорғаныштық қызметінің өзгерісін салыстыру. Мұндағы: 1 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 1:7 ; 2 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NiCl}_2$ 1:7; 3 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-ZnCl}_2$ 1:7;



9-сурет. Натрий полифосфаты - су- тұз жүйесіндегі болат кесінділерінің тәулік бойынша қорғаныштық қызметінің өзгерісін салыстыру. Мұндағы: 1 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 1:9 ; 2 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NiCl}_2$ 1:9; 3 – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-ZnCl}_2$ 1:9;

Жемірілу өнімдерін зерттеу нәтижесінде металл пластинканың бетіндегі хромның қатынасындағы түзілетін қабат тығыз және нашар тазаланады. Ал никель мен мырыштың қатынасындағы түзілетін қабат аморфты және металл пластинкасынан жеңіл алынады [10-сурет].



10-сурет. Натрий полифосфаты - су- тұз жүйесіндегі болат кесінділерінің коррозия өнімінің өзгерісін салыстыру. Мұндағы: **1** – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; **2** – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NiCl}_2$; **3** – $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-ZnCl}_2$;

Темір мен фосфор концентрациялары төмендесе онда болат кесіндісі бетінде қорғаныштық қабық түзіледі деп болжаймыз. Қорғаныштық қабық түзілгеннен кейін жемірілу жылдамдығы төмендеп, қорғаныштық қабілеті жоғарылайды.

Модифицирленген бейорганикалық полифосфаттардың ингибиторлық қабілеті модификатордың және полифосфат анионының табиғатына және қатынасына байланысты.

Әдебиеттер

1. Волков Л.Н. Оценка эффективности некоторых ингибиторов коррозии. // Водоснабжение и сан.техника. – 1985, №3, с.123
2. Накамота К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир. 1966-441с.
3. «Ингибирование коррозии стали дифосфатными комплексами титанила и ванадила». Куанышева Г.С., Ниязбекова А.Б., Даулеткалиева С.С. Вестник КарГУ №3, 2010 г.
4. ГОСТ 9,502 - 82. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем метода коррозионных испытаний. – М., - 1986, 25 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИТОРНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ФОСФАТОВ

А.С. Рахова, А.Б. Ниязбекова, С.С. Даулеткалиева, Г.С. Куанышева

Разнообразие структур и функциональная зависимость свойств полимернофосфатов от состава позволяют использовать их в качестве эффективных ингибиторов коррозии стали. В связи с этим проведены систематические исследования зависимости между строением, составом фосфатов и эффективностью защитного ингибирующего действия.

RESEARCH OF INHIBITOR PROPERTIES OF THE MODIFIED POLYMERIC PHOSPHATES

A.S. Rakhova, A.B. Niyazbekova, S.S. Dauletkaieva, G.S. Kuanysheva

Diversity of structures and properties of the functional dependence on the composition of polimernofosfatov allows their use as effective inhibitors of corrosion of steel. In this connection, systematic studies of the relationship between structure, composition and effectiveness of the protective phosphate inhibitory action.

УДК: 633.88

ФИТОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТЕВИИ И СТАХИСА НА СОДЕРЖАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Б.А Сарсенбаев, В.К. Мурсалиева, *Н.А. Султанова, Л.К. Мамонов, Б.Н. Усенбеков

Институт биологии и биотехнологии растений МОН РК, Алматы, РК

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, РК

e.mail: sbat08@rambler.ru

Представлены результаты фитохимического анализа стевии и клубней стахиса. Выявлено, что в клубнях содержатся в наибольшем количестве аминокислоты, углеводы, гликозидированные тритерпеноиды, в малом - алкалоиды, флавоноиды, в следах - органические кислоты, отсутствуют - дубильные вещества, кумарины и антрахиноны. Показана акропетальный характер распределения сладких гликозидов в отдельных органах стевии. Сделан вывод о том, что молодые листья стевии и свежесобранные клубни стахиса являются перспективным растительным сырьем для включения в состав новых БАД и продуктов питания антидиабетического и общеукрепляющего действия в качестве источника легкоусвояемых углеводов, свободных аминокислот, витаминов и других биологически активных соединений.

Биологически активные вещества являются крайне необходимыми для нормального функционирования организма человека. В современном комплексном оздоровлении населения применение биологически активных добавок (БАД), является действенным фактором укрепления здоровья и важным вспомогательным средством при лечении многих болезней. БАД получают из растительного, животного или минерального сырья традиционными технологиями и новыми биотехнологическими методами в виде экстрактов, настоев, напитков, бальзамов, порошков, сухих и жидких концентратов, сиропов, таблеток, капсул и других форм. Мировое потребление БАД и специализированных продуктов питания имеет постоянный устойчивый рост, особенно в экономически развитых странах.

Для Казахстана особенно важны БАД и специализированные продукты питания как вспомогательные при лечении и профилактике различных широко распространенных заболеваний, среди которых ведущее место занимает диабет. В Казахстане в начале 2011 года зарегистрировано 190682 вновь поступивших больных сахарным диабетом. По мнению ученых, общее количество людей с диабетом в Казахстане уже превысило 700 тысяч человек [2]. При этом число, реально страдающих сахарным диабетом, как минимум в 4 раза превышает официально зарегистрированные данные. По мнению президента Ассоциации эндокринологов РК Р. Базарбековой, «эпидемия сахарного диабета наступает на Казахстан» [3]. Помимо медикаментозного лечения больные нуждаются в строгих специализированных диетах и исключением из рациона многих углеводсодержащих продуктов. В результате этого организм больных недополучает целый ряд важнейших органических веществ, таких как витамины, незаменимые аминокислоты, микроэлементы и другие вещества, необходимые для нормального метаболизма. Это может значительно ослабить организм и вызвать другие сопутствующие заболевания.

Облегчить состояние больных диабетом в этих случаях можно обеспечив их организм необходимыми для нормального метаболизма веществами. Избежать негативных явлений, сопутствующих заболеванию диабетом, возможно за счет применения БАД, специализированных продуктов питания и соответствующих диет, обогащенных такими легкоусвояемыми углеводами, как инулин, фруктоза, стахиоза, а также сахарозаменителями не вызывающими резкого повышения уровня сахара в крови. Ещё в начале прошлого века было обнаружено, что целый ряд растений, которые содержат вещества, с инсулинподобным действием облегчают состояние больных разными формами диабета. К таким растениям относились *Vaccinium myrtillus*, *Potentilla aurea*, *Galega officinalis* и другие [4]. Вполне очевидно, что подобные растения достаточно полезны при лечении диабета. Безусловно, их применение должно выполняться в строгом соответствии с инструкциями по их применению и быть согласовано с лечащим врачом.

При создании БАД и специализированных продуктов целесообразно использование растительного сырья видов растений, полезные свойства которых при лечении диабета, установлены экспериментально (солодка, рогоз, кизил, подорожник азиатский, проростки риса и др.). К сожалению, при лечении и профилактики диабета, виды растений, обладающие такими свойствами, используются совершенно недостаточно. Разработка новых БАД и специализированных продуктов

питания на основе этих видов растений, а также с использованием других дикорастущих и культурных видов растений Казахстана, безусловно, является эффективным вспомогательным средством профилактики и лечения диабета. К числу перспективных культур, представляющих интерес как источники биологически активных веществ многофункционального действия (в том числе антидиабетического) для получения и организации производства новых биологически активных добавок на негликозной основе относятся также нетрадиционные для Казахстана растения: стевия, стахис.

Стевия (*Stevia rebaudiana* Bertoni) - многолетнее травянистое растение семейства астровых родом из Южной Америки (Парагвай). В листьях стевии накапливается целый комплекс дитерпеновых гликозидов, таких как стевиозид, ребаудиозид А, В, С, D и Е, дулькозид А и стевиолбиозид с высоким уровнем сладости (в 300 раз слаще сахара). Стевиозид-натуральный подсластитель интенсивного типа [5], незаменим в диетическом питании больных сахарным диабетом, ожирением и другими заболеваниями, связанными с нарушением обмена веществ. Растительное сырье стевии обладает бактерицидным, противовоспалительным, ранозаживляющим, гипотензивным, репаративными, желчогонным, диуретическим, иммуностимулирующим и биостимулирующим свойствами [6]. Стевия используется как источник естественного низкокалорийного заменителя сахара в самых разнообразных продуктах: кондитерских изделиях, безалкогольных напитках, мороженом, десертах, консервах.

Стахис (*Stachys sieboldii* Mig.) — многолетнее овощное, травянистое растение из семейства яснотковых. Клубеньки стахиса содержат 14-19% углеводов, значительную часть которых (60%) составляет тетрасахарид стахиоза. Стахиоза подобно инсулину (гормону поджелудочной железы), обеспечивает активное усвоение органами и тканями углеводов. Обладая таким биологическим эффектом, стахис становится незаменимым лекарственным растением при сахарном диабете, который очень часто осложняется ишемической болезнью сердца, нарушением сердечного ритма, гипертонией, туберкулезом легких с образованием каверн, жировой дистрофией печени, упорным пиелонефритом, невралгиями, нарушением функции половых желез (у женщин — бесплодие, аменорея, у мужчин — импотенция), тяжелыми расстройствами зрения, язвами, гангреной нижних конечностей, фурункулезом кожи и т.д.

В Институте биологии и биотехнологии растений МОН РК изучается размножение, возделывание и создание БАД и других функциональных продуктов питания антидиабетического и общеукрепляющего действия на основе этих видов растений, содержащих природные сахарозаменители.

Фитохимический анализ сухого порошка и спиртовой настойки из клубней стахиса на основные классы биологически активных веществ (БАВ) проводили методом бумажной и тонкослойной хроматографии с применением специфических проявителей и соответствующих систем растворителей [7]. Экстракцию БАВ проводили этиловым спиртом, водой, этиловым эфиром уксусной кислоты. Системы растворителей, использованные для бумажной хроматографии: н-бутанол - уксусная кислота - вода (40:12,5:29); уксусная кислота 2% и 6%; бензол - уксусная кислота - вода (6:7:3); формиат натрия - муравьиная кислота - вода (10:1:200).

Для тонкослойной хроматографии в качестве носителя использовали пластинки *Silufol* с флюоресцирующим слоем силикагеля. В качестве растворителей использовали следующие системы: бензол-ацетон (2:8); бензол-ацетон (1:9). Идентификацию основных групп биологически активных соединений проводили при помощи качественных, и специфических проявителей. Для проявления фенолокислот – диазотитрованный п-нитроанилин + 15% Na₂CO₃; для аминокислот – нингидриновый реактив; для флаваноидов – диазотитрованный п-нитроанилин +15% Na₂CO₃, пары аммиака, хлорид алюминия, проантоцианидиновая проба; для кумаринов – лактонная проба; для алкалоидов – реактив Драгендорфа; для углеводов – О-толуидиновый реактив; для антрахинонов – пары аммиака; для терпеноидов – реактив Либбермана-Бурхарда. Содержание стевиозида определяли по Ahmed M методом ВЭЖХ [8]. Аскорбиновую кислоту по [9]. Полученные результаты обрабатывали по Удольской [10]. В работе были использованы химические реактивы с маркой «ч» и «хч».

Результаты фитохимического анализа растительного сырья клубней стахиса на основные классы биологически активных веществ, приведены в таблице 1. Из данных следует, что в клубнях содержатся в наибольшем количестве аминокислоты, углеводы, гликозидированные тритерпеноиды, в малом - алкалоиды, флавоноиды, в следах - органические кислоты, отсутствуют - дубильные вещества, кумарины и антрахиноны (табл. 1).

Таблица 1- Фитохимическое исследование клубней стахиса на основные классы природных соединений

Классы БАВ	Растительное сырье	
	Свежие клубни	Сухой порошок
Фенолокислоты	+	-
Аминокислоты	+++	+++
Флавоноиды	++	++
Дубильные вещества	-	-
Кумарины	-	-
Алкалоиды	++	+
Углеводы	+++	+++
Терпеноиды	+++	++
Антрахиноны	-	-

Примечание- "+" – вещества в следах; "++" - вещества в достаточном количестве; "+++"- вещества в большом количестве; "-" - вещества не обнаружены

Было выявлено, что хранение свежесобранных клубней стахиса существенно увеличивает содержание углеводов и свободных аминокислот, повышая качество сырья (табл. 2).

Таблица 2 – Содержание углеводов и аминокислот в клубнях стахиса (в % на сухое вещество)

БАВ	Клубни стахиса	
	Клубни свежесобранные	Клубни после 2-х месячного хранения
углеводы	7,65	8,52
аминокислоты	2,37	3,61

Качественный состав аминокислот определяли методом одномерной бумажной хроматографии. При этом в водно-спиртовом экстракте в сравнении с контрольными образцами идентифицированы следующие аминокислоты: глутаминовая кислота, валин, фенилаланин, лейцин, метионин, тирозин, глутамин.

В народной медицине наряду с клубнями рекомендуют употреблять также весенние листья, готовить из них первые весенние витаминизированные салаты. В связи с этим и для изучения возможности использования надземной части растений в создании новых БАД мы провели определение углеводов в листьях. Для определения сахаров брали молодые листья через каждые две недели после появления всходов (Рис.).

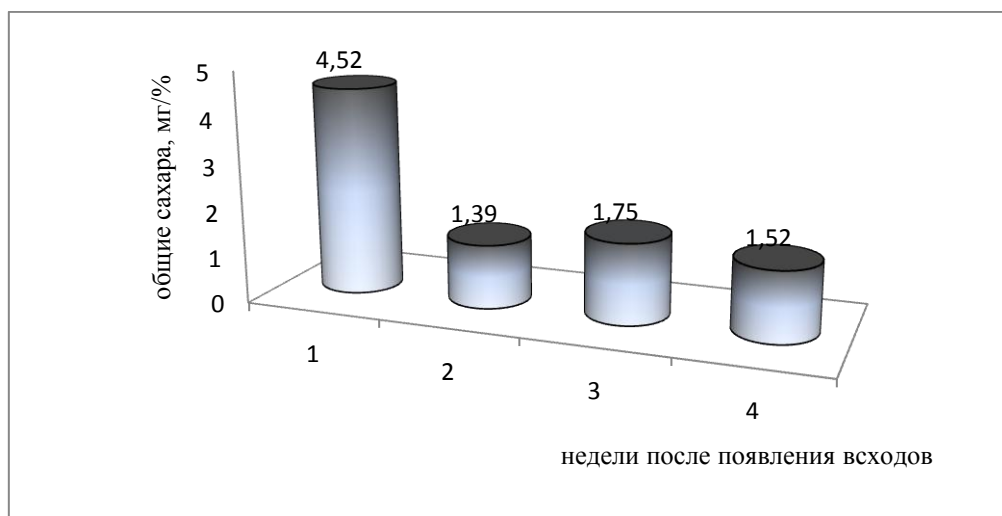


Рисунок – Содержание углеводов в молодых листьях стахиса

Определение сахаров в листьях показало, что по мере роста и развития растений общее содержание сахаров в листьях уменьшается. Так, если в начале роста у первых листьев содержание сахаров составило 4,52 мг/%, то на второй неделе после появления всходов показатель уменьшился почти в три раза, до 1,4. По мере дальнейшего роста содержание сахаров существенно не меняется и не превышает 1,75 мг/%.

Определение стевиозида – основного гликозида в различных частях стевии показало, что его содержание максимально в листьях. При этом содержание стевиозида в листьях значительно варьировала в зависимости от их расположения на стебле. Высокое содержание гликозида обнаружено в апикальных и субапикальных листьях, 7,2 и 8,2 %, соответственно. Нижние ярусы листьев содержали самый низкий уровень гликозида, 5,36 %. Приведенные различия в основном связано с более высокой фотосинтетической активностью апикальных листьев, что приводит к большему накоплению углеводов и их производных. Выявлен акропетальный характер накопления гликозидов по органам. Содержание гликозидов значительно выше в апикальных и субапикальных листьях по сравнению с термальными листьями и стеблем. В корнях стевии не обнаружены сладкие гликозиды. Это объясняется тем, что синтез дитерпеновых гликозидов связан с фотосинтетической активностью листового аппарата. Определение аскорбиновой кислоты в различных листьях стевии также показало высокое ее содержание в апикальных листьях (табл. 3).

Таблица 3 Содержание стевиозида и аскорбиновой кислоты в отдельных органах стевии

Органы	корени	стебели	листья		
			терминальные	субапикальные	апикальные
стевиозид, % на сух.в-во	н/о	0,54±0,05	5,36±0,9	7,20±1,8	8,21±0,6
аскорбин. к-та, мкг/г сырой массы	сл.	-	173±0,8	166±1,4	205±1,1

Таким образом, молодые листья стевии и стахиса, функционально более активные, отличались высоким содержанием биологически активных веществ. В связи с полученными данными, можно сделать вывод о том, что молодые листья стевии и свежесобранные клубни, являются перспективным растительным сырьем для включения в состав новых БАД и продуктов питания антидиабетического и общеукрепляющего действия в качестве источника легкоусвояемых углеводов, свободных аминокислот, витаминов и других биологически активных соединений.

Литература

1. [nsp-nn.ru>index.php...](http://nsp-nn.ru/index.php...)
2. tengrinews.kz/kazakhstan_news/184098/
3. Базарбекова Р. Эпидемия сахарного диабета наступает... (www.nomad.su).
4. Weiss R.F. Weiss's Herbal Medicine, 2001
5. Тарасенко Н.А. Продукты переработки стевии в производстве вафель // Фундаментальные исследования №1., 2009.
6. <http://vitamir.ru/stevia.htm>
7. Технические условия // Семена и посадочный материал овощных, бахчевых культур и кормовых корнеплодов. Сортовые и посевные качества. Введ. 01.07.81 до 01.07.86. – М.: Колос, 1982. – 127 с.
8. Ahmed M., Dobberstein R. Stevia rebaudiana. II. High-performance liquid chromatographic separation and quantitation of stevioside, rebaudioside A and rebaudioside C // J. of chromatography., 1982, V.236, p. 523-526.
9. Чупахина Г.Н. Количественное определение аскорбиновой кислоты колориметрическим методом // Специальный практикум по биохимии и физиологии растений, Томск.1974, С.27-31.
10. Удольская Н.Л. Введение в биометрию, Алма-Ата, 1976, 72 с.

СТЕВИЯ ЖӘНЕ СТАХИС ӨСІМДІКТЕРІН ҚҰРАМЫНДАҒЫ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРҒА БАЙЛАНЫСТЫ ФИТОХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

Б.Ә. Сәрсенбаев, В.К. Мүрсалиева, *Н.А. Сұлтанова, Л.К. Мамонов, Б.Н. Үсенбеков

Мақалада стевия жапырақтары мен стахис түйнектеріне жүргізілген фитохимиялық талдау нәтижелері келтірілген. Стахис түйнектерінде аминқышқылдардың, көмірсулардың, гликозилденген үштерпеноидтардың көп мөлшерде, алкалоидтардың, флаваноидтардың аз мөлшерде, органикалық қышқылдардың өте аз мөлшерде болатындығы, илік заттардың, кумариндердің және антрахинондардың болмайтындығы анықталды. Стевияның жекелеген мүшелерінде тәтті гликозидтердің акропетальды таралу ерекшелігі көрсетілді. Стевияның жаңа жұлынған жас жапырақтары мен стахистің жаңадан жиналған түйнектері жеңіл сіңірілетін көмірсулардың, бос аминқышқылдарының, дәрумендердің және басқа да биологиялық белсенді қосылыстардың көзі ретінде ағзаны жалпылама нығайтатын және диабетке қарсы тағам өнімдері мен жаңа биологиялық белсенді қосылыстар (ББҚ) құрамына қосуға болатын перспективті өсімдік шикізаты екендігі жайлы қорытынды жасалды.

PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF STEVIA AND STACHYS ON CONTENTS BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES

B.A. Sarsenbaev, V.K. Mursaliyeva, *N.A. Sultanova, L.K. Mamonov, B.N. Ussenbekov

Results of phytochemical analysis of stevia and stachys are showed up. It is revealed that tubers of stachys consist big amount amino acids, carbohydrates, glycosidated triterpenoides, small amount of alkaloids, flavanoides, too little organic acids. Tannins are absent. Acropetal distribution of glycosides was in stevia. Young leaves of stevia and fresh tubers of stachys are perspective raw material for biological active supplements (BAS), special products and food.

УДК 544.773.43

ПОЛИКАРБОН ҚЫШҚЫЛДАРЫ МЕН БЕНТОНИТ САЗЫ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛАРЫНЫҢ МЕТАЛЛ ТҰЗДАРЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ІСІНГІШТІГІ

А.М. Саршешева, Г.Ж. Қайралапова, Ш.Н. Жұмағалиева, М.Қ. Бейсебеков, Ж.Ә. Әбілов

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қаласы
Akma_1005@mail.ru

Бұл жұмыс табиғи бейорганикалық полимер Маңырақ бентонит сазы мен полиакрил және полиметакрил қышқылдары негізіндегі химиялық тігілген композициялық гельдер синтезіне арналған. Олардың ауыр металл (Ni^{2+} және Pb^{2+}) тұздарының ерітінділеріндегі ісінгіштік қасиеті зерттеліп, гельдердің ісіну қабілеті құрамдастарының мөлшері, металл тұздары ерітіндісінің концентрациясы, рН және температураға тәуелді өзгерінімі анықталды.

Кіріспе. Композиттердің соңғы жылдары полимерлі композициялық материалдар (ПКМ) бағытындағы зерттеулер өндірістік ағын суларды тазалауда полимер-сазды композиттерді қолданудың маңызы зор екенін көрсетіп отыр [1]. Құрамында кремний бар жоғары молекулалы қосылыстар механикалық беріктілікпен және радиацияға тұрақтылықпен қоса жоғары термотұрақтылықты үйлестіреді [2]. Міне, осы себептермен бұл жұмыста бентонит сазы (БС) мен поликарбон қышқылдары (ПКК) негізіндегі композициялық материалдар алу мүмкіндігі зерттелді. Синтетикалық және табиғи полимерлердің әрқайсысын жеке қарастырғанда бұл материалдардың артықшылықтарымен қатар өздеріне тән кемшіліктері де бар. Айталық, органикалық гельдерге механикалық, термиялық беріктігінің төмендігі тән болса, бентонит сазының кемшілігі құрылым түзу қабілетінің төмендігі, сонымен қатар, ісінгіштік, десорбциялық және т.б. қасиеттеріне байланысты кемшіліктер. Композициялық гель құрамындағы бентонит сазы мен поликарбон қышқылының таңдалу себептері, поликарбон қышқылдары полианиондарға жатады, яғни теріс зарядты. Ал бентонит сазы, әдеби мәліметтерге [3, 4] және зерттеу нәтижелеріне жүгінсек, теріс зарядты бөлшектерден тұратыны белгілі, яғни екі құрамдас та аттас зарядқа ие екенін көріп тұрмыз. Олар қарама-қарсы зарядты болған жағдайда электростатикалық әрекеттесу нәтижесінде тұзды комплекс түзіліп, ерімейтін қосылыстың түзілуіне алып келер еді. Бұл композицияның біртектілігіне нұқсан келтіреді. Ал аттас зарядты композиция компоненттері бір-бірімен сутектік байланыстар,

гидрофобты әрекеттесулер тәрізді бейкулондық күштер арқылы байланысуы мүмкін. Мұндай жүйе ісінгіштік қасиетін сақтауы, өзара үйлесімді және біртекті болуға тиіс. Екіншіден, бентонит сазы да, ПҚҚ-да жеке-жеке алғанда беттік активті заттарды байланыстыруға қабілетті функционалды топтарға (-COOH, -OH) және гидрофобты топтарға ие. Осы қасиеттеріне байланысты бұлардың негізіндегі материалдарды ауыр металл иондарын байланыстыруға қабілетті деп болжауға болады.

ПКМ-ға қойылатын негізгі шарт – олардың біртекті және үйлесімді, тиімді болғандықтан оңтайлы шарттары анықталды. Әр түрлі ішкі және сыртқы факторлардың: бентонит сазы мөлшері (1-5 мол.%), интеркаляциялаудың әсері, температура, ортаның рН-ы, иондық ерітіндінің әсерлері қарастырылды.

Тәжірибелік бөлім. Маңырақ жерінен алынған қызғылт түсті бентонит сазы Д.П. Сало әдісімен [5] дистилденген суда көп қайтара шаймалау арқылы тазаланды. Тек үш рет шаймалаудан кейін ғана зерттеліп отырған саз ірі бөлшектер мен құм қоспасынан арылатыны анықталды, бұл қоспалардың мөлшері 48 %-ға жетеді.

Бентонит сазының суспензиясына карбон қышқылын, инициатор және тігуші агент қосып, әртүрлі қатынастағы композициялық гельдер алынды. Алынған гельдердің құрамы ИҚ спектроскопия, сканерлеуші электрондық микроскопия әдістерімен, сонымен қатар физика-химиялық әдістер арқылы расталды.

Гельдердің ісіну дәрежесін анықтау үшін, алынған гельдер массалары тұрақтанғанға дейін вакуумда кептірілді. Тәжірибелер үшін гельдің 0,01г алынды. Гельдің ісіну дәрежесін тепе-теңдік ісіну әдісімен анықтап, ісінген және құрғақ гельдің салмағына қатынастары бойынша есептелді [6].

Зерттеу нәтижелерін талқылау. БС-ПҚҚ композициялық гельдерінің құрамын растай түсу үшін олардың ИҚ спектрлері түсірілді. ИҚ-спектроскопия әдісі БС-ПҚҚ комплексінің түзілгенін көрсетеді, спектрлерде ПҚҚ-на да, БС-на тән жолақтар көзге түседі. Композициялық гельдердің спектрлерінде карбоксилат – иондардың тербелісі 1705, 1699, 1706 см^{-1} , 1539, 1540, 1549 см^{-1} , бентонит сазының тетраэдрлік торымен байланыстары батохромдық ығысумен 3648 см^{-1} және кең жолақ түрінде 3650–2800 см^{-1} аралығында (карбоксилдің гидроксилімен қабаттасып) жазылады. Айта кететін нәрсе, бұл жолақтардың бәрінде сутектік байланыстардың түзілетінін дәлелдейтін интенсивтіліктің айтарлықтай артуы көзге түседі. Si-O-Si байланысы 1044; 1092 см^{-1} , C-C (δ) 797, 795 см^{-1} , Si-O байланыстары 5885, 516, 552, 468, 521, 416 (δ) см^{-1} аймағында жазылады. Сонымен бірге, спектрлерде 3200-2500 см^{-1} аймағында хелаттық типтегі сутектік байланыстарға тән интенсивтілігі жоғары кең жолақтар байқалады. Өз кезегінде бұл силикаттың оттегі орналасқан беті полимермен сутектік байланысу есебінен жүйені полимеризациялау нәтижесінде мықты әрекеттесуіне әкеледі және құрамы бойынша әлдеқайда біртекті композициялық гельдер түзіледі.

Сазды композициялардың әлдеқайда анық морфологиясын және құрылымын көру үшін сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) құрылғысымен алынған суреттерді зерттеу нәтижесінде, алынған мәліметтерден БС-ПҚҚ комплекстерінің өлшемі шамамен 1-3 $\mu\text{м}$, біркелкі микроқұрылымдық бірліктерден тұратынын байқауға болады.

БС және ПҚҚ негізіндегі химиялық тігілген композициялық материалдар (бентонит сазы-полиакрил қышқылы (БС-ПАҚ) және бентонит сазы-полиметакрил қышқылы (БС-ПМАҚ)) алынып, құрамдас мөлшерлері әртүрлі гельдердің физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Алынған композициялық гельдердің құрамы мен физика-химиялық сипаттамалары 1-кестеде келтірілген.

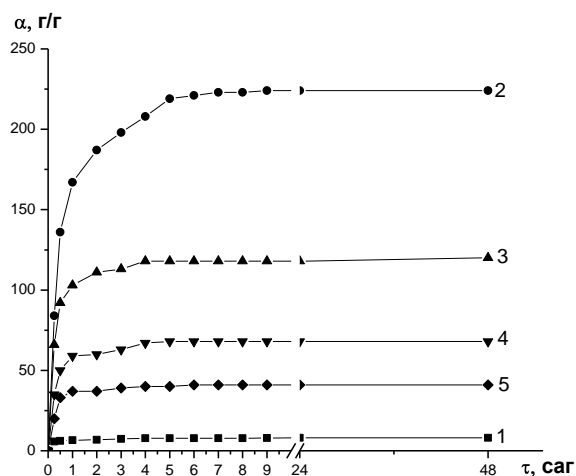
1-кесте. Гельдердің физика-химиялық сипаттамалары

Композит	БС-ПАҚ Г			БС-ПМАҚ Г		
	1:10	3:10	5:10	1:10	3:10	5:10
Құрамы, мас. %	1:10	3:10	5:10	1:10	3:10	5:10
G, %	80,1	84,8	98,4	76,4	84,1	85,8
A ^a , %	8,67	18,24	29,94	8,67	18,24	29,94

ρ , г/см ³	1,348	1,361	1,370	1,490	1,543	1,562
S, %	7,060	3,70	1,20	12,32	9,70	7,70
j, %	2,80	2,13	1,93	3,59	3,15	2,89
α	150	99	65	80	78	60
G – композициялық гель фракциясының шығымы, %; A ^α – композициялық гелдердің күлділігі, %; ρ – композициялық гелдердің тығыздығы, г/см ³ ; S – золь фракцияның шығымы, %; j – тігілу дәрежесі, %; α- композициялық гелдердің судағы ісінгіштігі.						

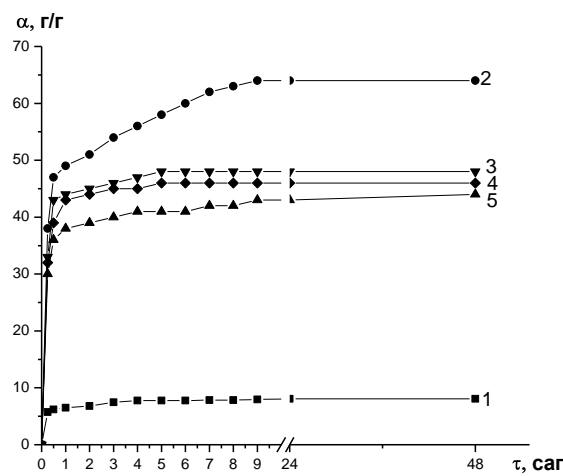
Жоғарыдағы 1-кесте мәліметтеріне сүйенсек, барлық композициялық гелдер үшін байқалатын жалпы заңдылық композит құрамындағы бентонит сазының мөлшері артқан сайын, гелдердің шығымы да сәйкесінше артады. Мұның себебі, композит құрамындағы бентонит сазының мөлшері көбейген сайын поликарбон қышқылымен байланысы күшейіп, соның нәтижесінде композиттің тығыздығын да, шығымын да жоғарылатуға қолайлы жағдай жасайды деп пайымдауға болады. БС-ПАҚ және БС-ПМАҚ гелдерінің күлділігінің бірдей болу себебі, олардың құрамындағы саздың мөлшеріне байланысты болуы мүмкін. Композиттің құрамындағы органикалық заттар жанып, бейорганикалық заттар қалатыны белгілі. Яғни, БС бейорганикалық зат ретінде жанбай күлде қалады.

Композициялық гелдердің тепе-теңдік ісіну дәрежелері саз бен полиқышқылдардың арасында жататыны және композициялардың ісіну қабілеті бойынша полиқышқылдарға жақындығы анық байқалады. Бұл құбылыс композиттердің ісіну қабілетіне, негізінен, полимерлік компоненттің жауаптылығын білдіреді. Композиттердің тепе-теңдік ісіну дәрежесі шамамен 5-6 сағатта қалыптасады. ПАҚ және ПМАҚ негізіндегі композициялық гелдердің ісіну қабілеттерін салыстыра отырып ПМАҚ негізіндегі гелдердің ПАҚ гелдеріне қарағанда ісіну дәрежелерінің төмендігін көруге болады. Полимерлік гелдердің ісіну-жиырылу қабілеттерінде электростатикалық, осмотық факторлар және сутектік, гидрофобтық әрекеттесулердің атқаратын ролі жоғары екені белгілі.



1-БС; 2- ПАҚ Г; 3- БС-ПАҚ Г(1:10);
4- БС-ПАҚ Г(3:10); 5- БС-ПАҚ Г(5:10).

1-сурет. БС-ПАҚ гелдерінің 10мкг/мл Pb(NO₃)₂ ерітіндісіндегі ісінгіштігі



1-БС; 2- ПМАҚ Г; 3- БС-ПМАҚ Г(1:10);
4-БС-ПМАҚ Г(3:10); 5- БС-ПМАҚ Г(5:10).

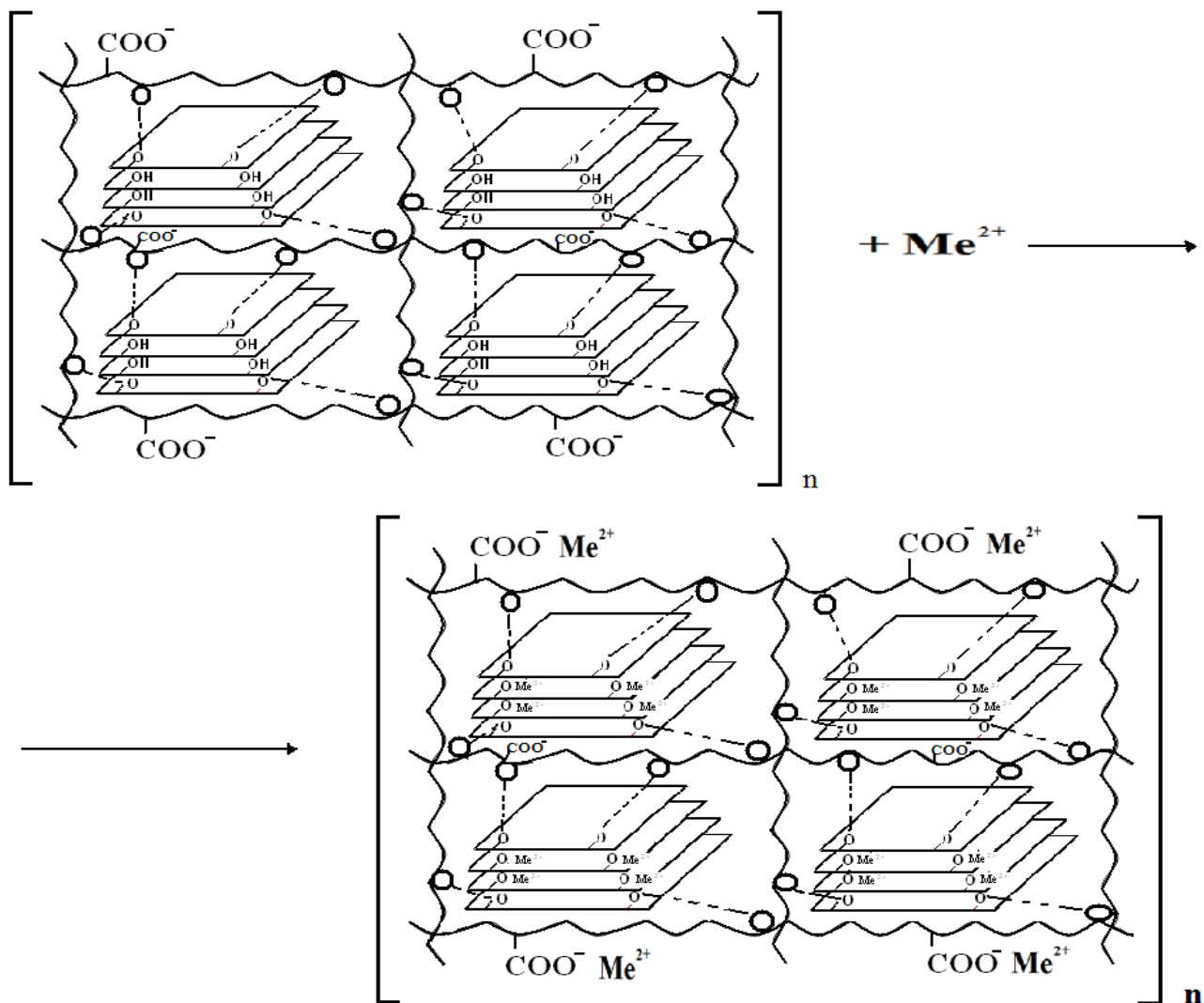
2-сурет. БС-ПМАҚ гелдерінің 10мкг/мл Pb(NO₃)₂ ерітіндісіндегі ісінгіштігі

Ісіну қабілеті, біріншіден, гелдердің сорбциялық қасиетін іске асырудың басты шарты болса, екіншіден, олардың ісіну қабілетінің әр түрлі факторларға сезімталдығына байланысты қасиеттерін басқарудың негізгі тетігі [7]. Өзекті мәселелердің бірі болып отырған, ағын сулардың құрамында жиі

кездесіп жүрген, никель мен қорғасын металл тұздарының ерітіндісіндегі гельдердің ісінгіштігін зерттеу басты міндетіміз болып отыр.

Ішкі фактор әсерін қарастыратын болсақ, әр құрамдастардың мөлшеріне байланысты ісіну кинетикасы әртүрлі болатынын суреттерден байқауға болады. БС-ПАҚ (1:10) гелінің бөлме температурасында, 6 сағатта 10 мкг/мл NiCl_2 ерітіндісіндегі ісіну дәрежесі 92 г/г болса, БС-ПАҚ (5:10) гелінің ісіну көрсеткіші 40 г/г. Яғни, құрамында бентонит сазының мөлшері артқан сайын композициялық гелдің ісіну дәрежесі төмендейді. Осындай заңдылықты гелдің қорғасын ерітіндісіндегі ісіну көрсеткішінен де байқауға болады (1, 2 сурет). Бұл заңдылықтың себебі, композит құрамындағы бентонит сазының мөлшері көбейген сайын, полимердің тізбегіне бентонит сазының көбірек қамтылуының, сонымен қатар тығыздығының жоғарылау нәтижесінде, ісінгіштік азаяды. Судағы БС-ПАҚ (3:10) және БС-ПМАҚ (3:10) композициялық гельдерінің суда ісіну дәрежесі 99,26 г/г және 78,51 г/г болса, никель ерітіндісіндегі ісінгіштігі 66 г/г және 44 г/г-ға тең. Қорғасын ерітіндісінде де осы заңдылық байқалады, яғни металл тұзының ерітіндісінде композициялық гельдердің ісінгіштігі судағыға қарағанда төмен болуы, композит пен металл ионы арасындағы электростатикалық байланыстың нәтижесінде болып отыр.

Электростатикалық байланыс нәтижесінде полиэлектролиттік теріс заряды бейтараптануы ісінудің электростатикалық компонентін әлсіретіп, гелдің жиырылуына әкеледі. Комплекстің тұрақтануында зор рөл атқаратын сутектік, гидрофобтық байланыстарды да жоққа шығаруға болмайды. Қорыта айтқанда, композициялық гелдің диссоциацияланбаған карбоксил, гидроксил топтары мен металл катиондары арасында сутектік байланыстар, сондай-ақ, гидрофобтық әрекеттесулер орнайды деп пайымдауға болады. Бұл құбылысты суреттегі механизм арқылы түсіндіруге болады (3-сурет).



3-сурет. БС-ПКҚ композициялық гелінің металл иондарымен әрекеттесуінің сызбанұсқасы

БС-ПАҚ және БС-ПМАҚ негізіндегі композициялық гельдердің ісіну қабілеттерін салыстырудан ПМАҚ негізіндегі гельдердің ПАҚ гельдерімен салыстырғанда ісіну дәрежелерінің төмендігін байқауға болады. Полимерлік гельдердің ісіну-жиырылу қабілеттерінде электростатикалық, осмостық факторлар және сутектік, гидрофобтық әрекеттесулердің атқаратын ролі жоғары екені белгілі. Мұның алғашқылары гельдің ісіну қасиетіне жауапты болса, соңғылары жиырылу қабілетін мүмкін етеді. БС-ПМАҚ композицияларының ісінгіштігінің төмен болуын ондағы метил топтарының гидрофобтық әрекеттесулері есебінен молекуладан жоғары құрылым құрылым түзілуімен, сонымен бірге гидрофобтылығы жоғары полимердің суға ынтықтығы төмендігімен түсіндіруге болады. Мысалы, қорғасын ерітіндісінде БС-ПАҚ (1:10) композитінің ісінуі 120 г/г, ал БС-ПМАҚ(1:10) композиті үшін ісіну көрсеткіші 47 г/г болады. Композициялық гельдер сыртқы факторлардың әсеріне сезімтал болып келеді. 20-23 суреттерден металл ерітіндісінің концентрациясы артқан сайын, ісіну дәрежесі төмендейтінін байқауға болады. Оның себебі зарядталған, әрі полярланған сорбат пен композициялық гельдің арасындағы кулондық әсерлесудің азаюы және көмірсутек тізбектері мен силикаттардың микрокристалдарының дамыған беттері арасындағы Ван-дер-ваальстік әрекеттесулердің болуы. Яғни, металл коцентрациясы артқан сайын, композиттердің ісінгіштігі азаяды, себебі концентрация көбейген сайын композит пен металл арасындағы электростатикалық байланыс күшейеді. Композициялық гельдерге концентрациясы жоғары металл иондарының шоғырлануы нәтижесінде композиттің ісіну мүмкіндігін төмендетеді. Мысалы, БС-ПАҚ (3:10) гелінің $[Ni^{2+}] = 1$ мкг/мл ерітіндісіндегі ісінгіштігі 165 г/г болса, $[Ni^{2+}] = 100$ мкг/мл ерітіндісіндегі ісіну дәрежесі 40 г/г болады.

Композициялық гидрогельдердің артықшылығы олардың сыртқы факторлардың әсерінің үлкен интервалында жақсы қасиеттер көрсетуі болып табылады [8]. ПҚҚ-ның ісінгіштік қасиетіне, сондай-ақ металл иондарын байланыстыру қабілетіне ортаның рН-ы қатты әсер етеді. Себебі әлсіз ПҚҚ-ның диссоциациялану дәрежесі рН-қа тікелей тәуелді. Қышқылдық ортада композицияның иондануы төмен болса, ортаның сілтілігі артқан сайын диссоциация күшейеді. Композициялық гельдердің қорғасын ерітінділерінде ісіну кинетикасына орта рН-ының әсерін зерттеу нәтижелері бойынша, рН жоғарылаған сайын композициялық гельдердің ісінуі айтарлықтай көбейетінін көруге болады. Мысалы, БС-ПАҚ (3:10), ТА=0,5% гелі үшін рН=1 болғанда ісіну дәрежесі шамамен 15 г/г болса, рН=9 болғанда – шамамен 175 г/г дейін, ал БС-ПМАҚ (3:10), ТА=0,5% гелі үшін, сәйкесінше, 17 г/г-нан 90 г/г-ға дейін көбейеді. Бұл мәліметтер композициялық гельдердің ісіну қасиетіне полиқышқылдардың басым үлес қосатынын аңғартады.

Композициялық гельдер температураға да сезімтал болып келеді. БС-ПҚҚ гельдерінің температураға тәуелділігін зерттеу үшін 20, 30, 40, 50, 60 °С-дегі ісіну дәрежелері анықталды. Мысалы, БС-ПАҚ (3:10) гелі 20°С температурада 60 г/г, ал 60°С температурада 79 г/г-ға тең ісіну дәрежесін көрсетеді. Температура жоғарылаған сайын металл ерітіндісінде молекулалардың қозғалыс жылдамдығы артатындықтан ісінгіштігі де сәйкесінше артады. Сонымен бірге, температураның артуы композит пен металл ионы арасындағы сутектік байланыстың әлсіреуіне алып келеді, нәтижесінде ісіну қасиеті жоғарылайды.

2-кесте. Композициялық гельдердің ісінгіштігінің температура, рН және концентрацияға тәуелділігі

		Т, °С					рН					С, мкг/мл		
		20	30	40	50	60	1	3	5	7	9	1	10	100
БС-ПАҚ (3:10)	Ni	60	62	68	75	79	130	63	16	15	-	148	59	38
	Pb	60	64	67	78	80	175	150	40	17	15	150	65	20
БС-ПМАҚ (3:10)	Ni	29	34	36	42	47	70	37	12	11	-	60	36	14
	Pb	30	35	36	37	48	90	60	25	20	17	70	45	10

Сонымен, БС-ПҚҚ гельдері металл тұздарының иондарында жоғары ісіну дәрежесін көрсетті, осыған байланысты композиттер металл тұздарының ерітіндісінде жақсы сорбциялық қасиет көрсетеді деп ойлаймыз.

Қорытынды. Бентонит сазы мен поликарбон қышқылдары негізіндегі химиялық тігілген композициялық гельдер алынды. Композициялық гельдердің судағы және металл тұздарының (қорғасын және никель) ерітіндісіндегі салыстырмалы ісіну кинетикасы тепе-теңдік ісіну әдісі арқылы зерттелді. БС-ПҚҚ гельдерінің металл иондарымен электростатикалық байланыс арқылы

комплекс түзгені анықталды. Саз-полимер композициялық гелдерінің ісіну кинетикасына ерітіндінің концентрациясы, температура мен рН әсері зерттелді. Айталық, температураның артуы молекулалардың диффузиялық коэффициентінің жоғарылауы нәтижесінде, композициялық гелдердің металл тұзы ерітіндісінде ісіну дәрежесін арттырады, ал рН жоғарылаған сайын композициялық гелдердің металл тұздарының ерітіндісінде ісінгіштіктің жоғарылауы полиқышқылдардың басым үлес қосатынын аңғартады.

Әдебиеттер

- 1 Бейсебеков М.К. Дәрілік және биологиялық заттардың полимерлік туындылары: канд.дис.хим.наук. - Алматы, 2004. – 224 б.
- 2 Ягубов А.И., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н. Очистка сточных вод от красителей с использованием монокатионозамещенных форм бентонита и флокоагулянта // Журн. прикл. химии. - 2010. - Т. 83. -Вып. 3. -С. 421-414.
- 3 Помогайло А.Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокмпозитов // Высокомол. соед. - 2006. - Т.(С) 48. -№ 7. - С. 1318-1351.
- 4 Guowei D., Adriane K., Chen X.Z., Jie C., Yinfeng L. PVP magnetic nanospheres: Biocompatibility, in vitro and in vivo bleomycin release// Int. J. Pharm. -2007. -V. 328. -№ 1. -P. 78.
- 5 Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. - Киев: Наукова думка, 1969. - 223 с.
- 6 Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина А.А., Авакумов Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров.М.: Химия, 1977. – 256 с.
- 7 Тауанов Ж.Т., Қайралапова Г.Ж., Бейсебеков М.К., Әбілов Ж.Ә. Бентонит сазы-поликарбон қышқылдары негізіндегі композициялық гелдердің катиондық беттік активті затты сорбциялау қасиеті // Вестник КазНУ. Серия химическая. - №3 (59). - 2010. – С. 271-273.
- 8 Будников В.И., Синкин В.В., Стрельников В.Н. Исследование водосорбционных характеристик наполненных акриловых сополимеров // Журнал прикладной химии. -2010.- Т. 83. -Вып. 8. –С. 1284-1287.

НАБУХАНИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

А.М. Саршешева А.М., Г.Ж. Кайралапова, Ш.Н. Жумагалиева, М.К. Бейсебеков, Ж.А. Абилов

Эта работа посвящена синтезу химической сшитых композиционных материалов на основе натурального неорганического полимера бентонитовой глины Манракского месторождения и полиакриловой, полиметакриловой кислоты. Исследована набухающая способность композиции в растворах солей тяжелых металлов (Ni^{2+} и Pb^{2+}), влияние на набухающую способность концентрации растворов, рН и температуры.

SWELLING COMPOSITIONS BASED POLYCARBOXYLIC ACIDS AND BENTONITE CLAYS IN SOLUTIONS OF SALTS OF METALS

A.M. Sarshesheva, G.Zh. Kairalapova, Sh.N. Zhumagalieva, M.K. Beisebekov, Zh.A. Abilov

This work is devoted to the synthesis of chemical cross-linked composite materials made of natural inorganic polymer bentonite clay of Manrak deposit, and polyacrylic and polymethacrylic acids. The swelling ability of the composition in solutions of salts of heavy metals (Ni^{2+} and Pb^{2+}), influence of solution of concentration, pH and temperature on the swelling ability is investigated.

УДК 547.972

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРОФОРМНОГО ЭКСТРАКТА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ РОДА *CLIMACOPTERA* (КЛИМАКОПТЕРА)

Г.А. Сейтимова^а, А.Т. Калиев^а, Б.К. Ескалиева^а, Г.Ш. Бурашева^а, Ж.А. Абилов^а,
Хаджи Акбар Айс^б

^а Казахский национальный университет имени аль-Фараби, факультет химии и химической технологии, г.Алматы, Республика Казахстан, sitigulnaz@mail.ru

^б Сынцзянский технический институт физики и химии, КАН, г.Урумчи, КНР.

Впервые изучены хлороформные составы трех видов растений рода *Climacoptera* (Климакоптера) *C. obtusifolia* (К. туполистая), *C. brachiata* (К. супротивнолистая), *C. ferganica* (К. ферганская). Проведен сравнительный анализ содержания гексановых экстрактов трех видов растений рода *Climacoptera* (Климакоптера). Установлено, что β -, ψ - каротины доминируют в *C. obtusifolia* (К. туполистной). *C. brachiata* (К. супротивнолистая) содержит только гликозиды ситостерола и стигмастерола. *C. ferganica* (К. ферганская) богата содержанием β -ситостерола, гликозидом β -ситостерола и стигмастерола.

В настоящее время сделан однозначный вывод - одним из наиболее перспективных направлений создания новых лекарственных средств является поиск физиологически активных соединений путем синтеза и химического изучения растительных объектов.

Растительная флора Казахстана очень разнообразна и чрезвычайно богата, в ней насчитывается свыше 6000 видов растений. Большая часть дикорастущей флоры нашей республики относится к галофитам. Главное место по числу видов и их роли в растительном покрове засоленных почв занимают представители семейства маревых – 47 родов.

Известно, что высокие концентрации солей прямо или косвенно подавляют синтез белка, разрушают структуру и ингибируют активность ферментов первичной ассимиляции азота, это приводит к накоплению в тканях растений аминокислот. Устойчивость растений к высоким концентрациям солей в почве тесно связана с содержанием соединений, проявляющих протекторные свойства.

Поэтому работы по химическому исследованию галофитов, поиску биологически активных веществ из отечественного растительного сырья, произрастающего на солончаках и такырах, чрезвычайно важны и является **актуальной**.

Объекты исследования - три вида растений рода *Climacoptera* (Климакоптера) *C. obtusifolia* (К. туполистая), *C. brachiata* (К. супротивнолистая), *C. ferganica* (К. ферганская).

Цель исследования - изучить хлороформный состав трех видов растений рода *Climacoptera* (Климакоптера) *C. obtusifolia* (К. туполистая), *C. brachiata* (К. супротивнолистая), *C. ferganica* (К. ферганская).

Экспериментальная часть

С целью получения биологически активных комплексов, подвергнуты к обработке все три вида растений рода *Climacoptera* (Климакоптера) *C. obtusifolia* (К. туполистая), *C. brachiata* (К. супротивнолистая), *C. ferganica* (К. ферганская).

Измельченное воздушно-сухое сырье подвергнуто экстрагированию методом настаивания 70%-ным водным метанолом, при комнатной температуре в течение 3 суток. Экстракцию повторяют дважды. Объединенный экстракт концентрируют и последовательно экстрагируют петролейным эфиром, хлороформом, этилацетатом и н-бутанолом; в результате получены 12 рабочих экстрактов – петролейный эфир, хлороформный, этилацетатный, бутанольный.

Методами двумерной хроматографии на бумаге и ТСХ в различных системах растворителей установлено, что основными группами биологически активных веществ надземной массы исследуемых растений являются сапонины, флавоноиды, аминокислоты, моно-, олиго- и полисахариды, фенолокислоты.

Climacoptera ferganica (К. ферганская): при влажности - 5.32%, зольность - 39.8%, экстрактивных веществ - 64.60%, дубильных веществ - 1.22%, углеводов - 1.84%, сапонинов - 2.26%, флавоноидов - 1.16%;

Climacoptera brachiata (К. супротивнолистная): при влажности – 4.75%, зольность – 40.7%, экстрактивных веществ – 62.37%, дубильных веществ – 1.35%, углеводов - 1.18%, сапонинов – 2.27%, флавоноидов - 1.33%;

Climacoptera obtusifolia (К. туполистная): при влажности – 7,8%; зольность - 41,88%; экстрактивных веществ - 52,6%; дубильных веществ - 1,35%; углеводов - 1,79%; сапонинов – 2,33%; флавоноидов - 1,4%.

Для изучения и выделения биологически активных веществ из трех видов растений рода *Climacoptera* (Климакоптера) *C. obtusifolia* (К. туполистная), *C. brachiata* (К. супротивнолистная), *C. ferganica* (К. ферганская) проведен подбор растворителей, оптимизирован технологический режим.

Оптимизирован процесс экстракции биологически активных веществ, изучены влияния соотношений: сырье-растворитель, времени экстракции, температуры. Наиболее подходящий 70%-ный метиловый спирт (сырье: экстрагент 1:6-8; 3 суток; комнатная температура) в этих условиях экстрагируются до 60% БАВ.

Воздушно-сухие надземные части трех видов растений рода *Climacoptera* (Климакоптеры) *C. obtusifolia* (К. туполистная), *C. brachiata* (К. супротивнолистная), *C. ferganica* (К. ферганская) обработаны 70%-ным метиловым спиртом, затем концентраты метилового спирта проэкстрагированы хлороформом. Получены три хлороформных концентрата суммы неполярных соединений, которые обработаны вновь метанолом, метанольный концентрат – затем гексаном.

Гексановые экстракты трех видов растений рода *Climacoptera* (Климакоптера) *C. obtusifolia* (К. туполистная), *C. brachiata* (К. супротивнолистная), *C. ferganica* (К. ферганская) сконцентрированы, получены три концентрата, которые подвергнуты адсорбционно - распределительной хроматограмме на силикагеле, элюент гексан-хлороформ, а также для разделения использованы мини-колонки на силикагеле.

Проведен сравнительный качественный анализ веществ в исследуемых растениях с достоверными образцами.

Разделение гексановых экстрактов проводилось параллельно, в таблице 1 обобщены результаты идентификации выделения веществ.

Из таблицы следует, что β -, ψ - каротин доминирует в *C. obtusifolia* (К. туполистной).

C. brachiata (К. супротивнолистная) содержит только гликозиды ситостерола и стигмастерола. *C. ferganica* (К. ферганская) богата содержанием β - ситостерола, глюкозидом β -ситостерола и стигмастерола.

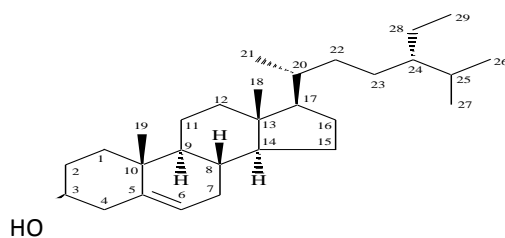
Ниже представлены вещества, впервые выделенные из исследуемых растений.

Таблица 1 - Сравнительное содержание веществ гексановых экстрактов

Соединение	<i>C. obtusifolia</i> (К. туполистная),	<i>C. brachiata</i> (К. Супротивнолистная),	<i>C. ferganica</i> (К. ферганская)
β -каротин	++	+	+
ψ каротин	++	+	+
β -ситостерол	+	+	++
Стигмастерол	++	+	+
β -ситостерола гликозид	++	++	+++
Стигмастерола гликозид	+	+++	++

Примечание: (+) – вещества, которые обнаружены качественно, (++) – выделено 5-6 мг вещества, (+++) – выделено около 8-10 мг вещества.

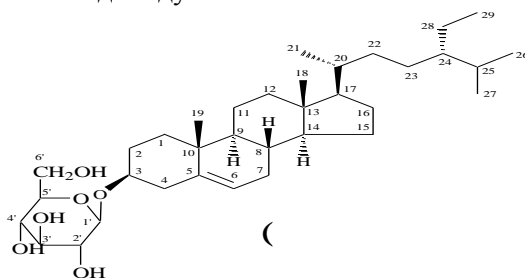
Вещество 1. Белые кристаллические иглы с т.пл. 135-137⁰С, не активно в УФ-свете, дает темно-фиолетовое окрашивание с сульфатом церия, в системе: гексан-хлороформ (7:3), имеет $R_f=0,48$. Отсутствие депрессии в пробе смешения при определении температуры плавления, а также сравнение с литературными данными позволили идентифицировать, **вещество 1** как β -ситостерол.



НО

Вещество 2 – белые кристаллические иглы с т.пл. 276-278⁰С, не активно в УФ-свете. В ТСХ хроматограмме система: хлороформ-метанол (95:5) обнаружено пятно с R_f=0,48, которое дает темно-фиолетовое окрашивание с сульфатом церия, [α]_d²⁰ +90⁰ (0,75. MeOH).

В результате кислотного гидролиза вещества 2 была обнаружена глюкоза, которая доказана сравнительным хроматографированием с достоверными образцами, а агликон идентифицирован как β-ситостерол, выделенный ранее в индивидуальном состоянии.

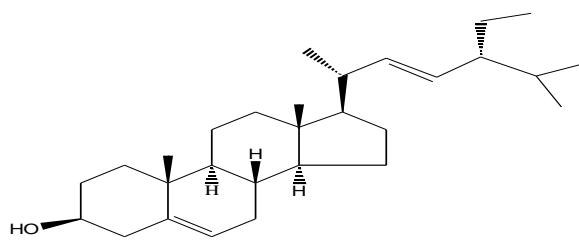


Таким образом, на основании физико-химических данных **вещество 2** охарактеризовано, как 3-О-β-D - глюкопиранозид β-ситостерола.

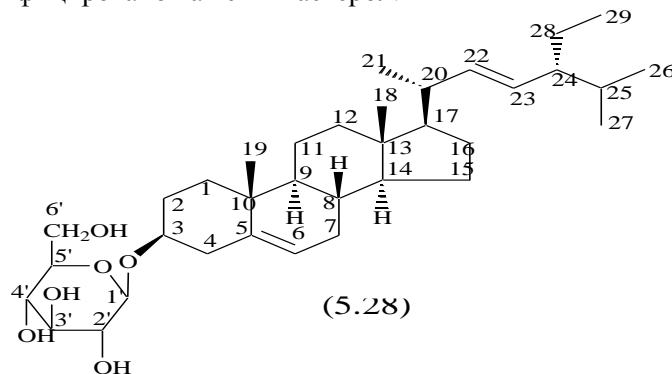
Вещества 3 и 4 - белые кристаллические иглы с Т.пл 139-140⁰С и 254-256⁰С соответственно, не активные в УФ-свете, темно-фиолетового цвета после реакции с сульфатом церия, в системе гексан-хлороформ имеют R_f=0,48. По поведению на хроматограмме и по качественным реакциям вещества были отнесены к соединениям стероловой природы.

Вещество 4 в системе хлороформ : метанол (95:5) имеет R_f= 0,48, [α]_d²² +58⁰ (0,65. MeOH).

Гликозидная природа вещества 4 была определена наличием удельного вращения и последовавшим за этим кислотным гидролизом. В гидролизате которого нами было обнаружено 2 вещества: глюкоза и вещество 3. На основании данных сравнением с достоверными образцами и литературными данными вещество 3 идентифицировано нами как стигмастерол, а вещество 4 - 3-О-β-D-глюкопиранозид β-стигмастерола.



Вещество 3 идентифицировано как стигмастерол.



Вещество **4** охарактеризован как 3-О-β-D-глюкопиранозид β-стигмастерол.

Выводы.

1. Впервые изучены хлороформные составы трех видов растений рода *Climacoptera* (*Климакоптера*) *C. obtusifolia* (*К. туполистая*), *C. brachiata* (*К. супротивнолистая*), *C. ferganica* (*К. ферганская*).
2. Проведен сравнительный анализ содержания гексановых экстрактов трех видов растений рода *Climacoptera* (*Климакоптера*) *C. obtusifolia* (*К. туполистая*), *C. brachiata* (*К. супротивнолистая*), *C. ferganica* (*К. ферганская*).
3. Впервые установлено, что β-, ψ - каротины доминируют в *C. obtusifolia* (*К. туполистной*).
4. *C. brachiata* (*К. супротивнолистая*) содержит только гликозиды ситостерола и стигмастерола.
5. *C. ferganica* (*К. ферганская*) богата содержанием β - ситостерола, гликозидом β-ситостерола и стигмастерола.

Литература

1. Флора Казахстана. - Алма-Ата: АН Каз ССР, 1958. - Т.3. - С. 274-281.
2. Государственная Фармакопея СССР. 11-е издание. Выпуск 1 и 2. М., 1991, Т.1.
3. Ескалиева Б.К. Химическое исследование некоторых видов растения рода *Климакоптера* (*Climacoptera*): диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Б. К. Ескалиева.- Алматы, 2007.
4. Химия биологически активных природных соединений, под ред. Н. А. Преображенского, Р. П. Евстигнеевой, ч. 2, М., 1976.
5. Bloch K., "Steroids", 1989, v. 53, №3-5, p. 261-70. В.А.Х'рипач.
6. Сейтимова Г.А., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А., Мансуров З.А., Айса К. «Применение наносорбентов для выделения биологически активных веществ из растений рода *Climacoptera obtusifolia*» // Актуальные проблемы ботанического ресурсосведения (Материалы Международной научной конференции, посвященной памяти выдающегося казахстанского ботаника-ресурсоведа, член корреспондента НАН РК, доктора биологических наук М.К. Кукунова в связи с 70-летием со дня рождения), Алматы, 2010.- С. 350-351.

CLIMACOPTERA (КЛИМАКОПТЕРА) ТЕКТЕС ӨСІМДІКТЕРДІҢ КЕЙБІР ТҮРЛЕРІНІҢ ХЛОРОФОРМ ЭКСТРАКТЫСЫН ЗЕРТТЕУ

Г.А. Сейтимова^а, А.Т. Калиев^а, Б.К. Ескалиева^а, Г.Ш. Бурашева^а, Ж.Ә. Әбілов^а, Хаджи Акбар Айса^б

Алғаш рет Климакоптера (Climacoptera) тектес өсімдіктердің кейбір түрлерінен (C. obtusifolia, C. brachiata, C. ferganica) алынған хлороформ экстракттарының құрамы зерттелді. Climacoptera тектес өсімдіктердің кейбір түрлерінің гексан экстрактысы құрамына салыстырмалы талдау жүргізілді. C. obtusifolia өсімдігінде β-, ψ- каротин көп мөлшерде кездесетіндігі анықталды. C. brachiata өсімдігі құрамында тек ситостерол мен стигмастеролдың гликозидтері бар. C. ferganica β-ситостерол, β-ситостерол және стигмастеролдың гликозидтерімен бай.

THE STUDY OF CHLOROFORM EXTRACT OF SOME SPECIES OF THE PLANTS GENUS CLIMACOPTERA

G.A. Seitimova^a, A.T. Kaliyev^a, B.K. Yeskaliyeva^a, G.Sh. Burasheva^a, Zh.A. Abilov^a, Hajiakber Aisa^b

The first time studied the compositions of the chloroform extracts of three types of the genus Climacoptera (C. obtusifolia, C. brachiata, C. ferganica). Carried out comparative analysis of hexane extracts of three species of the genus Climacoptera. Established β-, ψ- carotene dominates in C. obtusifolia. C. brachiata contains only glycosides of sitosterol and stigmasterol. C. ferganica is rich in content β- sitosterol, glycosides of sitosterol and β-stigmasterol.

УДК 544.773.43

СОРБЦИЯ ИОНОВ Pb^{2+} КРИОГЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

А.А. Сералин, Э.Е. Мусаева, М.М. Бейсебеков, М.Т. Омирзаков, Ж.А. Абилов, М.К. Бейсебеков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы
chemist_kz@mail.ru

Синтезированы криогели на основе поливинилового спирта и бентонитовой глины. Рассмотрены воздействия факторов внешней среды (рН, температура) на свойства композитов и их сорбционную способность. В данной статье приведена кинетика сорбции ионов свинца на бентонитовую глину, а также композитный криогель на основе поливинилового спирта и бентонитовой глины. Установлено, что композитные криогели проявляют большую сорбционную способность.

Криогели являются эффективными тампонирующими средствами, значительно снижающими фильтрацию воды в пористой среде. Они безвредны для людей и экологически безопасны для окружающей среды /1/. Время и температуру гелеобразования можно регулировать добавками электролитов.

Разработаны методы получения и изучены свойства новых форм криогелей из растворов полимеров, таких как поливиниловый спирт (далее ПВС). Выбраны оптимальные составы, образующие гели при температуре от -20 до 0 °С и превращающиеся в циклических процессах замораживание-размораживание в криогели с высокой упругостью и хорошей адгезией к породе.

Характерной особенностью строения криогелей ПВС является наличие протяженных пор со средним сечением $0.18-0.26$ мкм /2/. Следствием того, что макропоры формируются на месте расплавленных кристаллов порообразователя (льда), взаимно соприкасающихся и ограничивающих размер друг друга, является взаимосвязанность пор между собой, а также примерно одинаковый размер пор в получаемом геле /3/. Вышеперечисленные особенности морфологии криогеля ПВС приводят к тому, что полученная таким образом матрица не создаёт дополнительных диффузионных затруднений для растворимых соединений /4/. Получаемые криогели могут применяться в сфере здравоохранения как пролонгаторы лечебного действия определённых фармпрепаратов /5/, кроме того, благодаря развитой макропористой структуре и сорбционной способности для очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов /6/. Наши исследования посвящены изучению сорбционных свойств ионов тяжёлых металлов.

Сперва была изучена кинетика сорбции ионов свинца криогелем на основе бентонитовой глины (далее БГ) с концентрацией $Pb^{2+}=100$ мкг/л (рис. 1).

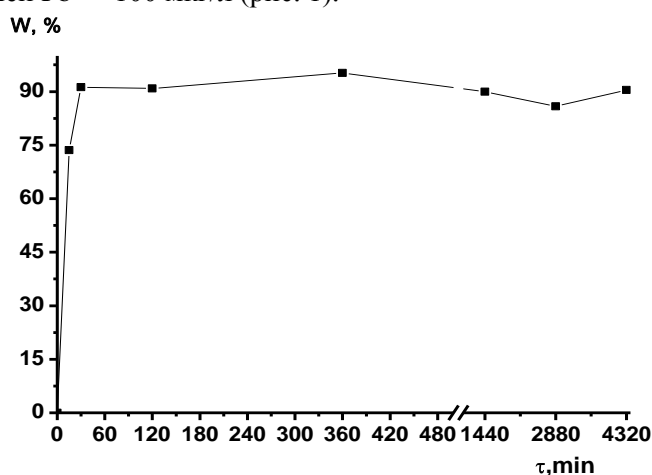


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов Pb^{2+} бентонитовой глиной

Наблюдения велись в течение трёх суток. В результате исследований было выяснено, что наибольшая эффективность к сорбции исследуемых ионов проявляется в первый час взаимодействия криогеля с раствором электролита. Вероятно, это происходит за счёт интенсивного заполнения пор

бентонита ионами свинца. На основе этих данных построена изотерма Ленгмюра (рис. 2), из которой видно, что полученная изотерма близка к прямой.

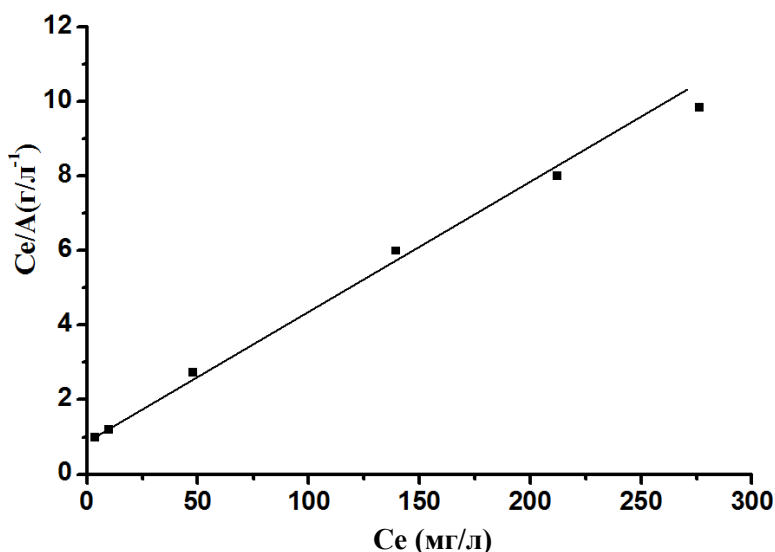
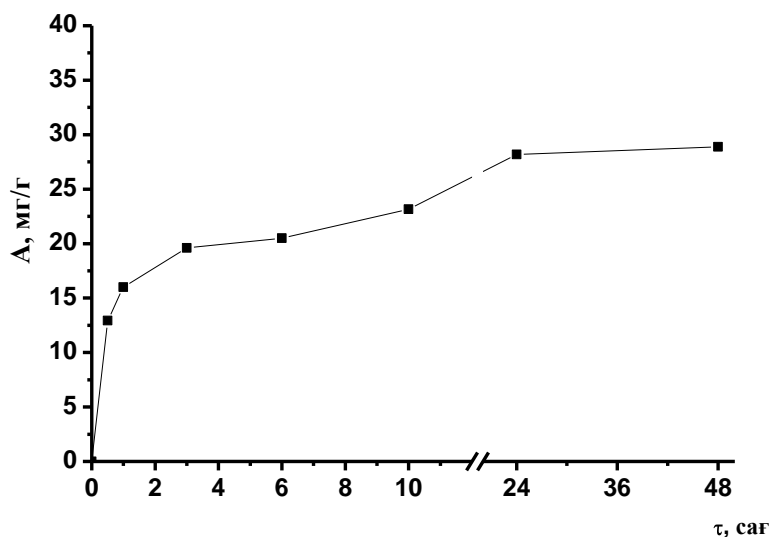


Рис. 2. Изотерма Ленгмюра адсорбированных ионов Pb^{2+} в бентонитовую глину

Иначе выглядит кинетика сорбции этого же электролита композитным криогелем ПВС – БГ с той же концентрацией ионов свинца (рис. 3). Данный криогель проявляет относительно лучшие сорбционные свойства по сравнению с бентонитовой глиной, однако для установления предельных значений сорбции необходимо больше времени контакта криогеля с раствором электролита. Неравномерный рост сорбции ионов можно объяснить неоднородной природой пор композитного криогеля. Как видно из графика (рис. 3) равновесие сорбции устанавливается в течение 4-6 часов.



ПВС:БГ=1:1 [БГ]=10%, $C_0(Pb^{2+})=100$ мкг/мл

Рис. 3. Кинетика сорбции ионов Pb^{2+} композитного криогеля ПВС-БГ

Композитные криогели были получены с соотношением ПВС-БГ в равных по массе количествах. Далее необходимо комбинировать соотношение этих двух компонентов и также исследовать кинетику сорбции. В результате исследований было установлено, что время эффективной сорбции для этого композитного криогеля составляет около 6 часов. Это можно объяснить тем, что пропускание ионов свинца через всю поверхность криогеля требует определённого времени, так как внутренность криогеля состоит из пор. Изотерма Ленгмюра для композитного криогеля представлена на рис. 4.

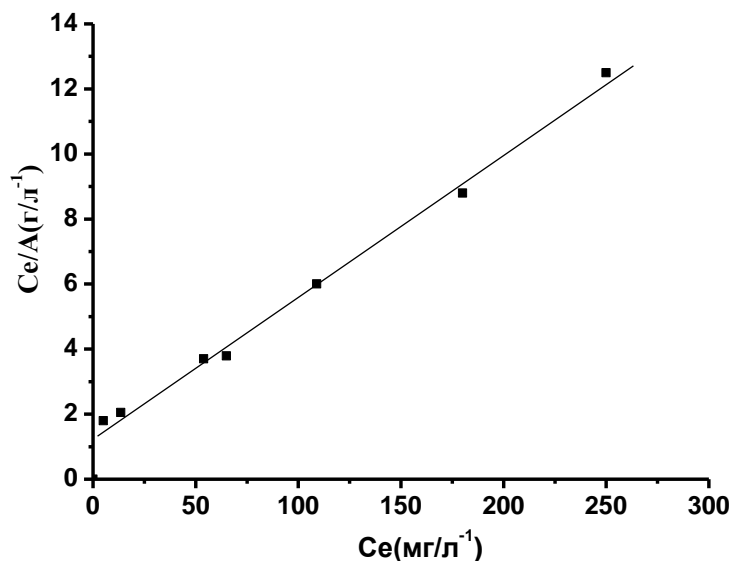


Рис. 4. Изотерма Ленгмюра адсорбированных ионов Pb^{2+} в композитный криогель ПВС и БГ

Графическое сравнение двух кинетик наглядно показывает явное превосходство композита ПВС-БГ. Максимальная способность сорбции ионов свинца для бентонита составила 28 мг/г, а для композита 33 мг/г (рис. 5).

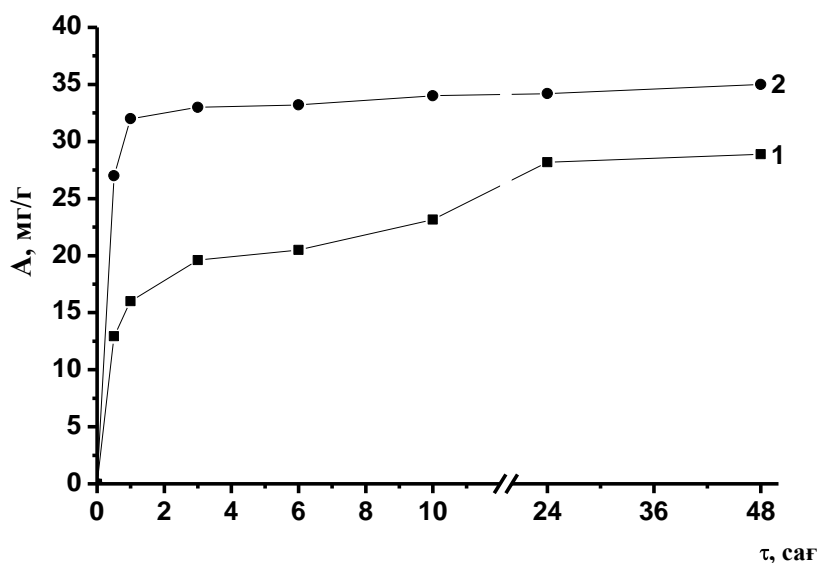


Рис. 5. Сравнение кинетик сорбции ионов Pb^{2+} криогелей: 1 - БГ, 2 – ПВС-БГ композит

В заключение можно подвести итог о том, что изученные явления сорбции ионов свинца бентонитовой глиной и композитным криогелем на основе той же бентонитовой глины и поливинилового спирта наглядно демонстрируют превосходство использования композита, что делает исследования свойств сорбции этого материала перспективным.

Литература

- 1 Комарова Г.А. «Гели с включенными эмульсиями», Москва, 2007, с. 7-16
- 2 Савинова И.А. «Криогели для создания противofильтрационных завес в гидротехнических сооружениях в районах вечной мерзлоты» г. Томск, 2004, с. 1.

- 3 Ефременко Е.А. «Гетерогенные биокатализаторы на основе иммобилизованных клеток микроорганизмов».- М.:, 2009. :-С. 18-23.
 4 Шаскольский Б.Л. «Композитные иммобилизованные биокатализаторы с частицами ферментных препаратов, включённых в матрицу криогеля ПВС». М.:, 2009. С. 4-16.
 5 meduniver.com, раздел «Биология», статья «Иммобилизованные ферменты. Применение иммобилизованных ферментов», 2010.
 6 Лозинский В.И. «Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта», М.:, 1998, С. 1-15.

ПОЛИВИНИЛ СПИРТІ ЖӘНЕ БЕНТОНИТ САЗЫ НЕГІЗІНДЕ КРИОГЕЛЬДЕРМЕН Pb²⁺ ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ

А.А. Сералин, Э.Е. Мусаева, М.М. Бейсебеков, М.Т. Өмірзақов, Ж.Ә. Әбілов, М.Қ. Бейсебеков

Поливинил спиртi мен бентонит сазы негiзiнде криогел синтезделдi. Сыртқы орталардың әсерiне (рН, Т) тәуелдiлiгi, сорбциялық қасиеттерi зерттелдi. Бұл мақалада қорғасын ионын бентонит сазына және бентонит сазы негiзiндегi криогельдерге сорбциялық қабiлеттiлiгi зерттелдi. Композиттi криогельдердiң сорбциялық қабiлетi жоғары екенi анықталды.

SORPTION OF IONS Pb²⁺ BY CRYOGELS ON THE BASIS OF POLYVINYL ALCOHOL AND BENTONITE CLAY

A.A. Seralin, E.Y. Musayeva, M.M. Beysebekov, M.T. Omyrzakov, Zh.A. Abilov, M.K. Beysebekov

Cryogels on the basis of polyvinyl alcohol and bentonite clay were synthesized. Influences of factors of environment (pH, temperature) on properties of composites and them sorption ability were considered. In given article it is resulted sorption kinetics of lead ions on bentonite clay, and also composite cryogel on the basis of polyvinyl alcohol and bentonite clay. It was established that composite cryogels shows much bigger sorption ability.

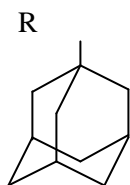
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АДАМАНТАНОВ

Т.П. Сериков, А.Т. Сагинаев, С.Ж. Жумагалиев

Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау, Республика Казахстан, aing-atr@nursat.kz

Рассмотрены масс-спектры семи некоторых монозамещенных производных адамантана и показаны особенности фрагментации под действием электронной ионизации.

В продолжение серии работ по изучению масс-спектрометрического поведения различнозамещенных адамантанов [1-4], нами рассмотрены масс-спектры некоторых монозамещенных адамантанов (I – IV).



- I: R = -CH(NH₂)-C(O)OH; II: R = -CH₂-CH₂-C(O)OC₂H₅; III: R = -C₆H₅-C(OH)O;
 IV: R = -CH₂-O-C(O)-C₆H₁₁; V: R = -CH₂-CH₂-O-C(O)-C₆H₁₁; VI: R = -NH-C(O)-O-C₇H₁₂N;
 VII: R = CH₂-C(O)-O-CH₂-C₇H₁₂NS

В таблице 1 приведены масс-спектры вышеуказанных соединений (I-VII), а интенсивности пиков основных характеристических ионов и устойчивость молекулярных ионов (МИ) к электронной ионизации (ЭИ) (W_{МИ}) даны в таблице 2. Из этих данных видно, что за исключением адамантанов (VI и VII), все исследуемые соединения образуют максимальный адамантил-катион с m/z 135 (J_{отн}=100%).

Таблица 1. Масс-спектры некоторых монозамещенных адамантанов (I – IV)

Ad-R	Значение m/z ($J_{отн}$ в %)
I	209(1), 136(8), 135(100), 107(10), 103(3), 105(4), 94(3), 93(26), 91(12), 81(8), 80(4), 79(30), 77(12), 74(5), 69(4), 68(3), 67(11), 66(3), 65(5), 56(3), 55(8), 54(4), 53(6), 46(3), 45(4), 43(5), 42(3), 41(18), 39(9)
II	236(6), 191(9), 190(7), 136(17), 135(100), 107(15), 105(9), 93(32), 92(6), 91(21), 81(9), 80(4), 79(37), 78(6), 77(16), 56(4), 55(13), 53(9), 45(4), 43(5), 42(6), 41(26), 40(4), 39(130), 29(56), 28(17), 27(25)
III	262(2), 136(11), 135(100), 127(19), 108(3), 107(6), 93(12), 91(7), 79(17), 77(6), 67(10), 55(8), 53(4), 43(5), 41(13)
IV	193(11), 149(34), 148(42), 136(9), 135(100), 107(6), 106(4), 93(14), 92(14), 91(7), 83(10), 81(7), 80(4), 79(13), 77(4), 67(8), 55(10), 41(8)
V	207(20), 179(4), 163(14), 162(79), 136(9), 135(100), 120(5), 119(8), 107(7), 106(13), 105(13), 94(4), 93(22), 92(16), 91(11), 83(21), 81(11), 80(8), 79(20), 78(4), 77(6), 67(11), 55(17), 41(13)
VI	304(9), 151(5), 135(25), 127(33), 126(100), 120(8), 112(9), 110(28), 109(85), 108(10), 107(5), 99(11), 98(22), 97(4), 96(5), 95(4), 94(22), 93(18), 92(4), 91(8), 83(7), 82(12), 81(25), 80(6), 79(21), 77(11), 70(13), 69(9), 68(7), 67(14), 58(14), 57(10), 56(9), 55(27), 54(9), 53(13), 44(23), 43(18), 42(55), 41(42), 39(16)
VII	341(10), 166(11), 165(100), 164(16), 149(29), 148(24), 136(6), 135(30), 133(9), 108(4), 107(5), 105(4), 104(4), 93(13), 92(5), 91(17), 81(8), 79(18), 77(9), 69(6), 67(9), 55(7), 45(5), 43(4), 41(15)

В масс-спектрах соединений IV и V отсутствует пик молекулярного иона и следует отметить, что у остальных адамантанов (I-III, VI, VII) интенсивность молекулярного иона не большой. Следовательно, устойчивость молекулярного иона ($W_{ми}$) тоже незначительные или вовсе отсутствует (см. таблицу 2).

Таблица 2. Интенсивность основных характеристичных ионов от полного ионного тока и устойчивость молекулярных ионов

Ad-R	$W_{ми}$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
I	0,3	3,0	-	29,4	-	-
II	1,15	1,65	4,3	19,2	-	-
III	1,8	-	-	37,0	7,2	-
IV	-	2,9	9,4	11,5	27,7	-
V	-	3,75	14,8	18,9	-	-
VI	1,1	0,3	0,6	3,0	12,1	10,2
VII	2,4	23,8	7,0	7,1	12,1	10,2

На основании рассмотрения масс-спектров, предложены механизмы распада молекулярного иона изученных соединений и установлены закономерности образования осколочных и основных перегруппировочных ионов, образующихся на первых стадиях электронной ионизации (ЭИ). Показана, что устойчивость молекулярных ионов к электронной ионизации зависит от природы заместителей.

Таким образом, в докладе приведены масс-спектры 7 производных монозамещенных адамантанов (I-VII); устойчивость молекулярного иона к электронной ионизации и интенсивность характеристичных ионов от полного ионного тока; схемы их образования (наиболее информативных ионов); обсуждаются факторы, влияющие на вероятность их образования.

Литература

1. Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Жумагалиев А.С., Сериков Т.П. Масс-спектрометрическое поведение некоторых алкиладамантанов // Нефть и газ, 2005, № 3, с. 53-57.
2. Жумагалиев С.Ж. Масс-спектрометрические особенности некоторых алкил- и алкениладамантанов // Изв. НАН РК, серия химическая, 2006, № 2, с. 33-38.

3. Жумагалиев С.Ж. Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых 1-монозамещенных адамантанов // Изв. НАН РК, серия химическая, 2010, № 5, с. 24-28.

4. Сериков Т.П., Сагинаев А.Т., Куанышев Б.И., Жумагалиев С.Ж. Основные закономерности фрагментации молекулярных ионов некоторых 1-монозамещенных адамантанов // Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва, 2011, ОС-3, с.107.

КЕЙБІР МОНООРЫНБАСҚАН АДАМАНТАНДАРДЫҢ МАСС-СПЕКТРЛІК КҮЙІ

Т.П. Сериков, А.Т. Сагинаев, С.Ж. Жумагалиев

Адамантандардың кейбір 1-моноорнын басқан 7 туындыларының масс-спектрлері қарастырылып, олардың масс-спектрометриялық тәртібі және фрагментациялық ерекшеліктері көрсетілген.

MASS BEHAVIOR OF SOME SPECTROMETRIC MONOSUBSTITUTED ADAMANTANES

T.P. Serikov, A.T. Caginaev, S.Zh. Zhumagaliev

Are considered mass-specters some 7 monoreplaced derivatives adamantane and features of a fragmentation under the influence of electronic ionization are shown

УДК 546.26

КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИАРЕНОВ МЕТАЛЛАЛКИЛКАРБОНАТАМИ

Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов, Г.Ж. Сейтенова, Ф.М. Канапиева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан, E-mail: khsuerbaev@mail.ru

Проведен анализ собственных и литературных данных по карбоксилированию гидроксиаренов щелочными солями алкилугольных кислот (металлалкилкарбонатами).

Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является одной из наиболее важных проблем современной органической химии. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также большое природоохранное значение, так как является одним из путей снижения выбросов диоксида углерода, главного компонента парниковых газов, в атмосферу. Этим обусловлена высокая актуальность разработки эффективных способов получения полезных органических соединений на основе диоксида углерода /1/.

Молекула диоксида углерода является достаточно инертной и подавляющее большинство реакции с участием диоксида углерода протекает лишь в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса и др.), в то же время многие его простейшие производные являются высокоактивными соединениями, обладающими рядом интересных химических свойств. В частности, представляет интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот, которые легко синтезируются из диоксида углерода и алколюатов щелочных металлов /2, 3/.

О возможности использования щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующего агента реакции карбоксилирования гидроксиаренов стало известно после появления в 1958 г. краткого сообщения I. Jones /4/. При медленном нагревании до 175⁰С смеси фенола с суспензией натрийэтилкарбоната в этаноле с одновременной отгонкой растворителя (этанола) и части непрореагировавшего фенола (при пониженном давлении) и обработкой полученной реакционной смеси водой с последующим подкислением получена о-гидроксибензойная кислота с выходом ~50%. При применении калийэтилкарбоната получена смесь о-гидроксибензойной и п-гидроксибензойной кислот.

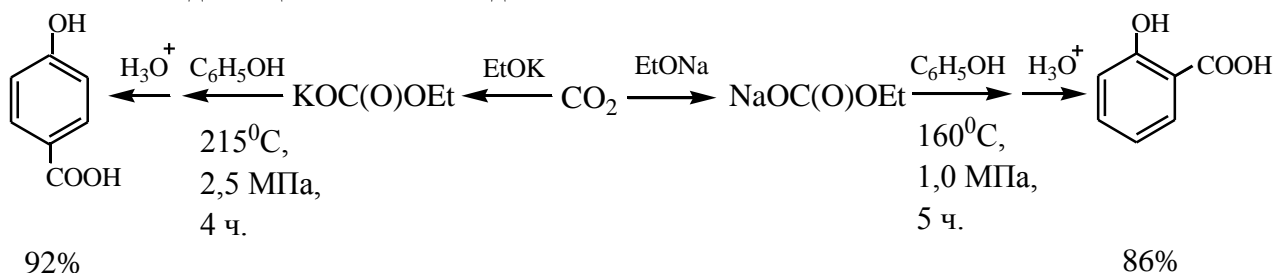
После этого, начиная с 1969 г., появились лишь несколько работ японских исследователей /5-8/ о применении щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования гидроксиаренов. Н. Ichiro с сотр. /5/ изучали влияние условий проведения реакции карбоксилирования фенолятов натрия и калия с щелочными солями алкилугольных кислот MOC(O)OR ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$; $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$) в атмосфере азота и диоксида углерода на выходы продуктов реакции: о-гидроксibenзойной кислоты, п-гидроксibenзойной кислоты и 4-гидроксиизофталевой кислоты.

Изучено карбоксилирование фенолята калия с калиевыми солями алкилугольных кислот в 20 различных растворителях в токе азота /6/. Установлено, что при реакции эквимольных количеств фенолята калия и калийметилкарбоната (220°C , 2 часа) в токе азота образуются п-гидроксibenзойная кислота, салициловая кислота и 4-гидроксиизофталевая кислота. Максимальные выходы гидроксикислот образуются при температуре проведения реакции $>200^\circ\text{C}$. Показано, что с увеличением атомов углерода от 1 до 8 в алкиле алкилугольных кислот суммарный выход гидроксикислот и содержание п-гидроксibenзойной кислоты в продукте реакции уменьшаются.

Т. Kito и I. Nigao /7/ показано, что при карбоксилировании фенолята калия с избыточными количествами калиевых солей алкилугольных кислот с хорошими выходами образуются фенолполикарбоновые кислоты, особенно гидрокситримезиновая кислота. Изучено влияние соотношения $[\text{PhOK}]:[\text{ROC(O)OK}]$, температуры, природы газовой среды (CO_2 , N_2) и давления на выход продуктов реакции. Отличительной особенностью реакции в условиях большого избытка калийалкилкарбонатов является значительные выходы 4-гидроксиизофталевой кислоты и гидрокситримезиновой кислоты в мягких условиях. Хотя 4-гидроксиизофталевая кислота также образуется при реакции эквимольных количеств фенолята калия и калийалкилкарбоната, но всегда в качестве минорного продукта. При реакции фенолята калия с калийпентилкарбонатом в соотношении 1:3 при 220°C (2 часа) даже при атмосферном давлении образуется 4-гидроксиизофталевая кислота с выходом 36%. Наблюдается также образование в меньших количествах и 2-гидроксиизофталевой кислоты.

В реакции карбоксилирования обычно активность фенолята калия выше, чем у фенолята натрия. С другой стороны, так как группа COONa является более электроноакцепторной, чем группа COOK , первая больше инактивирует фенильное кольцо. Следовательно, выход карбоксилирования в реакциях с использованием натрийпентилкарбоната меньше, чем при использовании соответствующей калиевой соли.

Следует отметить, что во всех вышеприведенных работах в качестве субстратов в реакции карбоксилирования с щелочными солями алкилугольных кислот изучены, главным образом, феноляты щелочных металлов. Нами исследовано карбоксилирование гидроксиаренов (фенолов и нафтолов) натрий- и калийалкилкарбонатами в гетерогенных условиях без применения растворителей /9 – 13/. Показано, что натрий- и калийалкилкарбонаты могут быть успешно использованы для карбоксилирования фенолов и нафтолов. При проведении реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в воздушной среде выход салициловой кислоты не превышает 23-26%. При проведении реакции в тех же условиях, но в среде инертных газов (аргон, диоксид углерода) удается повысить выход салициловой кислоты до 80-86%.



Сильное влияние на ход реакции оказывает температура. При увеличении температуры с 140 до 160°C ($P_{\text{CO}_2} = 1,0 \text{ МПа}$; $\tau = 3-5$ часов; $[\text{фенол}]:[\text{натрийэтилкарбонат}]=1:1,2$) выход салициловой кислоты увеличивается с 3 до 65%. Дальнейшее увеличение температуры снижает выход продукта (до 45% при 195°C). При этом установлено, что в температурном интервале $140-195^\circ\text{C}$ наблюдается образование салициловой кислоты с незначительной примесью п-гидроксibenзойной кислоты (обнаруживается бумажной хроматографией). Интересно отметить, что при дальнейшем повышении температуры до 200°C в продуктах резко увеличивается содержание п-гидроксibenзойной кислоты (17%) и одновременно повышается выход салициловой кислоты (70%); общий выход о- и п-гидроксibenзойных кислот составляет 87%. При дальнейшем повышении температуры наблюдается

вновь образование лишь о-гидроксibenзойной кислоты, выход которой плавно снижается до 56% при 220°C.

Показано, что соотношение исходных реагентов существенно влияет на выход продукта. Применение избыточного, чем эквимоллярное, количества фенола благоприятствует более глубокому протеканию реакции, что, по-видимому, связано с тем, что фенола играет роль растворителя. Увеличение соотношения реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат] от 1:1 до 3:1 увеличивает выход салициловой кислоты на 21%.

Найдены оптимальные условия ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=1,0$ МПа, $\tau=5$ часов) проведения реакции при использовании соотношения исходных реагентов $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]:[\text{NaOC(O)OC}_2\text{H}_5]=3:1$, при которых выход салициловой кислоты достигает 86,0%.

Таким образом, определены оптимальные условия региоселективного карбоксилирования фенола в о-положение натрийэтилкарбонатом. Разработанный способ получения салициловой кислоты прост, эффективен и может быть использован для ее промышленного производства.

Исследовано влияние условий проведения карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом на ход протекания реакции и выход продуктов. Наибольшее влияние на ход процесса оказывает температура. Карбоксилирование ($P_{\text{CO}_2}=2,5$ МПа, $\tau=7$ ч.) при температурах ниже 200°C протекает с образованием в основном салициловой кислоты. При повышении температуры от 130 до 180°C выход салициловой кислоты возрастает от 30 до 78%; при этом наблюдается синхронное повышение выхода п-гидроксibenзойной кислоты от 1,0 до 10%. При дальнейшем повышении температуры до 195°C выход салициловой кислоты снижается до 45%, при этом одновременно плавно увеличивается выход п-гидроксibenзойной кислоты до 20%. При дальнейшем увеличении температуры ($>200^{\circ}\text{C}$) наблюдается образование лишь п-гидроксibenзойной кислоты. Дальнейшее увеличение температуры снижает выход продукта, по-видимому, из-за возможной реакции декарбоксилирования.

Таким образом, разработан простой и удобный метод синтеза п-гидроксibenзойной кислоты региоселективной реакцией карбоксилирования фенола калийэтилкарбонатом, позволяющий получать целевой продукт без примеси о-гидроксibenзойной кислоты. Найдены оптимальные условия проведения процесса: $T=210^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2}=2,5$ МПа, $\tau=7$ ч, при которых выход п-гидроксibenзойной кислоты составляет 92%. Следует отметить, что все ранее известные способы синтеза п-гидроксibenзойной кислоты основаны на реакции карбоксилирования фенолята калия диоксидом углерода (реакция Кольбе-Шмидта), при которых всегда образуется смесь о- и п-изомеров.

Реакция карбоксилирования м-аминофенола натрийэтилкарбонатом использована нами для синтеза противотуберкулезного лекарственного средства ПАСК (п-аминосалициловая кислота). Определены оптимальные условия (в среде диоксида углерода, $P_{\text{CO}_2}=1,0$ МПа, $T=160^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ ч) карбоксилирования м-аминофенола натрийэтилкарбонатом, при которых выход п-аминосалициловой кислоты достигает 70,4% (96,0% в расчете на вступивший в реакцию м-аминофенол).

Изучено карбоксилирование α - и β -нафтолов натрийэтилкарбонатом. Найдено, что карбоксилирование α -нафтола натрийэтилкарбонатом в зависимости от условий проведения реакции (природа газовой среды, температура) протекает региоселективно в положения 2 или 4. В воздушной среде ($P_{\text{воздух}}=1,2-1,4$ атм) реакция протекает в положение 2 с образованием лишь 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты. Зависимость выхода продукта от температуры имеет экстремальный характер с максимальным выходом при 160°C. Наиболее оптимальная продолжительность реакции 5 ч (4 ч подъема температуры до 160°C и выдержка при этой температуре 1 ч). Дальнейшее увеличение продолжительности реакции приводит к резкому уменьшению выхода продукта. При оптимальных условиях проведения процесса ($P_{\text{воздух}}=1,2-1,4$ атм, $T=160^{\circ}\text{C}$, $\tau=5$ ч.) выход 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты составляет 74,5% (93,1% в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол).

При проведении реакции карбоксилирования α -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода ($P_{\text{CO}_2}=100$ атм, $\tau=5$ ч.) обнаружена интересная зависимость направления карбоксилирования от температуры. При температурах 80–130°C наблюдается образование только 1-гидрокси-4-нафтойной кислоты, т.е. карбоксилирование протекает в положение 4; максимальный выход продукта 48,0% (94,3% в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол) имеет место при 115°C. При более высоких температурах – от 140 до 190°C – карбоксилирование протекает в положение 2 с образованием лишь 1-гидрокси-2-нафтойной кислоты; максимальный выход продукта 66,0% (93,4% в расчете на вступивший в реакцию α -нафтол) наблюдается при 160°C.

В отличие от α -нафтола, карбоксилирование β -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода, аргона и в воздушной среде при 110-230°C идет в положение 3 с образованием 2-

гидрокси-3-нафтойной кислоты. Наиболее оптимальной газовой средой проведения реакции является диоксид углерода. В найденных оптимальных условиях проведения процесса ($P_{CO_2}=100$ атм, $T=190^{\circ}C$, $\tau = 5$ ч.) выход 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты составляет 38,3% (91,4% в расчете на вступивший в реакцию β -нафтол).

Таким образом, показана возможность использования щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования гидроксиаренов. Полученные данные показывают несомненную перспективность данного метода синтеза гидроксиароматических кислот, находящихся широкое практическое применение.

Литература

1. Carbon dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M.Aresta and G.Forti. Dordrecht: D.Reidel Publishing Company, 1987. 429 p.
2. Куров В.И. Об алкилуглекислых солях (алкилкарбонаты металлов). I// Ж.общ.химии. 1951.Т.21, вып.3. С.490-493.
3. Куров В.И. Об алкилуглекислых солях. II// Ж.общ.химии. 1959. Т.29, вып.4. С.1245-1249.
4. Jones I.J. Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent // Chem.and Ind. 1958. P.1245-1249.
5. Хирао Итиро, Конго Таканори, Кито Такэтоши. Карбоксилирование производных фенола.XI. Карбоксилирование производных фенола и его щелочных солей солями алкилкарбонатов // Kogyo Kagaku zasshi. 1969.72, №3, P.692-695. РЖХим. 1969. 21Ж172.
6. Кито Такэтоши, Коно Таканори, Аго Хидэо, Хирао Итиро, Ямамото Синьтиро. Карбоксилирование производных фенола.XVII. Реакции карбоксилирования фенола калия с помощью калиевых солей алкилугольной кислоты в растворителях // Kogyo Kagakuzasshi. 1970.73, №4. p. 742-745. РЖ Хим. 1970.24. Ж262.
7. Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. Carboxylation of phenol Derivatives.XX. Syntheses of Phenolpolicarboxylic Acids dy the Cardoxylation of Alkali Phenoxid in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // Bull.Chem.Soc.Japan. 1971. Vol.44,№11. P.3123-3126.
8. Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795.627 (с 07 с 65/02). Chem.Abstr. 1987.88.374383s.
9. Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Шалмагамбетов К.М., Кияшев Д.К., Келимханова С.Е., Тулеова Ш.Р., Дарикулова Б.О. // Фармация Казахстана. 2004. №5. С. 39.
10. Пред. патент РК №17554 // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. 2006. №7. С.103.
11. Пред. патент РК №17877 // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. 2006. № 10 . С. 153.
12. Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чапайкин Е.Г. // Нефтехимия. 2005. Т.45, №1. С.46.
13. Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чапайкин Е.Г. // Нефтехимия. 2005. Т.45, №5. С.364.

ГИДРОКСИАРЕНДЕРДІ МЕТАЛЛАЛКИЛКАРБОНАТТАРМЕН КАРБОКСИЛДЕУ

Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов, Г.Ж. Сейтенова, Ф.М. Қанаписева

Гидроксиарендерді алкилқөмірқышқылдарының сілті тұздарымен (металлалкилкарбонаттармен) карбоксилдеу бойынша өз және белгілі әдебиет мәліметтері талқыланды.

CARBOXYLATION OF THE HYDROXYARENS BY METALALKYLCARBONATES

Kh.A. Suerbaev, K.M. Shalmagambetov, G.Zh. Seitenova, F.M. Kanapieva

Literature and author's data of hydroxyarens carboxylation by alkali salts of alkylcarbonic acids (metalalkylcarbonates) had been analyzed.

УДК 547.596+542.271

СИНТЕЗЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов, Г.М. Абызбекова, Г.Ж. ЖаксылыковаКазахский национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Республика Казахстан, E-mail: khsuerbaev@mail.ru

*Разработаны новые эффективные способы получения ряда фармацевтических препаратов на основе оксibenзойных кислот и сложных эфиров изовалериановой кислоты (лекарственные вещества «Этиловый эфир эфир α -бромизовалериановой кислоты», «Салициловая кислота», «*n*-Оксibenзойная кислота» и лекарственные средства «Валидол», «Корвалол», «*n*-Аминсалициловая кислота»). Способы основаны на каталитической реакции гидроалкоксикарбонилирования изобутилена монооксидом углерода и спиртами и реакции карбоксилирования фенола и его производных щелочными солями этилугольной кислоты, легко получаемых из диоксида углерода.*

Синтезы на основе оксидов углерода составляют важный раздел органического синтеза. Многие из этих синтезов протекают только в присутствии катализаторов. Наиболее эффективными оказались гомогенные металлокомплексные катализаторы /1-3/. В настоящее время сложилась крупная отрасль промышленного органического и нефтехимического синтеза на основе монооксида углерода (оксосинтез, синтезы Реппе и др.), продукция которой составляет десятки миллионов тонн. В отличие от монооксида углерода синтезы на основе диоксида углерода мало развиты. В промышленном масштабе реализовано малое число реакций на основе CO₂ (наиболее значимыми из них являются синтезы карбамида и салициловой кислоты), что обусловлено химической инертностью молекулы CO₂ и недостаточным на настоящий момент развитием химии диоксида углерода.

Нами разработаны новые экологически чистые способы получения биологически активных сложных эфиров изовалериановой кислоты (ментилизовалерат, этилизовалерат) и производных гидроксибензойных кислот (салициловая кислота, *p*-гидроксибензойная кислота, *p*-аминсалициловая кислота) на основе оксидов углерода. Сложные эфиры изовалериановой кислоты получены реакцией гидроалкоксикарбонилирования изобутилена монооксидом углерода и соответствующими спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов. Биологически активные производные гидроксибензойных кислот получены карбоксилированием фенола и его производных щелочными солями этилугольной кислоты, легко синтезируемых из диоксида углерода и этилата натрия.

Существующая в настоящее время промышленная технология получения ментилизовалерата (МИВ) – главного действующего компонента широкоприменяемого лекарственного средства валидола /1, 2/ основано на реакции этерификации изовалериановой кислоты ментолом в присутствии серной кислоты. Такая технология получения МИВ характеризуется низкими технико-экономическими (длительность процесса составляет 48 ч, выход продукта не более 75%) и экологическими (большое количество сточных вод) показателями и низким качеством продукции из-за наличия посторонних примесей. Большая продолжительность процесса (48 ч) приводит к протеканию многих побочных реакций, например, реакции дегидратации ментола с образованием изомеров ментена. Исходная изовалериановая кислота, которую в промышленности получают двухстадийным окислением изоамилового спирта, получаемого из сивушных масел, содержит много примесей, в частности оптически активную метилэтилуксусную кислоту. Поэтому валидол, получаемый из этого сырья, содержит в виде примеси ментиловый эфир метилэтилуксусной кислоты. В силу указанных причин товарный продукт содержит 11 примесей, содержание которых (без учета содержания ментилового эфира метилэтилуксусной кислоты) доходит до 8% /2, 3/.

Разработан одностадийный способ синтеза МИВ реакцией гидроментоксикарбонилирования изобутилена монооксидом углерода и ментолом в присутствии металлокомплексного катализатора /4-6/. Использование более доступного сырья (изобутилен, монооксид углерода), а также высокая эффективность (продолжительность процесса не более 6 ч, выход продукта 97-99%) делают данный способ высокорентабельным.

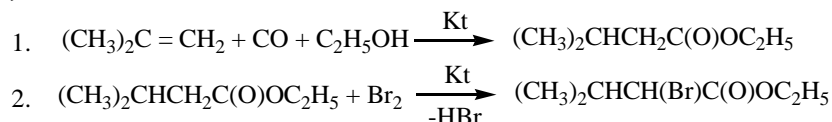
На основании использования вышеописанного способа получения МИВ предлагается новая технология получения валидола. В силу совершенной технологии, валидол, получаемый по новому способу, имеет более высокие качественные показатели. При использовании природного 1-ментола

товарный продукт (валидол) содержит не более 4 примесей, в сумме не превышающих 1 %. Полностью отсутствуют ментены и ментиловый эфир метилэтилуксусной кислоты.

Этилизовалерат использован нами для синтеза этилового эфира α -бромизовалериановой кислоты (ЭЭБИК). ЭЭБИК обладает седативным и спазмолитическим свойствами, в больших дозах оказывает также легкое снотворное действие; является одним из главных действующих компонентов лекарственного средства корвалол /7, 8/.

В настоящее время ЭЭБИК получают с использованием сложной 4-стадийной схемы синтеза, характеризующаяся сложностью и трудоемкостью, низкими технико-экономическими (использование труднодоступного сырья, низкий выход целевого продукта) и экологическими (использование и образование агрессивных исходных и побочных продуктов: PCl_3 , HCl , HBr и H_3PO_4) показателями /9/.

Разработан более экономичный и экологичный 2-х стадийный способ синтеза ЭЭБИК исходя из доступного сырья /10, 11/:



Промежуточный этилизовалерат синтезируют реакцией гидроэтоксикарбонилирования изобутилена монооксидом углерода и этанолом в присутствии каталитической системы $Pd(Асac)_2 - PPh_3 - TsOH$ при температуре $90-100^{\circ}C$ и давлении 2-3 МПа. Выход этилизовалерата составляет 79%. Синтез ЭЭБИК осуществляют бромированием этилизовалерата по реакции Гелля-Фольгарда-Зелинского. Выход целевого продукта составляет 64 %. Препараты (ЭЭБИК, Корвалол), полученные по новой технологии, обладают более высокими качественными показателями.

Салициловая кислота обладает антисептическими свойствами и находит применение в качестве антисептического и дезинфицирующего средства /12/. В промышленности салициловую кислоту получают карбоксилированием фенола диоксидом углерода по Кольбе-Шмидту /13/. Одним из больших недостатков данного способа является необходимость предварительного синтеза сухого фенолята натрия, что связано с большими технологическими трудностями: отгонка воды в вакууме и чрезвычайная гигроскопичность сухого фенолята натрия.

Разработан простой и удобный способ получения салициловой кислоты карбоксилированием фенола натриевой солью этилугольной кислоты /14, 15/. Найдены оптимальные условия проведения процесса (в среде CO_2 или Ar , $P_{CO_2}(Ar) = 10$ атм, $T = 160^{\circ}C$, $\tau = 5$ ч., $[PhOH]: [NaOC(O)OEt] = 3:1$), при которых выход салициловой кислоты составляет 86%. Установлено полное соответствие качественных показателей салициловой кислоты, полученной по новому способу, требованиям действующей нормативно-технической документации на данный препарат /16/.

п-Аминсалициловая кислота и ее натриевая соль (ПАСК) являются противотуберкулезными лекарственными средствами /17/. п-Оксибензойная кислота и ее эфиры обладают бактерицидным действием и находят применение в качестве пищевых консервантов /18/. Разработаны новые эффективные способы получения ПАСК карбоксилированием м-аминофенола натриевой солью этилугольной кислоты (в среде CO_2 или Ar , $T = 160^{\circ}C$, $P_{CO_2}(Ar) = 10$ атм, $\tau = 4$ ч., $[m\text{-аминофенол}]: [NaOC(O)OEt] = 1:1$) и п-оксибензойной кислоты региоселективным карбоксилированием фенола калиевой солью этилугольной кислоты (в среде CO_2 или Ar , $T = 215^{\circ}C$, $P_{CO_2}(Ar) = 25$ атм, $\tau = 5$ ч., $[PhOH]: [KOC(O)OEt] = 1:1$) с выходами 70 и 92%, соответственно /19, 20/.

Таким образом, разработаны новые, экологически чистые и эффективные способы получения ряда фармацевтических препаратов на основе оксибензойных кислот и сложных эфиров изовалериановой кислоты. Разработаны лабораторно-технологические регламенты получения всех вышеприведенных фармацевтических препаратов и отработаны оптимальные технологические параметры проведения процессов на лабораторной экспериментальной установке. Производство продуктов по новым технологиям в 3-5 раз ниже себестоимости их производства по существующим в настоящее время технологиям.

Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.1. 10-е изд. - М.: Медицина, 1987. - С.349-350.
2. Валидол. ВФС 42. 1883-89.
3. Яскина Д.С., Трубников В.И., Хейфиц Л. А. и др. Исследование состава валидола, полученного из различных вида сырья // Хим. фарм. ж. - №4. - С.51-54.

4. Суербаев Х.А., Цуканов И.А., Эльман А.Р., Жубанов К.А. // Ж. общ. Химии. 1994. Т. 64, вып. 7. С. 1189-1191.
5. Патент №2036897 (Российская Федерация) / Суербаев Х.А., Эльман А.Р., Цуканов И.А. и др. // Бюлл. Изобретения. 1995. №16. С. 135.
6. Патент №757 (Республика Казахстан) / Суербаев Х.А., Цуканов И.А., Жубанов К.А. // Промышл. собственности. Офиц. бюлл. 1996. №2. С. 128.
7. Этиловый эфир α -бромизовалериановой кислоты. ВФС 442-952-94.
8. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.1. 10-е изд. - М.: Медицина, 1987. - С.35.
9. Промышленный регламент на производство этилового эфира α -бромизовалериановой кислоты. Пр. 64-0115-21-88. ЦХЛС ВНИХФИ.
10. Патент №3349 (Республика Казахстан) / Суербаев Х.А., Абызбекова Г.М., Жубанов К.А. // Промышл. собственности. Офиц. бюлл. 2001. №9. С. 66.
11. Суербаев Х.А., Абызбекова Г.М., Шалмагамбетов К.М., Жубанов К.А. // Ж. общ. Химии. 2000. Т. 64, вып. 4. С. 553-555.
12. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.2. 10-е изд. - М.: Медицина, 1987. - С.391.
13. Lindsey A.S., Jeskey H. // Chem. Rew. 1957. V. 57. P.583-620.
14. Пред. патент №13665 (Республика Казахстан) / Суербаев Х.А., Сметанникова О.Е., Шалмагамбетов К.М. // Промышл. собственность. Офис. бюлл. 2003. №11. С. 96.
15. Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Шалмагамбетов К.М., Кияшев Д.К., Келимханова С.Е., Тулеуова Ш.Р., Дарикулова Б.О. // Фармация Казахстана. 2004. №5. С. 39-40.
16. Кислота салициловая. ВФС РК 42-261-2000.
17. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.2. 10-е изд. - М.: Медицина, 1987. - С.320.
18. Лемешск-Ходоровская К. Химические консерванты для пищевых продуктов. М.: Пищ. пром., 1969. С. 26-30.
19. Пред. патент №15017 (Республика Казахстан) / Суербаев Х.А., Бейсембаева А.Ж., Шалмагамбетов К.М. // Промышл. собственность. Офис. бюлл. 2004. №11. С. 86.
20. Пред. патент №15017 (Республика Казахстан) / Суербаев Х.А., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М. // Промышл. собственность. Офис. бюлл. 2004. №12. С. 114.

КӨМІРТЕК ОКСИДТЕРІ НЕГІЗІНДЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ АКТИВТІ ЗАТТАРДЫ СИНТЕЗДЕУ

Х.А. Суербаев, К.М. Шалмагамбетов, Г.М. Абызбекова, Г.Ж. Жақсылықова

*Оксибензой қышқылы мен изовалериан қышқылының күрделі эфирлері негізінде бірқатар фармацевтикалық препараттардың (лекарственные вещества « α -бромизовалериан қышқылының этил эфири», «Салицил қышқылы», «*p*-Оксибензой қышқылы» дәрілік заттары мен «Валидол», «Корвалол», «*p*-Аминосалицил қышқылы» дәрілік препараттары) жаңа эффективті алу әдісі жасалды. Алу әдістері изобутиленді көміртек моноксиді мен спирттермен каталитикалық гидроалкоксихарбонилдеу реакциясы мен фенол және оның туындыларын этилкөмір қышқылының сілті тұздарын көміртек диоксидімен карбоксилдеу реакциясына негізделген.*

SYNTHESIZE OF BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES ON BASE CARBOM OXIDES

Kh.A. Suerbaev, K.M. Shalmalambetov, G.M. Abyzbekova, G.Zh. Zhaksylykova

*New effective method of obtaining of drugs on basic hydroxybenzoic acids and esters of isovaleric acid (drug substances «Ethyl ether of α -bromisovaleric acid», «Salicylic acid», «*p*-Hydroxybenzoic acid» and drugs «Validolum», «Korvalolum», «*p*-Aminosalicylic acid») had been worked out. The methods based on catalytic isobutylene hydroalkoxycarbonylation reaction with carbon monoxide and alcohols and phenol carboxylation reaction with alkaline salts of ethylcarbonic acid, easily obtained from carbon dioxide.*

УДК 581.135.51:582.949.27:668.52

COMPOSITION OF CO₂-EXTRACT OF *SALVIA STEPPOSA*

Ye.M. Suleimen¹, S. Machmudah², M.Yu. Ivanova³, M. Sasaki², M. Goto²

1 - L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, suleimen_em@enu.kz

2 - Kumamoto University, Japan

3 - Zhezkazgan Botanic Garden, Kazakhstan

The genus *Salvia* (Sage) - the largest in the *Lamiaceae* family, includes over 700 species [1,2]. Some of its representatives - *S. sclarea* L. and *S. officinalis* L. - known as sources of essential oils with commercial value. Thus, *S. sclarea* L. is grown in the Ukraine and is included in the concept of essential oil industry of the Autonomous Republic of Crimea as a promising form.

In our study we investigated by GC/MS method a composition of CO₂-extract of *S. stepposa*, which was collected in Kazakhstan in Akmola region, Arshaly district in 14.06.2007 (flowering).

It should be noted that the composition of essential oil of *S. stepposa* has not been studied before.

Supercritical Fluid Extraction (SCFE)

parameters (Fig.1): Extraction was carried out at a pressure of 15 MPa, flow rate of CO₂ - 3 ml/min and temperature of extractor - 40 °C. The yield of extract is 1,01%. The obtained fraction was dissolved in 1 ml of ethanol, cooled overnight at -20 °C, filtered and analyzed by GC/MS.

GC/MS: System: Hewlett Packard GCD system. **Column:** an Innovax FSC (60 m x 0.25 mm id.). **Temperatures: Injection port:** 250 °C. **Column:** at 60 °C for 10 min and programmed to 220 °C at a rate of 4 °C/min, and then held isothermal for 10 min. **Carrier gas:** Helium, with 1mL/min. **Split Ratio:** 50 : 1. **Electron Energy:** 70 eV **Mass-range:** m/z 35-425. **Library:** Wiley GC/MS Library.

It has been found, that in the extract of *Salvia stepposa* 26 compounds (Fig. 2, Table) were found and main from them are: bis(2-ethylhexyl) phthalate - 78,1%, hexadecanoic acid ethyl ester - 3,3% and 2,4-dioctylphenol - 2,9%. Also revealed the presence of unidentified components 1 and 2 with area 2,8 and 1,3% respectively. the mass spectra of unidentified components are shown.

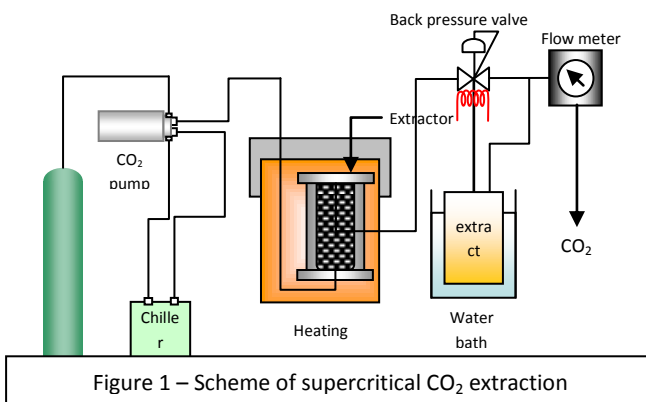


Figure 1 – Scheme of supercritical CO₂ extraction

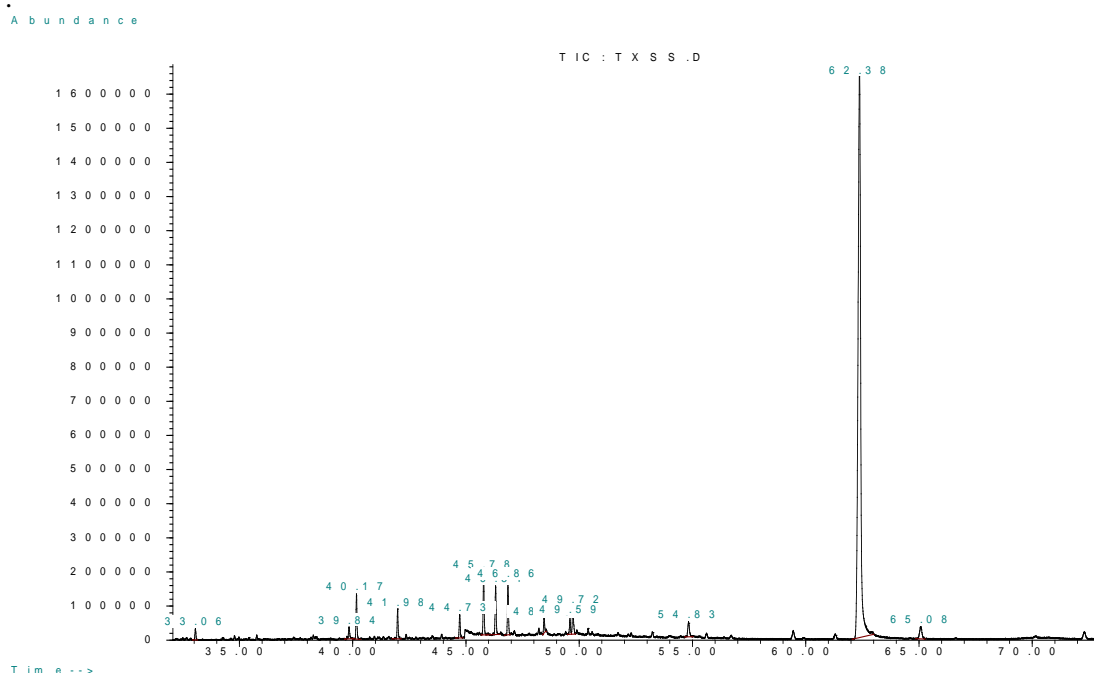
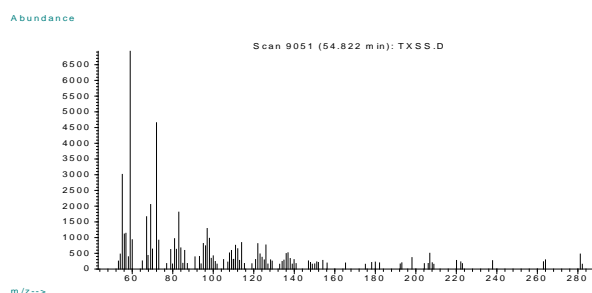
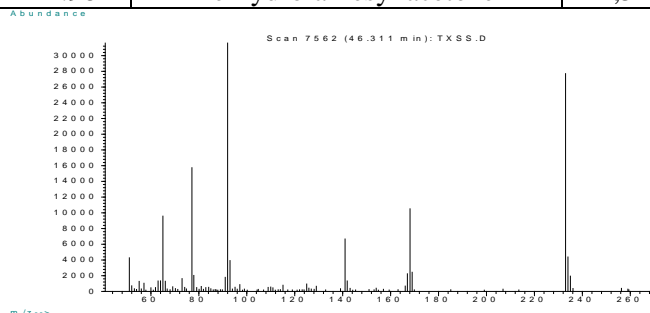


Figure 2 – The chromatogram of the CO₂-extract of *S. stepposa*

Table - Composition of CO₂-extract of *Salvia stepposa*

RT	Library	Area%	RT	Library	Area%
11.12	(E,E)-2,4-Heptadienal	tr	42.35	Butyl isobutyl phthalate	Tr
13.12	Limonene	tr	44.73	Dibutyl phthalate	1,3
13.27	1.8-Cineole	tr	45.78	Hexadecanoic acid ethyl ester	3,3
29.45	Tridecanal	tr	46.31	<i>Unknown 1</i>	2,8
30.59	Dimethyl phthalate	tr	46.85	2,4-Dioctylphenol	2,9
30.67	Ethyl <i>p</i> -methoxybenzoate	tr	48.45	Phytol	0,8
31.16	Octadecane	tr	49.59	Linoleic acid ethyl ester	1,0
33.06	Dihydroactinidiolide	0,6	49.72	Ethyl α -linolenate	1,8
35.76	Octadecanal	Tr	50.39	Octadecanoic acid ethyl ester	Tr
38.26	Heptadecane	Tr	54.83	<i>Unknown 2</i>	1,3
39.84	Methylisoeugenol	0,9	62.38	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	78,1
40.17	2,4-Bis(1,1-dimethylethyl)phenol	2,3	65.08	Tetracosane	1,5
40.95	Docosane	Tr	TOTAL		99,9
41.98	Perhydrofarnesyl acetone	1,5			



Unknown 1. 256(1), 233(88), 168(33), 141(21), 125(3), 115(3), 115(2), 110(2), 97(3), 92(100), 77(50), 65(30), 51(14).

Unknown 2. 281(6), 264(4), 238(3), 220(4), 207(7), 198(5), 180(3), 165(3), 154(3), 147(4), 136(7), 126(11), 122(12), 114(12), 97(18), 83(26), 72(67), 59(100), 55(44).

The authors thank the *Matsumae International Foundation* for financial support.

Literature

1. Е.В. Байкова, Е.А. Королюк, А.В. Ткачев. Компонентный состав эфирных масел некоторых видов рода *Salvia* L., выращенных в условиях Новосибирска (Россия) // *Химия растительного сырья*, 2002, № 1, 37-42
2. Spiridon E Kintzios. Sage: The Genus *Salvia*. *CRC Press*, 2000, 289 pp.

SALVIA STEPPOSA CO₂-ЭКСТРАКТТЫҢ ҚҰРАМЫ

Е.М. Сүлеймен¹, S. Machmudah², М.Ю. Иванова³, М. Sasaki², М. Goto²

Хромато-масс-спектрометрия әдісімен Salvia stepposa өсімдігінің CO₂-экстрактының компоненттік құрамын зерттелді.

СОСТАВ CO₂-ЭКСТРАКТА SALVIA STEPPOSA

Е.М. Сүлеймен¹, S. Machmudah², М.Ю. Иванова³, М. Sasaki², М. Goto²

Методом хромато-масс-спектрометрии исследован компонентный состав CO₂-экстракта шалфея степного Salvia stepposa.

УДК 547.972.582.944

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ НАНОСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ СУБСТАНЦИЙ

Н.А. Султанова, М.А. Бийсенбаев, Б.К. Ескалиева, Г.Ш. Бурашева, М. Сейлгазы, Ж.А. Абилов, З.А. Мансуров, Г.Е. Жусупова

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
e-mail: zhusupova@gmail.com**

*В статье отражены результаты по установлению доброкачественности лекарственных растений (*Alhagi Kirgisorum Schrenk*, *Tamarix hispida*, *Climacoptera obtusifolia*, *Limonium gmelinii*), разработке оптимальных схем выделения из них комплексов биологически активных веществ и их разделение на сорбентах отечественного производства.*

Обеспечение населения медикаментами отечественного производства является одним из основных приоритетов социально-экономической политики правительства Республики Казахстан и действующей государственной программы импортозамещения, которые нашли отражение в ряде государственных документов: «Стратегия 2030», актов Президента и Постановлениях Правительства Республики Казахстан.

В ведущих странах мира в последние десятилетия наметилась отчетливая тенденция по увеличению в общем арсенале выпускаемых лекарственных средств доли растительных препаратов и к настоящему времени она достигает более 50 %, в то время как в нашей стране эта цифра крайне низка и колеблется в пределах от 5 % до 10 %. На территории Казахстана, занимающей 220 тысяч квадратных километров, сосредоточена уникальная флора, насчитывающая более 100 лекарственных растений, которые относятся к самовозобновляемому дикорастущему сырью и могут служить источником для получения на их основе малотоксичных, высокоэффективных лекарственных средств широкого спектра действия, не вызывающих кумулятивных и аллергических реакций в организме, что особенно важно при длительном их использовании для лечения или профилактики болезней [1-4].

Для решения указанной глобальной государственной проблемы необходимо осуществлять отбор наиболее перспективных видов растений, произрастающих на территории Казахстана, с учетом их биоактивности, сырьевых ресурсов, целесообразности заготовки, степени сложности технологических процессов получения субстанций на их основе, исходя из экономических и экологических расчетов.

Объектами исследования являются различные виды растений, имеющие промышленные запасы на территории Казахстана (*Alhagi Kirgisorum Schrenk*, *Tamarix hispida*, *Climacoptera obtusifolia*, *Limonium gmelinii*), заготовка которых целесообразна как с экологической, так и с экономической стороны. При экстракции сырья растворителями, отличающимися по полярности, экстрагируются различные группы биологически активных веществ (БАВ), по принципу «подобное растворяется в подобном». При извлечении субстанций из растений в виде сухих экстрактов с использованием в качестве экстрагентов водных растворов этилового спирта или же водных растворов ацетона извлекаются суммарные экстракты, содержащие в себе как гидрофобные, так и гидрофильные синергично действующие вещества. Для их разделения и выделения индивидуальных соединений с целью стандартизации сырья и получаемых на его основе лекарственных средств используют, как правило, методы избирательной экстракции, препаративного бумажного и колоночного хроматографирования с применением в последнем случае различных сорбентов. Последние представляют собой сеффадексы, силикагель, оксид алюминия, целлюлозу, силикат магния, ионообменные смолы, полиамид. Деление на сеффадексах возможно только для гидрофильных фракций природных веществ с применением для их элюирования воды и водных растворов ацетона. Силикагели различных марок и оксид алюминия применяют в основном для разделения гидрофобных фракций и они отличаются высокой адсорбцией природных гидрофильных веществ; их элюирование из оксида алюминия возможно только фронтальным методом элюирования, при котором разделение веществ происходит за счет вытеснения наименее адсорбируемых наиболее адсорбируемыми. Необходимо отметить, что наиболее удобным сорбентом из всех указанных, широко используемым для разделения различных групп полифенолов, является полиамид, который

можно было бы отнести к универсальным сорбентам, так как именно при использовании данного сорбента можно элюировать вначале неполярные вещества, а затем перейти к получению элюатов, содержащих более полярные вещества. Однако недостатком данного сорбента является его невысокая емкость и малая эффективность для препаративного получения индивидуальных веществ, а также невозможность его повторного использования для хроматографического разделения. Деление суммы веществ одного класса соединений при использовании полиамида осуществляется многократным повторным их разделением с постепенным увеличением в элюатах одного из доминирующих компонентов [5-7]. Кроме того, все указанные сорбенты, в том числе и полиамид, производятся только за рубежом и являются дорогими.

Таким образом, применяемые для разделения и очистки комплекса БАВ, включающего в себя сложнейшие природные соединения, необходимы сорбенты и, в первую очередь, созданные в Республике Казахстан, для снятия импортной зависимости в их приобретении.

Целью исследования является экспериментальное обоснование эффективности применения новых разработанных отечественных наноструктурированных сорбентов, используемых для очистки и разделения основных групп БАВ, выделяемых из промышленно значимых казахстанских лекарственных растений в виде сухих экстрактов.

Применение новых разработанных эффективных сорбентов отечественного производства для очистки и разделения суммы биологически активных соединений лекарственных растений является чрезвычайно актуальным и несомненно имеет большое научное и практическое значение, так как отвечает потребностям Казахстана в получении высокоэффективных лекарственных средств на базе собственного стандартизованного растительного сырья, введенного в официальную медицину и соответствующего по качеству требованиям Европейской Фармакопеи и гармонизированной с нею Государственной фармакопеи РК.

Углеродные сорбенты находят широкое применение в различных процессах очистки от вредных примесей и рекуперации ценных веществ из жидких и газообразных сред. Активированные угли применяют в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, винодельческой, масложировой и других отраслях промышленности. В последнее время углеродные сорбенты успешно используют в медицине для очистки крови от эндо- и экзотоксинов, для детоксикации желудочно-кишечного тракта и др. целей [8]. Осуществлена иммобилизация спиртообразующих клеток дрожжей на пористых субстратах (порошок Канумы, активированный уголь, порошок целлюлозы). Отмечено, что при иммобилизации на активированный уголь клетки достигают максимальной продуктивности [9]. В ходе карбонизации меняются морфология и структура сорбента, и, конечно же, оптимизируются его выходные параметры.

Известны промышленные сорбенты на основе активных углей, которые получают из различных видов органического сырья: антрацита, торфа, древесины и продуктов ее переработки, материалов животного происхождения [10-13]. В Европе ряд производителей получает прочный активированный уголь из скорлупы кокосового и лесного орехов и оливковых косточек. В Институте проблем горения КазНУ им. аль-Фараби в качестве сырья для получения наноструктурируемых сорбентов используют виноградные косточки и скорлупу грецких орехов, являющихся отходами производства [13].

Применение относительно дешевых растительных отечественных наноструктурированных сорбентов, способных к разделению и очистке как гидрофобных, так и гидрофильных соединений, с большой удельной поверхностью и пористостью, в производстве фармацевтических препаратов позволит не только существенно улучшить качество производимых субстанций, но и создать новые отечественные препараты, отвечающие всем требованиям надлежащей практики – GMP.

Использование новых оптимальных по совокупности свойств наноструктурированных сорбентов природного происхождения для очистки, выделения, разделения и получения новых комплексов БАВ из исследуемых растений позволит создать импортозамещающую технологию, что будет способствовать укреплению, устойчивому развитию и конкурентоспособности экономики и фармацевтической отрасли Республики Казахстан, повышению экспортного потенциала республики. При создании наноструктурируемых сорбентов были учтены все закономерности, определяющие физико-химические свойства и структурную обусловленность используемых материалов.

Материалы и методы исследований

Объекты исследования - *Limonium gmelinii*, *Alhagi kirgisorum Schrenk*, *Climacoptera obtusifolia* и *Tamarix hispida*, заготовленные в Алматинском регионе в фазу цветения.

Определение доброкачественности сырья анализируемых растений проводили по методикам в ГФ XI издания.

Для исследования качественного состава экстрактов, а также индивидуальных соединений использованы методы тонкослойной хроматографии – ТСХ (Silica gel DC- Alugram 60 UV₂₅₄ фирмы MERCK art. 7739); бумажной хроматографии – БХ (бумага марки Watman S2, Германия).

Для выделения веществ использовали колоночную хроматографию на наноструктурированном сорбенте из рисовой шелухи.

Для исследования качественного состава экстрактов различных фракций и выделенных веществ использованы следующие системы растворителей: бутиловый спирт-уксусная кислота-вода (40:12.5:29), 15% -ная уксусная кислота, 2%-ная уксусная кислота, бензол-уксусная кислота-вода (6:7:3, органическая фаза), хлороформ-метанол (8:2), хлороформ-метанол-вода (8:2:0.2).

Для проявления хроматограмм на наличие различных классов соединений использованы следующие реагенты: УФ-свет, пары аммиака, 1%-ный раствор хлористого алюминия, 1%-ный раствор железоммониевых квасцов (ЖАК), о-толуидиновый и нингидриновый проявители, ванилин в конц. HCl, диазотированный п-нитроанилин (ДзПНА), сульфат церия в 60%-ной H₂SO₄.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследуемые виды сырья (*Limonium gmelinii*, *Alhagi kirgisorum Schrenk*, *Climacoptera obtusifolia* и *Tamarix hispida*) были заготовлены в соответствии с требованиями к их заготовке, сушке и хранению. Доброкачественность исследуемых видов растений была изучена по всем показателям, предъявляемым к растительному сырью, согласно требованиям ГФ РК и Европейской фармакопеи [14-15]. Влажность надземной части *Alhagi kirgisorum Schrenk*, *Climacoptera obtusifolia* и *Tamarix hispida* составляет 6,10-11,83 %, а корней *Limonium gmelinii* 9,11 %, т.е. влажность, как корней, так и надземной части растений не превышает значений данного показателя для фармакопейных образцов (от 10 до 20 % для надземной части растений и 12-15% для корней). Необходимо отметить, что данный показатель для исследуемых растений ниже поставленных пределов, элемент их сухости исключает порчу и сохраняет соответственно их товароведческий вид. Исследуемые виды сырья отличаются высоким содержанием экстрактивных веществ (от 29,69 до 48,30 %), что свидетельствует об экономической целесообразности их извлечения из данных видов сырья.

Содержание экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье – важный числовой показатель, определяющий его доброкачественность, особенно для тех видов сырья, у которых количественное определение действующих веществ не проводится. В зависимости от химического состава лекарственного растительного сырья и используемого растворителя в извлечение переходят те или иные действующие и сопутствующие вещества.

Показатель «Общая зола», отражающий количество минеральных веществ, содержащихся как в самом сырье, так и в примесях для исследуемых частей сырья оказался ниже, чем максимально приемлемое значение для фармакопейных образцов (до 24 % для надземной части и до 14 % для корней). Высокой зольностью отличается *Climacoptera obtusifolia* (26,57%). Таким образом, все установленные товароведческие показатели характеризуют исследуемые виды растений как достаточно качественное лекарственное сырье для получения на их основе лекарственных субстанций в виде сухих экстрактов. Значения показателя «Зола, нерастворимая в 10% HCl» для надземной части и корней исследуемых видов растений значительно ниже регламентируемых норм для фармакопейных образцов растений, где он колеблется в пределах до 12 % (надземная часть) и до 10 % (корни). Таким образом, показатели доброкачественности исследуемого вида соответствуют регламентируемым нормам для лекарственного сырья.

Методами двумерной хроматографии на бумаге (БХ) и тонкослойной хроматографией (ТСХ) в различных системах растворителей с использованием специфических проявителей установлено, что основными группами биологически активных веществ надземной части исследуемых растений являются флавоноиды, аминокислоты, олиго- и полисахариды, фенолоксилоны, сапонины (*Climacoptera obtusifolia*), дубильные вещества (*Tamarix hispida*), проантоцианидины (*Limonium gmelinii*, *Alhagi kirgisorum Schrenk*).

В эксперименте варьированием соотношения экстрагента и сырья, времени, температуры экстракции и ее кратности отработаны оптимальные технологии выделения субстанций в виде сухих экстрактов. В субстанциях методом двумерного бумажного хроматографирования с применением специфических проявителей обнаружены аминокислоты, углеводы, полифенольные соединения и терпеноиды.

Для выделения биологически активных соединений из исследуемых растений оптимизирован технологический режим. Проведен подбор растворителей, время экстракции, температурный режим экстракции, а также соотношение сырье : растворитель. Учитывая, что в исследуемых растениях присутствуют все классы органических соединений были апробированы в основном гидрофильные представители, а именно спирт и ацетон и их водные растворы в различных соотношениях. Наиболее приемлемым растворителем, обеспечивающим выход максимального количества БАВ из растительного сырья, является водный раствор этилового спирта. В соответствии с разработанными оптимальными технологическими схемами наработаны в необходимых количествах субстанции, содержащие БАК. Совместное присутствие соединений, обладающих сходным строением и близкими свойствами, представляет затруднительную задачу для их разделения, что требует дальнейшего применения колоночной хроматографии.

Для стандартизации лекарственных субстанций, выделяемых в виде сухих экстрактов из дикорастущего растительного сырья, имеющего промышленные запасы на территории Республики Казахстан, необходимо разделение комплекса БАВ, входящих в субстанцию, на индивидуальные соединения с целью их идентификации. Эта задача достигается как с использованием методов избирательного экстрагирования с применением различных, отличающихся по полярности растворителей, так и применением различных методов хроматографирования и, прежде всего, колоночного.

Для этой цели чаще используют сеффадексы, силикагель, оксид алюминия, целлюлозу, полиамид. Однако все указанные сорбенты, производятся только за рубежом и являются дорогими. Поэтому применение новых разработанных эффективных сорбентов отечественного производства для разделения и выделения индивидуальных веществ из субстанций имеет большое научное и практическое значение для стандартизации как самих лекарственных растений, так и получаемых на их основе субстанций.

В связи с вышесказанным, проведена наработка сорбента, который представляет собой карбонизованный, активированный и обработанный в соответствии с медицинскими требованиями продукт из рисовой шелухи. При разработке технологического регламента и устройства для осуществления производственного процесса карбонизации природного сырья выделены следующие процессы: измельчение, сушка, дегидратация, дегидроксилирование, обезвоживание, сульфирование, декарбоксилирование, гидроксигирование, созревание, деактивирование.

Для разделения БАК из исследуемых видов растений использовали разработанный наноструктурированный сорбент из рисовой шелухи, а в качестве элюента использовали вода-спирт в различных соотношениях, с увеличением градиента последнего [17, 18].

В результате проведенной работы разработаны оптимальные технологические схемы очистки субстанций и выделения индивидуальных соединений из исследуемых растений. При делении субстанции на наносорбенте с применением в качестве элюента воды, было выделены соединения полифенольного характера - полифлаваны, флавоноиды и фенолокислоты [19, 20]. Для идентификации структур выделенных соединений использовали различные химические и физико-химические методы анализа.

Так, из исследуемых видов растений выделены и идентифицированы *n*-оксibenзойная, феруловая, ванилиновая, изованилиновая кислоты; окисленные флавоноиды - 3-О-сульфатами тамариксетина и кверцетина, галактопиранозидом кверцетина, восстановленные формы флавоноидов - 3,5,7,3',4',6'-гексагидроксифлаван, (-)-эпигаллокатехин-3-О-галлатом, (-)-эпигаллокатехин-(4 β →8)-(-)-3,5,7,3',4',6'-гексагидроксифлаван, 3-О- β -D-глюкопиранозид кверцетина, 3-О- β -D-глюкопиранозид изорамнетина; вещество; 3-О- α -L-рамнопиранозид тамариксетина.

Таким образом, вышеприведенные результаты показывают, что применение разработанного сорбента отечественного производства для разделения и выделения индивидуальных веществ из субстанций имеет большое научное и практическое значение для стандартизации как самих лекарственных растений, так и получаемых на их основе субстанций.

Литература

- 1 Лекарственные растения Казахстана и их использование. - Алматы: Гылым, 1996. - 344 с.
- 2 Флора СССР. - М.: АН СССР, 1952. - Т. XVIII. - С. 411-467.
- 3 Флора Казахстана. - Алма-Ата: Наука, 1961. - Т. VII. - С. 79-80.
- 4 Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений Казахстана. - Алматы: Гылым, 1994. - С. 41.
- 5 Хефтман Э. Хроматография. Практическое приложение метода.-Москва: Мир,- 1986. - Т.2. - 422 с.

- 6 Harbone J.B., Dey P.M. Methods in plant biochemistry. Volume 1: Plant phenolics. - New York: Academic Press, 1989.-552 p.
- 7 Георгиевский В.П., Казаринов Н.А., Литвиненко В.И. Хроматографические методы в анализе фитохимических препаратов и растительного сырья // Мат. 2 Всес. съезда фармацевтов.- Рига.-1974.-С. 163-165.
- 8 Лопухин Ю.М., Молоденков Н.М. Гемосорбция.-М:Медицина.-1985, вып.2.-399 с
- 9 Kumakura M., Yoshida M., Asano M. Preparation of immobilized yeast cells with porous substrates // Process Biochem.-1992.-27, N 4.-P. 225-229.
- 10 Исламов М.Ю. Шире внедрять безотходные технологии //Пищевая промышленность.-1990, № 11.-С. 20-21.
- 11 Лимонов Н.В. Оконцев В.Ф., Глушанков Л.В., Солнцев В.В. Карбонизация полимеров // Журнал прикладной химии. -1994.-Т. 67, № 10.-С.1648-1650.
- 12 Мансуров З.А., Жылыбаева Н.К., Уалиева П.С., Мансурова Р.М. Получение и свойства сорбентов растительного сырья //Химия в интересах устойчивого развития.-2002, № 10.-С. 339-346.
- 13 Мансуров З.А. Синтез углеродных наноматериалов и их прикладные аспекты // Вестник КазНУ. Серия химическая. 2008. Т. 50, № 2.-С. 16-31.
- 14 Государственная фармакопея СССР, Медицина, Москва, 1990, вып. 2, 399 с.
- 15 European Pharmacopoeia.- Strasburg.- 2001.- 1705 p.
- 16 Чуешов В.И., Чернов М.Ю., Хохлова Л.М. и др. Промышленная технология лекарств.-Харьков: НФАУ, 2002.-С. 393-415.
- 17 Sultanova N.A., Zhusupova G.E., Abilov Zh.A., Mansurov Zh.A., Beisenbaev M.A. The separation of biological active complexes from genus *Tamarix* by using nanostructure sorbents //2-nd Annual Russian-Korean Conference “Current issues of natural products chemistry and biotechnology”, Novosibirsk, March 15-18, 2010, с. 144
- 18 Сейтимова Г.А., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.Д.А., Мансуров З.А., Айса К. Применение наносорбентов для выделения БАВ из растений рода Климкоптера //В сб. конф. «Актуальные проблемы ботанического ресурсоведения», посвященной памяти выдающего казахстанского ботаника–ресурсоведа, член–корр. НАН РК, д.б.н. М.К. Кукунова, г. Алматы, 12 мая 2010 г. , с.346-350.
- 19 Султанова Н.А., Абилов Ж.А., Мансуров З.А., Жусупова Г.Е., Бийсенбаев М.А. Перспективы использования наноструктурированного сорбента для выделения БАВ из *TAMARIX HISPIDA* // В сб. конф. «Актуальные проблемы ботанического ресурсоведения», посвященной памяти выдающего казахстанского ботаника–ресурсоведа, член–корр. НАН РК, д.б.н. М.К. Кукунова, г. Алматы, 12 мая 2010 г. , с.354-356
- 20 Seitimova G.A., Yeskaliyeva B.K., Burasheva G.Sh. Abilov Zh. A.,Mansurov Z.A., Hajiakber Aisa Isolation of biological active compounds from *Climacoptera obtusifolia* by using Kazakhstan nanosorbents//2nd International Symposium on Edible Plant Resources and the Bioactive Ingredients - China, Urumqi - 2010. - P.70.

ӨСІМДІК ДӘРІЛІК СУБСТАНЦИЯЛАРДЫ ТАЗАЛАУ ЖӘНЕ БӨЛУГЕ АРНАЛҒАН ЖАҢА ОТАНДЫҚ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ НАНОСОРБЕНТТЕРДІ ҚОЛДАНУДЫҢ ТИІМДІЛІГІ

**Н.А. Султанова, М.А. Бийсенбаев, Б.К. Ескалиева, Г.Ш. Бурашева, М. Сейлгазы,
Ж.А. Абилов, З.А. Мансуров, Г.Е. Жусупова**

Мақалада дәрілік өсімдіктердің (Alhagi Kirgisorum Schrenk, Tamarix hispida, Climacoptera obtusifolia, Limonium gmelinii), сапасын анықтау, олардан биологиялық белсенді заттардың кешендерін бөліп алудың тиімді сызбанұсқасын жасау және отандық сорбенттерде бөліп алу нәтижелері көрсетілген.

EFFICIENCY OF APPLICATION OF THE NEW ORIGINAL STRUCTURED NANOSORBENTS FOR PURIFICATION AND SEPARATION OF MEDICINAL SUBSTANCES

**N.A. Sultanova, M.A. Biysenbaev, B.K. Eskalieva, G.Sh. Burasheva, M. Seilgazy,
Zh.A. Abilov, Z.A. Mansurov, G.E. Zhusupova**

In the article results are reflected on establishment of quality of medical plants (Alhagi Kirgisorum Schrenk, Tamarix hispida, Climacoptera obtusifolia, Limonium gmelinii), to development of optimum charts of separation from them of complexes of bioactive compounds and their isolation on the sorbents of original production.

УДК 541.64

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЧВЫ АРАЛЬСКОГО РЕГИОНА ПОЛИКОМПЛЕКСАМИ СОЛЕЙ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

С.М. Тажибаева, Г. Сейт, А.Б. Оразымбетова, А.К. Таныбаева,
К.Б. Мусабеков, А.К. Коканбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Исследовано структурирующее действие гумата натрия, полиэтиленimina (ПЭИ) и их комплексов на почву Аральского региона. Показано, что гумат натрия обладает более высоким структурирующим действием, нежели ПЭИ, однако эффект структурирования усиливается при использовании комплексов гумат натрия – ПЭИ. Увеличение структурирующей способности при введении в почву смеси гумат натрия – полимер обосновано возникновением электростатических контактов между аминогруппами ПЭИ и карбоксильными группами гумата натрия.

Одной из государственных задач оздоровлении окружающей среды является борьба с эрозией соленой почвы, которая загрязняет окружающую среду соленой пылью. В природе частицы почвы скрепляются высокомолекулярными органическими соединениями – гуминовыми кислотами и их солями [1]. В литературе последних лет имеются сведения о закреплении почв полимерными структурообразователями [2-5]. Однако они имеют такой недостаток, как быстрое вымывание. В этой связи определенным интересом представляет использование в качестве структурообразователей интерполимерных комплексов, получаемых на основе водорастворимых полимеров [6]. Они отличаются нерастворимостью в воде, высокой проницаемостью для водорастворимых микропримесей и высокой сорбционной способностью по отношению к ионам металлов. Такие комплексы могут быть эффективными также для предотвращения солепереноса в Приаралье, оказывающего губительное воздействие на водно-солевой баланс и экологию региона.

Целью исследования является оптимизация условий структурирования аральской почвы полимерными композициями солей гуминовых кислот.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали почву высушенного дна Аральского моря, а в качестве структурообразователей – полиэтиленимин и гумат натрия.

Прочность образованных в присутствии полимеров и их комплексов структур определяли на приборе Вейлера-Ребиндера.

Интерполимерное взаимодействие гумата натрия с полиэтиленимином (ПЭИ) изучали методами потенциометрии и спектрофотометрии.

Количественный состав почвы определяли по инфракрасным спектрам, полученным на ИК-спектрометре «Specord IR-75» с Фурье преобразователем Impact 410, Nicolet.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурирования почвы приарального региона показало, что она не склонна к образованию прочных структур, ее критическая концентрация структурообразования составляет 56% (рис.1). Поэтому опыты по влиянию полимеров на структурообразование проводили при концентрации почвы 60%.

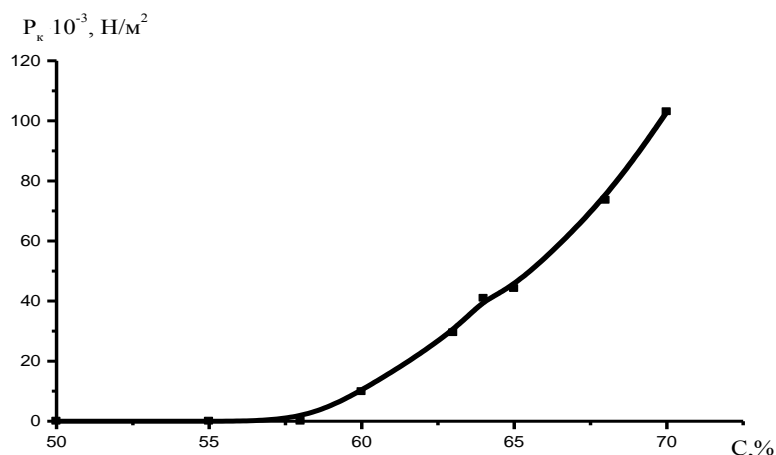


Рисунок 1. Кривая структурирования нативной почвы.

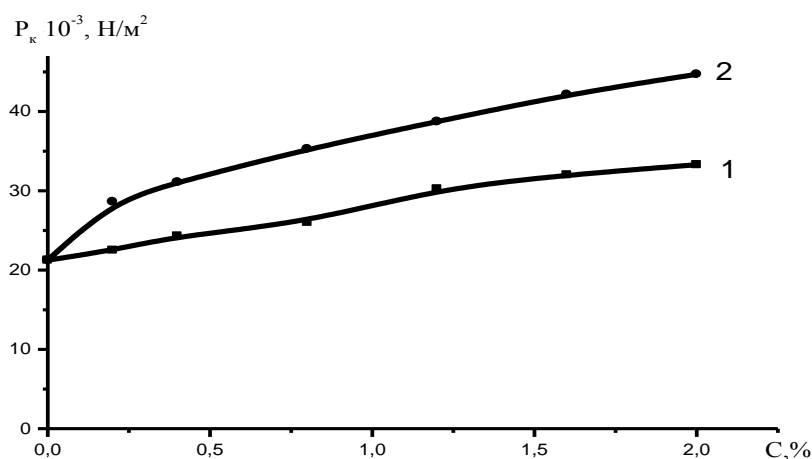


Рисунок 2. Влияние концентрации ПЭИ (1) и гумата натрия (2) на прочность структурированной почвы. $C_n=60\%$.

Как видно из рисунка 2, введение ПЭИ и гумата натрия в почву приводит к некоторому росту прочности образуемых ею структур. При этом, вопреки ожиданию, прочность структур в присутствии гумата гораздо выше, нежели в присутствии ПЭИ. Положительный эффект присутствия ПЭИ может быть объяснен возникновением электростатических контактов между отрицательно заряженной поверхностью частиц почвы и аминогруппами протонированного в воде ПЭИ.

Более высокие значения прочности структур в присутствии гумата натрия, по-видимому, обусловлены тем, что гуминовые соединения выделяются из почвы и поэтому имеют некоторое сродство к ней. Вероятно, основным типом взаимодействий между ними являются водородные связи, образуемые атомами кислорода в составе оксидов почв и атомами водорода гуминовых веществ.

Согласно данным ИК-спектроскопического анализа, основными составляющими почвы Аральского региона являются оксиды: SiO_2 (30.63%), CaO (14.71%) и Al_2O_3 (8.11%) (табл. 1).

Таблица 1. Количественный минеральный состав Аральской почвы в соединениях, %

Спектр	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Итого
Спектр 1	2,07	5,04	6,54	27,27	6,39	1,36	1,36	17,53	0,31	3,51	71,39
Спектр 2	2,38	4,56	7,52	32,16	3,84	1,72	1,66	12,57	0,38	4,64	71,43
Спектр 3	4,62	3,75	10,27	32,48	4,76	3,73	2,27	14,02	0,41	4,01	80,31
Среднее	3,02	4,45	8,11	30,63	5,00	2,27	1,76	14,71	0,37	4,05	74,38

Станд. отклонение	1,39	0,65	1,93	2,92	1,29	1,28	0,46	2,55	0,05	0,57	
Макс.	4,62	5,04	10,27	32,48	6,39	3,73	2,27	17,53	0,41	4,64	
Мин.	2,07	3,75	6,54	27,27	3,84	1,36	1,36	12,57	0,31	3,51	

Для улучшения эффекта структурирования были получены комплексы ПЭИ-гумат натрия при их различных массовых соотношениях (рис.3). При этом если в присутствии индивидуальных полимеров прочность структур почвы не превышала $45 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$, то введение в них комплексов приводит к значительному росту прочности системы вплоть до $94 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$. Столь высокий структурирующий эффект смеси ПЭИ-гумат может быть объяснен возникновением электростатических контактов между ПЭИ и гуматом натрия, в результате чего полимерная цепь обогащается олигомерными звеньями гумата натрия, обладающих большим структурирующим действием, нежели ПЭИ.

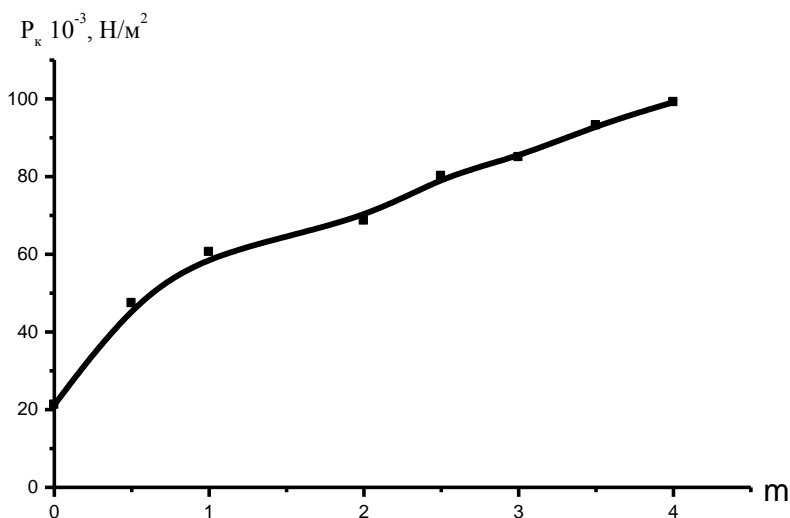


Рисунок 3. Зависимость структурирующего действия комплекса гумат натрия – ПЭИ от массового соотношения гумат натрия/ПЭИ.

$$C_{\text{ПЭИ}}=0,4\%, C_{\text{п}}=60\%.$$

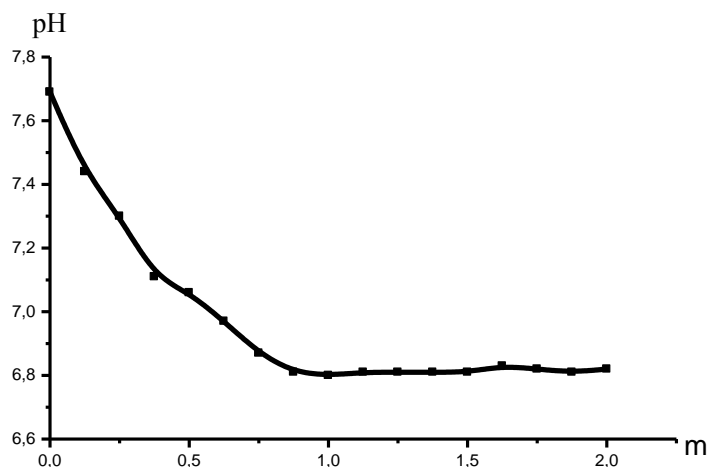


Рисунок 4. Зависимость pH системы гумат натрия/ПЭИ от их массового соотношения.

$$C_{\text{ПЭИ}}=0,01\%$$

Что же касается механизма их взаимодействия, потенциометрическое исследование комплексообразования (рис. 4) не дает восходящих кривых, характерных для взаимодействий ПЭИ, сопровождающихся выделением в среду NaOH [7]. Снижение pH раствора ПЭИ при введении гумата натрия может быть свидетельством прохождения реакции нейтрализации. По видимому, в нативном продукте, выделяемого из торфа, содержание гуминовых кислот превалирует над содержанием гумата натрия, что обеспечивает протекание кислотно-основного взаимодействия между полиоснованием и гуминовыми веществами. О комплексообразовании ПЭИ-гумат свидетельствуют и данные спектрофотометрии (рис.5).

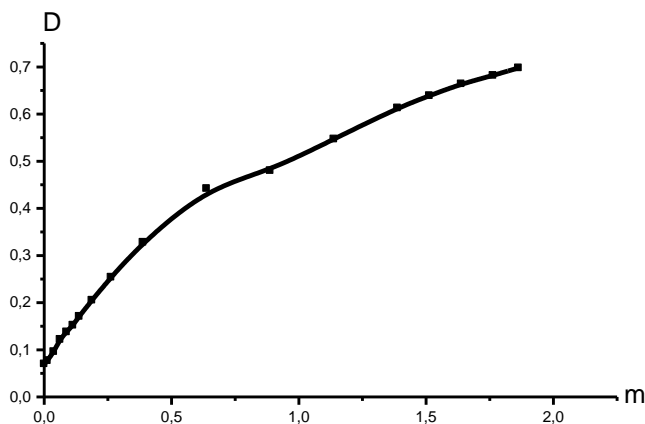


Рисунок 5. Зависимость оптической плотности системы гумат натрия/ПЭИ от их массового соотношения. $C_{ПЭИ}=0,01\%$

Введение гумата натрия в раствор ПЭИ сопровождается повышением оптической плотности, причем при определенном соотношении гумата натрия и ПЭИ рост значений оптической плотности замедляется, что может быть связано с полной нейтрализацией положительного заряда ПЭИ.

Таким образом, комплексы гумата натрия и полиэтиленimina обладают более высоким структурирующим действием, нежели его индивидуальные компоненты – растворы гумата натрия и ПЭИ.

Литература

- 1 Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Борисова Е.Н., Савкин А.Г. Влияние различных мелиорантов и микроорганизмов на агрегативную устойчивость коллоидной фракции лугового-черноземной почвы // Коллоид. журн. – 2006. – Т. 68, №3. – С. 345-349.
- 2 Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б., Артыкова Д.М.-К. Структурообразование и реологические свойства дисперсных систем: Учебное пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2009. – 73 с.
- 3 Курмаева А.И. Структурообразование в дисперсных системах и растворах полимеров. – Казань, 1976. – 216 с.
- 4 Гамаюнов Н.И. Исследование процесса структурообразования в дисперсных и высокомолекулярных материалах //Получение и применение промывочных тампонажных дисперсии в бурении: сб. науч. тр. – Киев: Наук. думка, 1984. – С. 48-52.
- 5 Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. – Киев: Наукова думка, 1986. – 204 с.
- 6 Ахмедов К. С. Арипов Э.А., Вирская Г.М. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: Изд-во «Фан», УзССР, 1969. – 250 с.
- 7 Абилов Ж.А. Поликомплексы синтетических полиэлектролитов: Автореф. ... докт. хим. наук. - Алматы: 1993. – 45 с.

АРАЛ АЙМАҒЫ ТОПЫРАҒЫН ГУМИН ҚЫШҚЫЛЫ ТҰЗДАРЫНЫҢ ПОЛИКОМПЛЕКСТЕРІМЕН ҚҰРЫЛЫМДАНДЫРУ

С.М. Тәжібаева, Г. Сейт, А.Б. Оразымбетова, А.Қ. Таныбаева, Қ.Б. Мұсабеков, А.Қ. Қоканбаев

Натрий гуматы мен полиэтилениминнің, олардың комплекстерінің Арал аймағы топырағына құрылымдандырығыш әсері зерттелді. Жеке компоненттер арасында гуматтың құрылымтүзгішітігінің басымдығы көрсетілді. Гумат пен полиэтилениминнің бірге әрекет ету барысында жоғары құрылымтүзгішітігі олардың арасында электростатикалық әрекеттесулер пайда болуымен негізделді.

STRUCTURIZATION OF THE ARAL REGION SOIL BY POLYCOMPLEXES OF HUMIC ACIDS SALTS

S.M. Tazhibaeva, G.Seit, A.B. Orazymbetova, A.K. Tanybaeva, K.B. Musabekov, A.K. Kokanbaev

Structuring action of a sodium humate, polyethyleneimine and them complexes on the Aral region soil is investigated. It is shown that a sodium humate possess the big structuring action, rather than polyethyleneimine, however the effect of structurization increases at use of complexes a sodium humate – polyethyleneimine. Increase in structuring ability at introduction in soil of a mix the sodium-polymer humate is proved by occurrence of electrostatic contacts between amino groups of polyethyleneimine and carboxyl groups of a humate of sodium.

УДК 541.64

2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ ПЕН МЕТИЛМЕТАРКРИЛАТ ГИДРОГЕЛДЕРІНІҢ ІСІНУ ҚАБІЛЕТТІЛІГІНЕ ИОНДЫҚ КҮШТІҢ ӘСЕРІ

А.Қ. Тоқтабаева, Р.Қ. Рахметуллаева, Г.А. Мун

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы,
a.toktabayeva@inbox.ru

ГЭА-ММА полимерлі гидрогельдердің ісіну дәрежесіне иондық күштің әсері зерттелген. ГЭА-ММА гидрогельдерінің контракциясын тудыру үшін иондық күшті және бастапқы мономерлік қоспаның құрамын өзгерту арқылы қол жеткізуге болатыны көрсетілген.

Қазіргі таңда термосезімтал полимерлер арасында ғылыми және практикалық жағынан үлкен қызығушылық туғызатын, сулы ерітінділерінің төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) бар полимерлер жатады. Мұндай макромолекулалардың құрылымында суда ерігіштігін қамтамасыз ететін функционалды гидрофильді топтары, сонымен қатар гидрофобты фрагменттері болады. Температураны өсіргеннен гидрофобты әрекеттесулер артады және термосезімтал полимер – су жүйесінде әр түрлі критикалық құбылыстар жүреді: сызықты макромолекулалар үшін бұл екі фазаға жіктелумен жүреді – полимермен сұйытылған және қоюланған орта, полимерлі торлар үшін – термоиндуцирленген колласпен, басқаша айтқанда белгілі бір температурада ондаған және жүздеген рет гель көлемінің бірден сығылуымен жүреді /1-3/. Авторлармен радикалды сополимеризация әдісімен 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және метилметакрилат (ММА) негізінде жаңа суда ісінетін термосезімтал сополимерлер алынды /4/. Алынған гидрогельдер температураға сезімталдығы және оның өсуімен контракцияға ұшырайтыны көрсетілген. Осы жұмыста гидрогельдердің ісіну қабілеттілігіне иондық күштің әсері зерттелді.

Тәжірибелік бөлім

ГЭА және ММА негізінде тігілген сополимерлерді заттық иницирлеу әдісімен радикалдық полимерлеу арқылы алған. Инициатор ретінде азо-бис-изо май қышқылын қолданған. Тігілген сополимерлер алуда тігуші агент ретінде МБАА қолданған /4/.

Полимерлі гидрогельдердің бірқалыпты ісіну дәрежесі келесі формуламен анықталады:

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

мұндағы m - гидрогельдің бірқалыпты ісінгеннен кейінгі массасы, m_0 - құрғақ гелдің массасы.

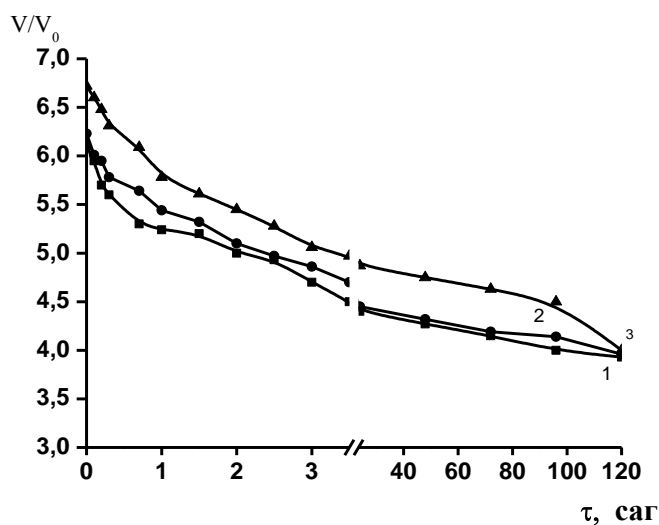
Полимерлі гидрогельдердің салыстырмалы көлемін В-630 катетометр көмегімен өлшеп және v/v_0 қатынасымен бағалаған, мұндағы v_0 және v - синтез кезіндегі үлгілердің көлемі және берілген жағдайдағы бірқалыпты ісіну күйі.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Полимерлі гидрогельдерді қолдану аймағын арттыру үшін олардың иондық күште ісіну қабілеттері зерттелген. ГЭА-ММА сополимер гидрогельдерінің иондық күшінің әсерінен ісіну кинетикасын зерттеу барысында күшті кішімолекулалы электролит әсерінен ісіну қабілеттілігі кемитіні, яғни уақыт өткен сайын гидрогель жиырылып, коллапс күйіне тез жететіні анықталған (1-сурет). Ол еріткіштің термодинамикалық қасиетінің төмендеуімен түсіндіріледі.

Гидрогельдердің құрамындағы гидрофобты ММА мөлшері де ісіну қабілетіне үлкен әсерін тигізеді. Судағы ісіну дәрежесі сияқты, кіші молекулалы күшті электролиттің қатысында гидрофобты

ММА мөлшері артқан сайын 10-30 мол.%-ға дейін, ісіну қабілеттілігі 3 тәулікте 7-ден 4-ке дейін кемиді.

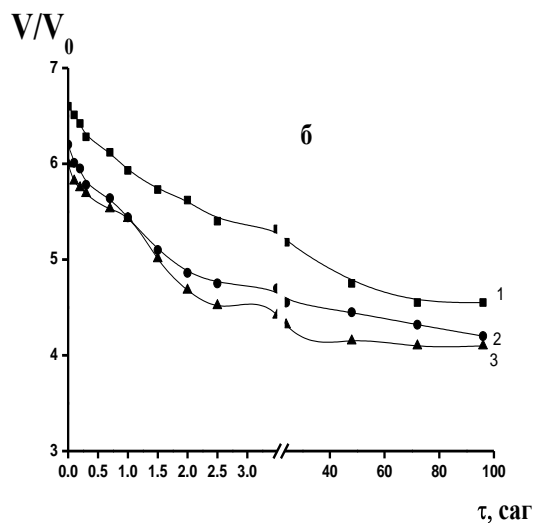
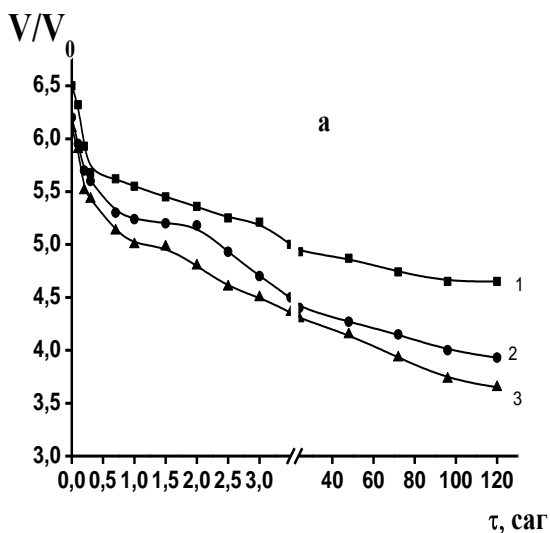


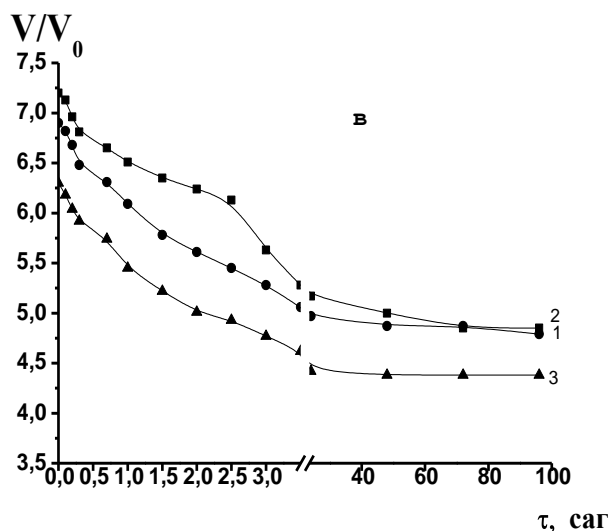
БМҚ [ГЭА]:[ММА] =
70:30 (1); 80:20 (2);
90:10 (3) мол.%

$\mu = 0,05$

1-сурет. ГЭА-ММА сополимер гидрогелдерінің иондық күшінің әсерінен ісіну кинетикасы

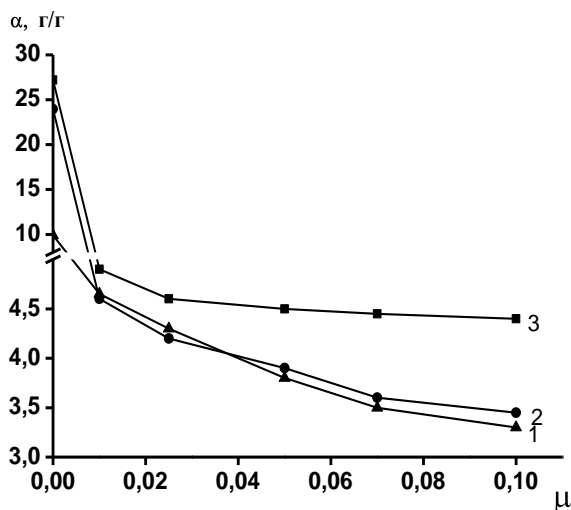
2, 3-суреттерде иондық күштердің әсерін бағалау үшін полимерлі гидрогельдердің ісінуіне күшті кіші молекулалы электролиттің әр түрлі концентрациясын ($C_{NaCl} = 0,01 - 0,1$ моль/л) зерттеу нәтижелері көрсетілген. Алынған нәтижелер бойынша ГЭА-ММА полимерлі гидрогельдердің құрылымында гидрофобты ММА мөлшері артқан сайын иондық күш тепе-тең ісіну дәрежесіне тигізетін әсері зор, яғни иондық күш $\mu = 0,02-0,1$ аралығында [ГЭА]:[ММА]= 90:10 мол. % гидрогелінің шектік ісінуі өзгермей 4,5 шамасында болса, сәйкесінше, ММА мөлшері 30, 20 мол. % гидрогельдерінің шектік ісіну дәрежесі төменгі молекулалық тұздың осы концентрация аралығында 4,0-ден 3,2-ге дейін төмендейді. Бұл кіші молекулалы тұздың әсерінен еріткіштің термодинамикалық сапасының кемуімен және гидрогельдің құрылымында ММА буындарының артуынан гидрофобты әрекеттесулер күшейіп, полимерлі гелдің коллапсқа ұшырауымен түсіндіріледі.





БМҚ [ГЭА]:[ММА]= 70:30 (а); 80:20 (б); 90:10 (в) мол. %
 $\mu = 0.01$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3); [ТА] = 0,1 масс.%

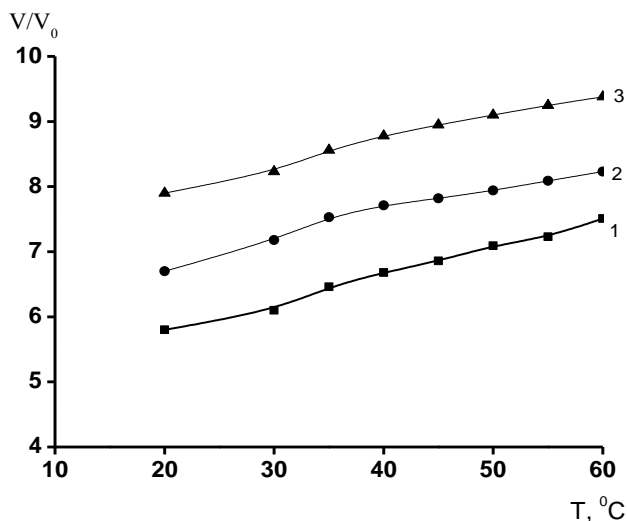
2-сурет. ГЭА-ММА гидрогелдерінің әртүрлі иондық күшінің әсерінен ісіну қабілетінің кинетикасы



БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 (1);
 80:20 (2); 90:10 (3) мол. %
 [ТА] = 0,1 масс.%

3-сурет. ГЭА-ММА гидрогелдерінің ісіну дәрежесінің әр түрлі иондық күшінен тәуелділігі

Әдебиеттерден /5/ ионогенсіз ГЭА-БА, ГЭА-МА гидрогельдерінің иондық күштердің әсерінен жиырылу құбылысы артатыны белгілі. Синтезделген ГЭА-ММА полимерлі гидрогельдердің температураға сезімтал екенін біле отырып, иондық күште жиырылған гидрогельдерге температураның әсері зерттелінген. 4-суретте көрсетілгендей контракция күйіндегі гидрогельдерге 20-60⁰С температура аралығында әсер еткенде ісінетіні анықталған. Бұл полимерлердің құрамындағы метилметакрилаттың аз мөлшерде болса да ионданатынын және гидрофобты әрекеттесулерге қарағанда жалпы қысымның иондық компоненті басым екенін көрсетеді.



БМК [ГЭА]:[ММА] = 70:30 (1);
80:20 (2);
90:10 (3) мол. %

$\mu = 0.05$

[ТА] = 0,1 масс. %

4-сурет. ГЭА-ММА гидрогелдерінің иондық күшінің әсерінен ісіну қабілетінің температурадан тәуелділігі

Қорыта келгенде, осы жұмыста ГЭА-ММА полимерлі гидрогельдердің ісіну дәрежесіне иондық күштің әсері зерттелген. Алынған нәтижелер бойынша ГЭА-ММА полимерлі гидрогельдерінің контракциясын тудыру үшін иондық күшті және бастапқы мономерлік қоспаның құрамын өзгерту арқылы қол жеткізуге болатыны дәлелденген.

Әдебиет

- 1 Тагер А.А., Сафронов А.П., Березюк Е.А., Галаев И.Ю. Гидрофобные взаимодействия и нижняя критическая температура водных растворов полимеров // Высокомолек. Соед. -1991.- Т. 33.А.№3. - С. 572-577.
- 2 Лозинский В.И., Калинина Е.В., Гринберг В.Я., Гринберг Н.В., Чупов В.В., Платэ Н.А. Термочувствительные криогели на основе сшитого поли(N,N-диэтилакриламида) //Высокомолекул. соед. А.-1997.39, 12.-С.1972-1978.
- 3 Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии.- 1995.-Т.64. №5.-С.505-524.
- 4 Нұрдәулет Еркінтай, Ә.Қ. Тоқтабаева, Г.А, Мун. 2-Гидроксиэтилакрилат пен метилметакрилат гидрогельдерінің синтезі және физика-химиялық қасиеттері // Вестник КазНУ. – 2008. - №4(52). – Б. 92-95.
- 5 Уркимбаева П.И., Пак А.Х., Мун Г.А., Нуркеева З.С. Синтез и характеристика новых термочувствительных сополимеров на основе 2-гидроксиэтилакрилата и метакрилата // Вестник КазНУ. Сер.хим., 2005. №1. – С.32-37.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ НА НАБУХАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ГЕЛЕЙ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

А.К. Тоқтабаева, Р.К. Рахметуллаева, Г.А. Мун

Исследовано влияние ионной силы на степень набухания полимерных гидрогелей ГЭА-ММА. Показано, что контракции гидрогелей ГЭА-ММА можно достигнуть варьированием ионной силы и составом исходной мономерной смеси.

INFLUENCE OF IONIC STRENGTH ON SWELLING OF 2-HYDROXYETHYLACRYLATE AND METHYLMETACRYLATE GELS

A.K. Toktabayeva, R.K. Rahmetullaeva, G.A. Mun

Influence of ionic strength on swelling degree of polymeric HEA-MMA hydrogels was investigated. It is shown that contraction of HEA-MMA hydrogels can be reached by variation of ionic strength and structure of initial monomeric mix.

УДК 541.64

2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТ ЖӘНЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ СОПОЛИМЕР ГЕЛЬДЕРІНІҢ ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ КОМПЛЕКС ТҮЗУІ

А.Қ. Тоқтабаева, М.А. Якияева, Г.А. Мун

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы,
a.toktabayeva@inbox.ru**

2-гидроксиэтилакрилат пен метилметакрилат сополимер гидрогельдерінің полиакрил қышқылымен интерполимерлі комплекс түзу заңдылықтары зерттелген. Комплекс сутектік байланыстар арқылы түзетіні және комплекске температураның, полиакрил қышқылының концентрациясы, молекулалық массасы әсер ететіні зерттелген.

Интерполимерлі комплекс (ИПК) түзілуіне алып келетін әр текті макромолекулалардың, әрекеттесуі соңғы он жылдық бойы интенсивті зерттеу объектісі болып табылады. Қазіргі уақытқа осы мәселеге арналған жариялымдар жеткілікті саны шықты: бұл осы жүйелердің бірқатар өндіріс процестері, жаңа медициналық препараттарды жасау үшін, сонымен бірге күрделі биохимиялық процестерді моделдеу үшін маңыздылығын куәландырады. ИПК түзілуіне алып келетін макромолекулалардың әрекеттесу шарттарының бірі олардың химиялық комплиментарлығы болып табылады /1/.

Ертеректе, авторлармен радикалды сополимеризация әдісімен 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) пен метилметакрилат (ММА) негізінде жаңа суда ісінетін термосезімтал сополимерлер алынған /2/. Алынған гидрогельдер температураға сезімталдығы және температураның өсуімен контракцияға ұшырайтыны анықталған. Осы жұмыста гидрогельдердің полиакрил қышқылымен (ПАҚ) комплекс түзу заңдылықтары зерттелген.

Тәжірибелік бөлім

ГЭА және ММА негізінде тігілген сополимерлерді заттық иницирлеу әдісімен радикалдық полимерлеу арқылы алған. Инициатор ретінде азо-бис-изо май қышқылын қолданған. Тігілген сополимерлер алуда тігуші агент ретінде МБАА қолданған /3/.

Полимерлі гидрогельдердің бірқалыпты ісіну дәрежесі келесі формуламен анықталады:

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

мұндағы m - гидрогельдің бірқалыпты ісінгеннен кейінгі массасы, m_0 - құрғақ гелдің массасы.

Комплекс түзу реакцияларын жүргізгенде бірқалыпты ісінген гидрогельдерді берілген жағдайда (таблетка) түрінде температурасы тұрақты 293 К ПАҚ ерітінділеріне салып қояды.

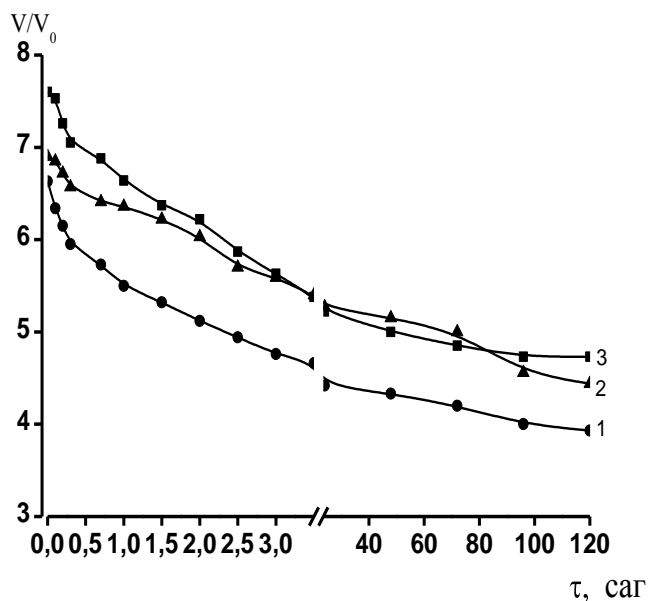
Комплекс түзу процесін олардың уақыт өткен сайын көлемінің өзгеруімен анықталған. Полимерлі гидрогельдердің салыстырмалы көлемін В-630 катетометр көмегімен өлшеп және v/v_0 қатынасымен бағалаған.

Мұндағы v_0 және v -синтез кезіндегі үлгілердің көлемі және берілген жағдайдағы бірқалыпты ісіну күйі.

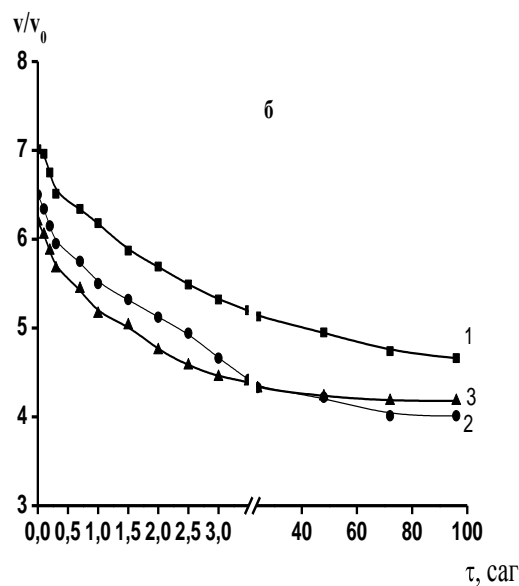
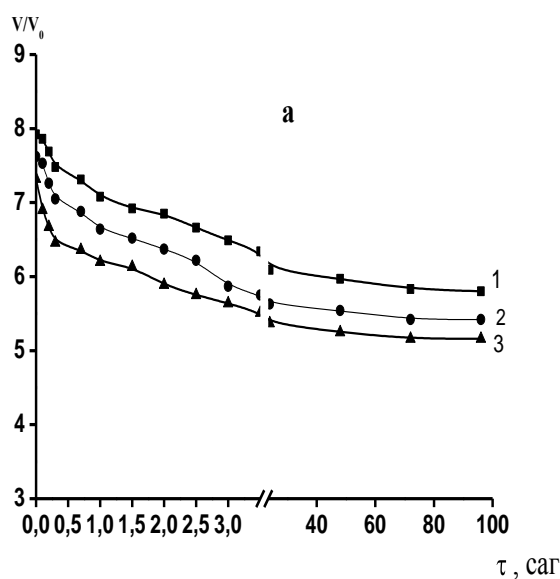
Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

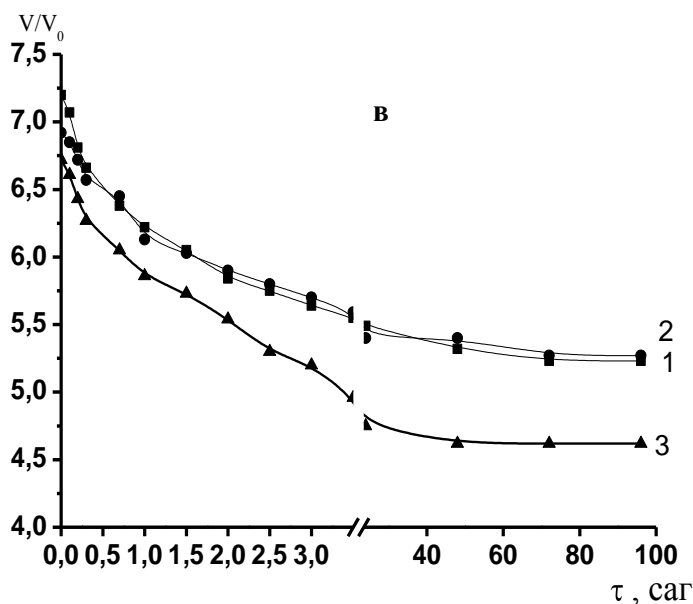
Сополимер ГЭА-ММА тігілген гидрогелдерінің ПАҚ-пен комплекс түзу кинетикасы зерттелді. Ол үшін бір қалыпты ісінген гидрогельдерді ПАҚ-тің сулы ерітінділеріне салып, олардың уақыт бойынша салыстырмалы көлемдерінің өзгеруін бақылаған.

ГЭА - ММА тігілген гидрогельдердің ПАҚ-пен комплекс түзуі кезінде, гидрогель үлгілерінің контракция құбылысы байқалған (1-сурет). Комплекс түзу ПАҚ-тің иондалмаған топтарының арасында түзілетін сутектік байланыстар және ГЭА – ММА гидрогельдерінің карбонилді оттегі атомы есебінен жүреді, яғни ИПК бастапқы торға қарағанда гидрофобты болады және гидрогельдердің сығылуына алып келеді. Мәселен, бастапқы мономерлік қоспасы (БМК) [ГЭА]:[ММА] = 70:30 мол.% гидрогелінің бастапқы қалыпты ісіну қабілеті 7 болса, ПАҚ-пен комплекс түзу барысында 5 тәулікте 4-ке жетеді.



Бастапқы мономерлік қоспаның мөлшеріне тәуелсіз [ГЭА]:[ММА] = 70:30; 80:20; 90:10 мол.%, қоршаған ортада ПАҚ концентрациясын 0,01 -ден 0,1 моль/л-ге дейін арттырғанда гидрогельдер одан да қатты сығылып, нәтижесінде ПАҚ-тың диссоциациялану дәрежесі кеміп, гидрогель торларына енген ПАҚ мөлшері артады (2-сурет). Мысалы, БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 мол.% гидрогелінің ісіну дәрежесі полиакрил қышқылының концентрациясы 0,01 моль/л-де 8-ден 6-ға дейін өзгерсе, 0,1 моль/л концентрациясында 5-ке дейін төмендейді.

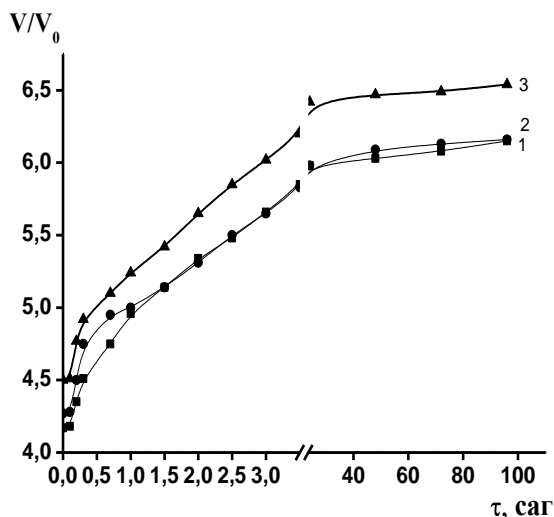




БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 (а); 80:20 (б); 90:10 (в) мол.%,
 $C_{\text{ПАК}} = 0,01$ (1); $0,05$ (2); $0,1$ (3) моль/л; $MM_{\text{ПАК}} = 250000$

2-сурет ГЭА-ММА гидрогелінің ПАК-тің әртүрлі концентрациясында ісіну қабілетінің кинетикасы

3-суретте көрсетілгендей, алынған ГЭА-ММА-ПАК интерполимерлік комплексті суға ауыстырғанда гидрогельдердің салыстырмалы көлемінің артуы байқалған. Бастапқы мономерлік қоспасы [ГЭА]:[ММА] 70:30 мол.% гидрогелінің ісіну қабілеті 5 тәулікте 4,5-тен 6-ға дейін артса, [ГЭА]:[ММА] 90:10 мол.% гидрогелінің ісіну қабілеті сол уақытта 6,5-ке жетеді, яғни құрамында ММА мөлшері аз гидрофильдірек гельдердің ісіну қабілеті жоғары. Бұл ПАК-тің гидрогель торында ортаның рН-ның артуы есебінен карбоксилді топтарының иондалуын білдіреді. Бұл жағдайда гидрогельдердің бастапқы салыстырмалы көлемі артады.



БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30 (1);
 80:20 (2); 90:10 (3) мол.%

$C_{\text{ПАК}} = 0,1$ моль/л

3-сурет. ГЭА-ММА-ПАК
 комплексінің суда ісіну
 қабілетінің кинетикасы

Комплекс түзуге қатысқан полимерлер арасында сутектік байланыстардың түзілуін дәлелдеу мақсатында интерполимерлік комплекстердің ИҚ-спектрлері түсірілген. ГЭА-ММА сополимері мен ПАК арасындағы поликомплекстерінің ИҚ-спектрлері 4-суретте көрсетілген. Суреттегі мәліметтерден ИҚ спектрлерінде бастапқы полимерлік компоненттерге қатысты сипаттамалы жолақтарды көруге болады. Сонымен қатар, ПАК молекуласына қатысты карбонильді топтарының (1700 cm^{-1}), валенттік тербеулеріне қатысты жолақтар үшін қысқа толқындық ауданға (1723 cm^{-1}) қарай ығысу байқалады, яғни бұл ГЭА мономерлік буындарының гидроксил топтары мен ПАК карбоксил $\text{C}=\text{O}$ тобы арасында сутектік байланыстың түзілуімен байланысты болса керек.

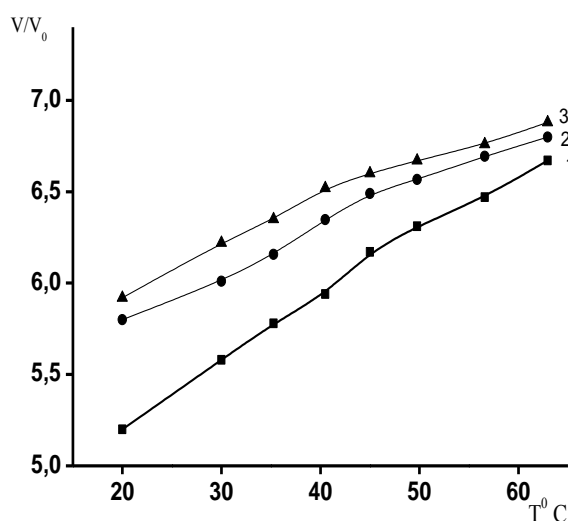


ПАҚ (1), ГГ ГЭА-ММА (2); ИПК ГЭА-ММА-ПАҚ (3)

4-сурет. ГЭА-ММА гидрогельдерінің ПАҚ-пен интерполимерлі комплексінің ИҚ-спектрлері

Алынған ГЭА-ММА полимерлі гидрогельдерге және ГЭА-ММА-ПАҚ комплексіне температураның әсерін зерттегенде полимерлі гидрогельдердің көлемдері кішірейсе /2/, комплекстердің температураның әсерінен ісінетіні анықталған (5-сурет).

Бұл температураның әсерінен молекулалардың қозғалу жылдамдығы артып, полиакрил қышқылының иондану есебінен ісіну дәрежесі артатынын дәлелдейді.



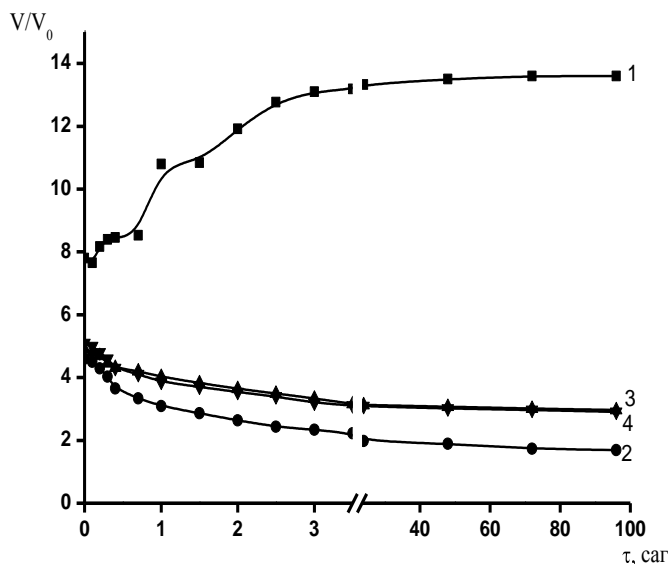
БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 70:30
(1); 80:20 (2); 90:10
(3) мол. %

5-сурет. ГЭА-ММА-ПАҚ комплекстерінің әртүрлі температурадағы ісіну қабілеті

Сутектік байланыстар және гидрофобты эффектілермен бір мәнді дәрежеде тұрақтанған жүйенің поликомплекс түзуге қабілеттілігі, әсер етуші компоненттердің молекулалық массасымен анықталады. /4, 5/ жұмыстарда ИПК түзудің критикалық жоғары және төмен молекулалық массалар болатыны, оның шегінен тыс молекулалық массада ИПК түзілмейтін, кооперативтік әсерлердің болмауынан, сондай-ақ сәйкесінше стериялық қиындықтардың болуынан екені көрсетілген.

Берілген жұмыста ПАҚ-тің молекулалық массасының СПЛ ГЭА-ММА гидрогельдерімен комплекс түзуге әсері анықталады. Молекулалық массалары 2000, 250000, 450000, 750000 полиакрилонитрил қышқылын пайдаланып, кооперативтік эффекттің қатысуымен ИПК-нің түзілуі байқалған. 6-суретте бірқалыпты ісінген ГЭА-ММА гидрогельдерінің молекулалық массасы 2000 тең сызықты полиакрилонитрил қышқылының әсерінен гидрогельдердің ісінетіні көрініп тұр. Бақыланған құбылысты полиэлектролитті гельдердің ісінуінің диффузиялық теориясымен түсіндіруге болады /6/. Бұл теория бойынша зарядталған тордың ісіну параметрлері негізінен гидрогель-ерітінді беткі қабатындағы екі қабатты электр қатпарының жағдайымен анықталады. Торлардың қосымша ісінуі бұрын /7/ жұмысында торлы полиакрилонитрил қышқылымен поливинил спиртінің комплекс түзуді зерттеу барысында анықталғандай, поликомплексінің қалыптасуы барысында гелдің сыртқы бетінде заряд

тығыздығының жоғарылауы нәтижесімен түсіндіріледі. Комплексің түзілуі, негізінен, гидрогельдің беткі қабатында жүзеге асады және осы кезде гидрогель-ерітінді шекарасында полимерлі торды созатын екі қабатты электр қатпары пайда болады, соның әсерінен полимерлі тор кеңейеді. Поликарбон қышқылының ММ ұзындығы өскен сайын, олардың ИПК әсерлесуге бейімділігін күшейтеді. СПЛ ГЭА-ММА гидрогелінің ПАҚ-тың ММ 450000 және 750000 әсері үлгілердің сығылуына онша әсер етпейді, ол ИПК-нің түзілуі стериялық факторлардан қиындайды, яғни молекулалық масса 450000 жоғары критикалық молекулалық массаға жатқызуға болады, одан жоғарғы молекулалық массалар комплекс түзуге әсер етпейді, ал төменгі критикалық молекулалық массаның мәні 2000 екені көрініп тұр.



ММ (ПАҚ) = 2000 (1); 250000 (2); 450000 (3); 750000 (4)

БМҚ [ГЭА]:[ММА] = 90:10
мол.%; $C_{\text{ПАК}} = 0,05$ моль/л

6-сурет. ГЭА-ММА гидрогелдердің ПАҚ-ның әртүрлі молекулалық массада ісінуі қабілетінің кинетикасы

Сонымен, ГЭА-ММА тігілген сополимерлерінің полиакрил қышқылымен интерполимерлі комплекс сутектік байланыстар арқылы түзетіні және комплекске температураның, полиакрил қышқылының концентрациясы, молекулалық массасы әсер ететіні зерттелген.

Әдебиет

1. Bekturov E.A., Vimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. - 1981. - V. 41. - P. 99-147.
2. Нұрдәулет Еркінтай, Ә.Қ. Токтабаева, Г.А. Мун. 2-Гидроксиэтилакрилат пен метилметакрилат гидрогельдерінің синтезі және физика-химиялық қасиеттері // Вестник КазНУ. – 2008. - №4(52). – Б.92-95.
3. Okano, T.; Kikuchi, A.; Sakurai, Y.; Takei, Y.; Ogata, N. Polymeric drug delivery systems for treatment of cardiovascular calcification, arrhythmias and restenosis // Controlled Release. - V.36. -1995. -P. 125
4. С.Н. Шмаков, Г.Т. Ахметкалиева, Г.А.Мун, Р.А.Абдыкалыкова Интерполимерные комплексы поли-2-гидроксиэтилакрилата с полиакриловой кислотой // Вестник КазГУ, серия хим. -2003, №2(30). – С. 145-148.
5. Хуторянский В.В. Интерполимерные комплексы полимеров простых виниловых эфиров и композиционные материалы на их основе. Автореф. дис. канд. хим. наук. -Алматы.-2000.-26 с.
6. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я., Применение диффузионного подхода для описания набухания полиэлектролитных гидрогелей // ВМС А-Б1995- Т.37, № 1, С. 147-153.
7. Будтова Т.В., Сулейменов И.Э., Френкель С.Я., О набухании полиэлектролитных гидрогелей в растворах линейных гидрогелей // ВМС А. -1993.- Т.35, № 11, С. 93-96.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕЛЕЙ СОПОЛИМЕРОВ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А.К. Токтабаева, М.А. Якияева, Г.А. Мун

Исследованы закономерности образования интерполимерных комплексов гидрогелей на основе сополимеров 2-гидроксиэтилакрилата и метилметакрилата с полиакриловой кислотой и влияние температуры, концентрации, молекулярной массы. Установлено, что комплекс образуется за счет водородных связей.

COMPLEX FORMATION OF 2-HYDROXYETHYLACRYLATE AND METHYLMETHACRYLATE COPOLYMER GELS WITH WATER SOLUTIONS OF POLYACRYLIC ACID

A.K. Toktabayeva, M.A. Yakiyayeva, G.A. Mun

Formation of interpolymer complexes of hydrogels on basis of 2-hydroxyacrylate and methylmethacrylate copolymers with polyacrylic acid and influence of temperature, concentration, molecular weight are investigated. It is established that the complex is formed due to formation of hydrogen bonds.

УДК 541.64

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АКРИЛОВЫХ ПОЛИКИСЛОТ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СТИМУЛЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

А.К. Токтабаева, Е.М. Шайхутдинов, Ф.Р. Султанов, М.А. Якияева, Г.А. Мун

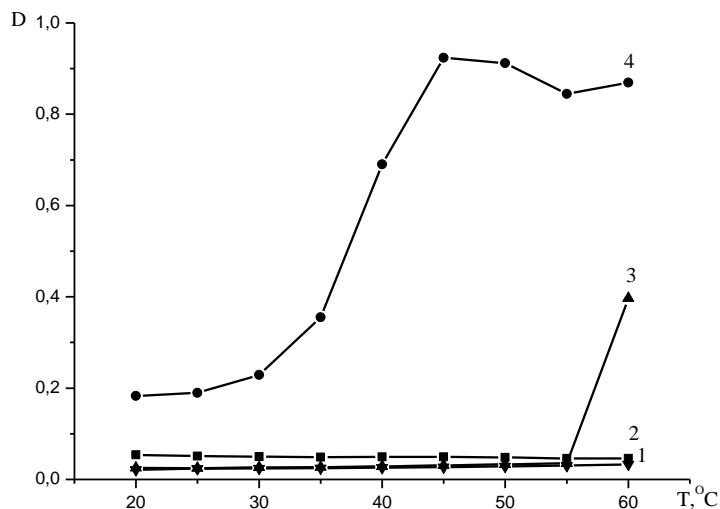
**Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Алматы, Казахстан, e-mail: asel.toktabaeva@kaznu.kz**

В работе показана возможность регулирования термочувствительных свойств полиакриловой и полиметакриловой кислот путем их комплексобразования с ионами меди и никеля.

Все водорастворимые полимеры, заряженные и неионные, вследствие дифильности макромолекул в той или иной степени проявляют чувствительность к воздействию температуры окружающей среды за счет сдвига гидрофильно – гидрофобного баланса макроцепи. При повышении температуры происходит разрушение водородных связей между функциональными группами полимера и молекулами воды, при этом также усиливаются внутри- и межмолекулярные гидрофобные взаимодействия, в результате чего вода становится плохим растворителем в термодинамическом отношении, что можно трактовать в терминах разрушения гидратных оболочек функциональных групп. При этом для водных растворов линейных макромолекул, характеризующихся наличием нижней критической температуры растворения (НКТР), при достижении температуры фазового перехода наблюдается разделение на две фазы – обогащенную и обедненную полимером /1, 2/.

В настоящей работе нами была исследована комплексообразующая способность линейных поликислот – полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) по отношению к ионам переходных металлов (медь и никель) с точки зрения возможности регулирования их термочувствительных свойств. Можно ожидать, что образование водонерастворимых соединений с ионами металлов будет способствовать разрушению гидратных оболочек. Исходя из этого можно предположить, что образование комплекса обеспечит повышение (или возникновение) термочувствительности исследуемых полимеров.

Термочувствительность исследовалась методом турбидиметрии путем измерения оптической плотности раствора при варьировании температуры, как и в предыдущих разделах. При этом для полимеров обладающих выраженной термочувствительностью с повышением температуры и при достижении ее определенного значения, соответствующего температуре фазового расслоения, должно наблюдаться повышение мутности (оптической плотности).

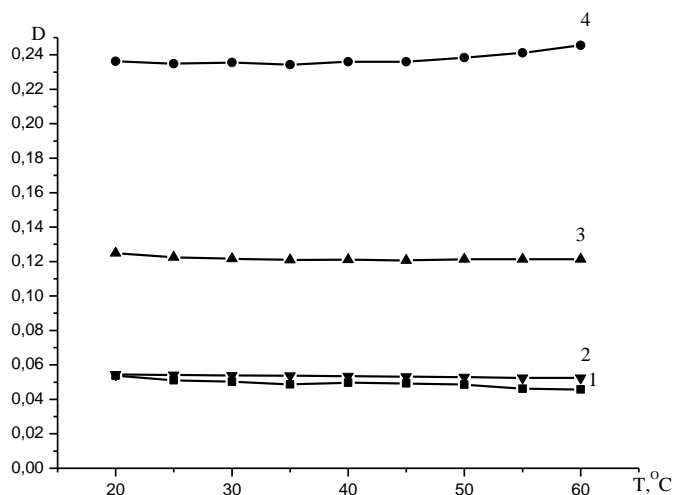


[ПАК] = 0.1M, pH=3.8, $M_w=2,5 \cdot 10^4$
 [COOH]:[Cu²⁺] = 1:0 (1); 4:1 (2); 2:1 (3); 1:1 (4)

Рисунок 1 – Влияние температуры на мутность водных растворов комплексов ПАК с Cu²⁺

Из данных, представленных на рисунке 1, видно, что для комплекса ПАК с ионами меди при соотношении [COOH]:[Cu²⁺] = 1:1 и 2:1 с повышением температуры наблюдается заметное повышение мутности раствора, что указывает на фазовое расслоение в системе, что свидетельствует о проявлении термочувствительности. Сам гомополимер ПАК и его комплексы с медью других составов, термочувствительных свойств не проявляют.

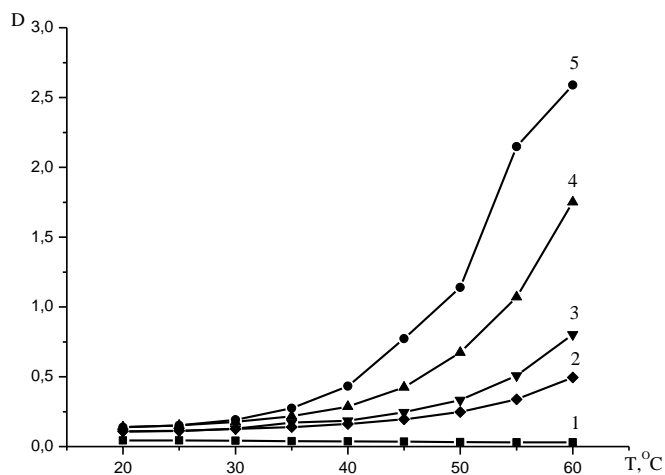
В то же время комплексы, образованные ПАК с ионами никеля (Ni²⁺) не проявляют термочувствительных свойств, хотя как видно из данных рисунка 2, при соотношении [COOH]:[Ni²⁺] = 1:1 и 2:1, образуются устойчивые комплексы, о которых можно судить по наличию мутности водных растворов.



[ПАК] = 0.1M, pH=3.8, $M_w=2,5 \cdot 10^4$
 [COOH]:[Ni²⁺] = 1:0 (1); 4:1 (2); 2:1 (3); 1:1 (4)

Рисунок 2 – Влияние температуры на мутность водных растворов комплексов ПАК с Ni²⁺

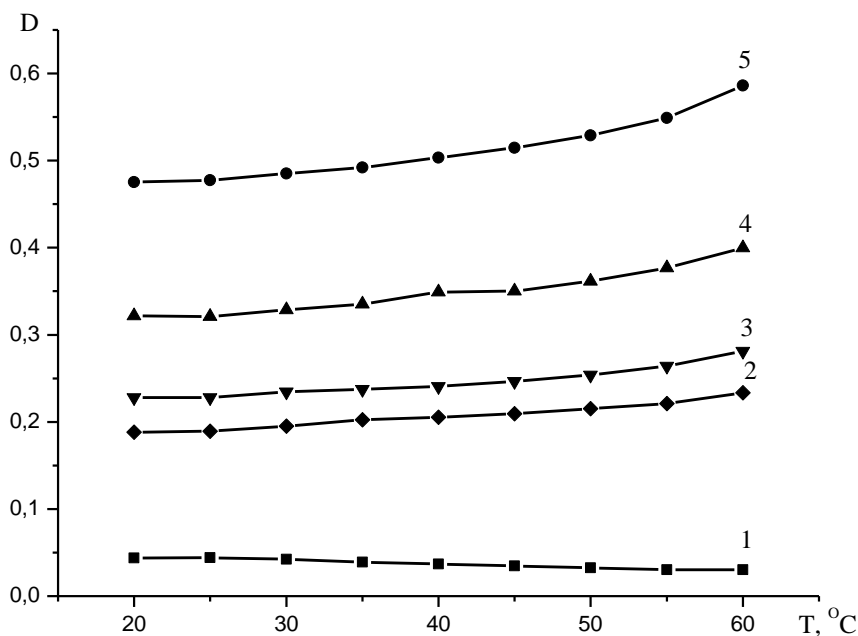
Также были проведены турбидиметрические исследования комплексообразования с ионами переходных металлов ПМАК, макроцепь которого содержит в каждом элементарном звене гидрофобную метильную группу.



[ПМАК] = 0.1M, pH=3.8, $M_w=1 \cdot 10^6$
 [COOH]:[Cu²⁺] = 1:0 (1); 4:1 (2); 2:1 (3); 1:1 (4); 0.5:1 (5)

Рисунок 3 – Влияние температуры на мутность водных растворов комплексов ПМАК с Cu²⁺

Из рисунка 3 видно, что гомополимер ПМАК термочувствительные свойства не проявляет. Однако для водных растворов комплексов ПМАК с ионами меди определенного состава с увеличением температуры наблюдается существенное повышение мутности системы, которое однозначно указывает на проявление его термочувствительности. При этом установлено, что при соотношении в составе поликомплекса [COOH]:[Cu²⁺] = 1:1 и 0.5:1 имеет место, наиболее выраженное проявление термочувствительных свойств данных комплексов.



[COOH]:[Ni²⁺] = 1:0 (1); 4:1 (2); 2:1 (3); 1:1 (4); 0.5:1 (5)

Рисунок 3 – Влияние температуры на комплексы ПМАК с ионами Ni²⁺

Как видно из данных, представленных на рисунке 4 комплексы ПМАК с ионами никеля (Ni^{2+}) проявляют лишь незначительную термочувствительность даже в условиях избытка ионов никеля в растворе полимера. Следовательно ионы меди более эффективно усиливают термочувствительные свойства ПАК и ПМАК, что, видимо, обусловлено более высоким их сродством к данным полимерам.

Литература

1. Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине //Успехи химии. - 1995. - Т.64, №5. - С. 505-524.
2. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М., Хуторянский В.В. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в нанозлектронике (монография) / Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. Алматы – Москва-Торонто – Реддинг: Изд-во LEM, 2009, 256 с.

АКРИЛ ПОЛИҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ АУЫСПАЛЫ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫМЕН КОМПЛЕКСТУЗУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СТИМУЛСЕЗІМТАЛ ҚАСИЕТТЕРІ

А.Қ. Тоқтабаева, Е.М. Шайхутдинов, Ф.Р. Султанов, М.А. Якияева, Г.А. Мун

Жұмыста полиакрил және полиметакрил қышқылдарының олардың мыс және никель иондарымен комплекстүзу жолымен термосезімтал қасиеттерін реттеу мүмкіншіліктері көрсетілген

COMPLEXATION ACRYLIC POLYACIDS WITH TRANSITION METAL IONS AND THEIR PROPERTIES STIMULCHUVSTVITELNYE

A.K. Toktabaeva, E.M. Shaihutdinov, V.R. Sultanov, M.A. Yakiyayeva, G.A. Mun

The paper shows the possibility of regulating the temperature-sensitive properties of polyacrylic and polymethacrylic acids by their complexation with ions of copper and nickel.

УДК 541.18

ХАЛЫҚТЫҚ ӘДІСПЕН АЛЫНҒАН ҚАРА САБЫННЫҢ КОЛЛОИДТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Ж. Тоқтарбай, Ж.Б. Оспанова, Қ.Б. Мұсабеков

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Халықтық әдіспен алынған қара сабынның беттік керілуі, эмульсия, көбік түзгіш және жуғыш қабілеті зерттеліп, оны қатты беттерді майлы заттардан тазартуға арналған жуғыш құрал ретінде пайдалануға болатындығы анықталды.

Қазіргі таңда қолданылып жатқан жұғыш заттардың түрі өте көп, олардың әр түрлі бактерицидтік, жұғыш және басқа қасиеттеріне сай, әр түрлі мақсаттарда пайдалануда, дегенмен бұлар адамның қажеттілігін толық қанағаттандырды деп айтуға келмейді. Себебі кейбір ситетикалық жұғыш заттардың адамдардың ағызасына кері әсер береді. Сондықтан, осы таңда емдік қасиеті бар, адам ағызасына кері әсер жасамайтын, өзіндік құны төмен жұғыш заттар алу өндірістегі негізгі мәселенің бірі болып отыр. Халықтық әдіспен алынған сабындардың қасиеттері осыған дейін зерттелмеген және оның қолдану аумағы тар болып келген.

Бұл жұмыстың мақсаты - ата-бабамыздың дәстүрін жалғастырып халықтық әдіспен дақылдар мен өсімдіктердің қалған қалдығын халық тұрмысына пайдалы емдік қасиеті бар сабындардың коллоидтық-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Тәжірибелік бөлім

Жұмыста сабындарды алу үшін алабота, қалақай және күнбағыс сияқты өсімдіктердің күлдері және қойдың қалдық майлары қолданып, халықтық әдіспен қара сабын алынды. Алынған сабынның беттік керілуі, көбіктүзгіштігі, эмульсиялағыш қабілеттілігі, жуғыш қабілеті зерттелді. Осымен бірге

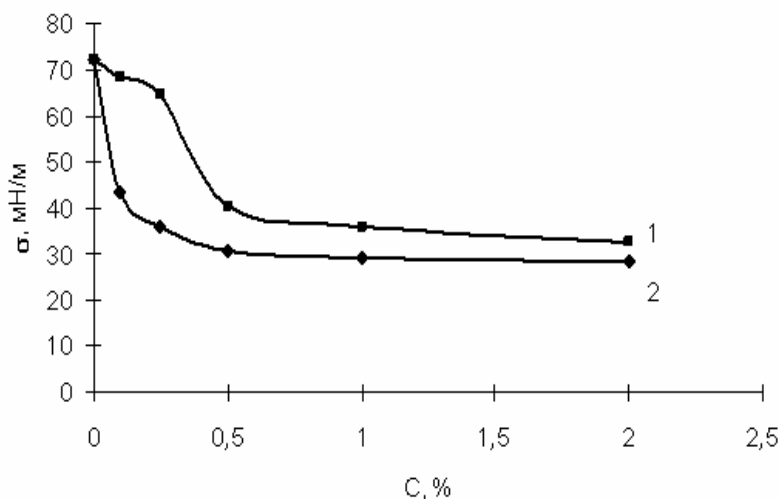
сабынның барлық коллоидтық-химиялық қасиеттеріне иондық күштің әсері (0,1% NaCl қосылғанда) де зерттелді.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Әр түрлі әдебиеттерде сабындардың қолданылу аймағы кең болғандықтан, олардың беттік активтілігі, фазааралық шекарадағы адсорбциялануы туралы мәліметтер көп келтірілген [1-4]. Бірақ, халық әдісімен алынған сабындардың осындай сипаттамалар туралы мәліметтер жоқ. Сондықтан қойдың майы негізінде алынған сабынның беттік активтілігін зерттеуі қызығушылық тудырды.

Сонымен қатар, иондық күшінің әсерін зерттеу үшін алынған сабын ерітінділеріне 0,1% NaCl қосылды. 1-суретте қойдың майы негізінде алынған сабынның беттік керілудің изотермалары көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай сабынның концентрациясының өсуімен беттік керілу шамасы төмендейді. Изотермадан сабынның мицелла түзілудің критикалық концентрациясы МТКК анықталды – сулы ерітіндінің – 0,5% және NaCl қосылған ерітіндіде – 0,4%. Халықтық әдіспен алынған қара сабынның беттік керілуі МТКК аумағында төмен болғандығы анықталды. Оның мәні – 30-40 мН/м арасында. Ребиндер бойынша сабынның беттік активтілігі $\Delta G=37$ мН·м²/кг, ал 0,1% NaCl қосылған ерітіндіде $\Delta G=288$ мН·м²/кг. Сабынның беттік активтілігі иондық күшінің әсерінен жоғарылайды. Бұл электролиттердің аз мөлшерінде беттік активтілігі артуы газ-сұйықтық шекарасында тұрақты, қалың адсорбциялық-сольваттық қабаттың түзілуімен түсіндіріледі [5]. Бұл эффект иондық БАЗ-дарда бірдей зарядталған БАЗ молекуласындағы топтардың электростатикалық тебіліс электролит иондары экранирлеу нәтижесінде болатындығы [6] көрсетілген.

Ерітінділердің беттік керілуі төмендеген сайын оның көбік түзу қасиеті, эмульсиялау қасиеті, жұғу және жуу процестер артады. Осы процестерге беттік керілуі төмендегенде аз жұмыс жұмсалып, беттік бос энергия қоры азаяды.



Сабын ерітінділері (1) және 0,1 % NaCl қосылған (2) сабын ерітінділері

1-сурет. Сабын ерітінділерінің беттік керілуінің изотермалары

БАЗ-дың концентрациясы артқан сайын ерітінділердің көбік түзу қасиеті де жоғарылап, концентрацияның ең жоғарғы мәнінде максималды түрге жетіп, бұдан соң тұрақтанады. Концентрация артуына қарай көбік түзу қасиетінің жоғарылауы мицеллалар түзілуіне байланысты, ол концентрацияның жоғарғы шегінде (МТКК - мицелла түзілудің критикалық концентрациясы) көбік көлемі де ең жоғарғы шегіне жетеді. МТКК аймағында механикалық жағынан берік адсорбциялық қабаттың қалыптасуы аяқталады. Концентрация бұдан ары жоғарылақанда (МТКК- дан жоғары) ерітіндіде молекулалардың диффузиялану жылдамдығы төмендеп, осыған сәйкес БАЗ-дың көбік түзу қасиеті де әлсірейді [3].

Сабын ерітінділерінің (0,1; 0,25; 0,5; 1; 2%) көбік түзгіш қасиеттері зерттелді. Нәтижелері 2-суретте көрсетілген. 0,1% сабын ерітіндінің көбігі бар болғаны 30 секунд сақталды. Суреттерден көретініміздей БАЗ концентрациясының артуымен көбік тұрақтылығы арта түсетіндігі байқалады.

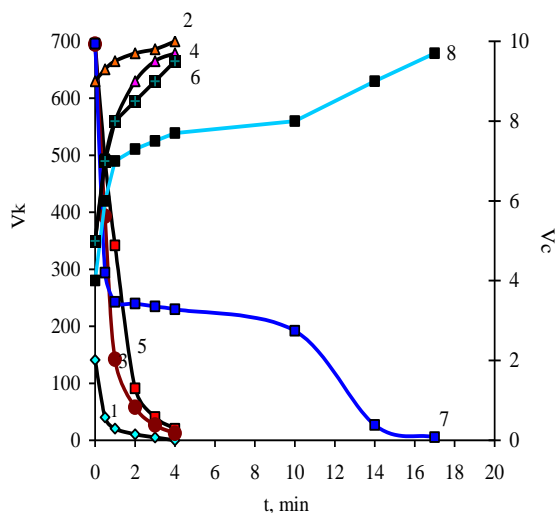
Жұғыш заттар ерітінділерінің көбік түзу қасиетін жақсарту үшін оларға түрлі заттар қосады: электролиттер, тұздар, полимерлер және т.б.

0,1; 0,25; 0,5% сабын ерітінділеріне 0,1% NaCl қосылғанда көбіктену байқалмайды. Мұнда БАЗ тұзданып, көбік түзілуге мүмкіншілік бермейді. Ал 1 және 2% сабын ерітінділеріне 0,1% NaCl қосылғанда көбік тұрақтылығы 6 және 10 есе артады (3-сурет). Бұл концентрациялар МТКК аймағында жатады, мұнда ерітінді-газ шегарада берік адсорбциялық қабат түзіледі және иондар да адсорбцияланып, қос электрлік қабат түзеді. Нәтижесінде көбік қабыршақтары берікті және тұрақты болады.

Эмульгаторларға конденсацияланған фазалар (сұйық/сұйық) шекарасында беттік активті, табиғаты бойынша әр түрлі БАЗ-дар жатады. Олар фазалар арасындағы беттік керілісті едәуір төмендететіндіктен сұйықтарды эмульсияға айналдыру процесінде жаңа шекара беттерінің пайда болуына жағдай жасайды.

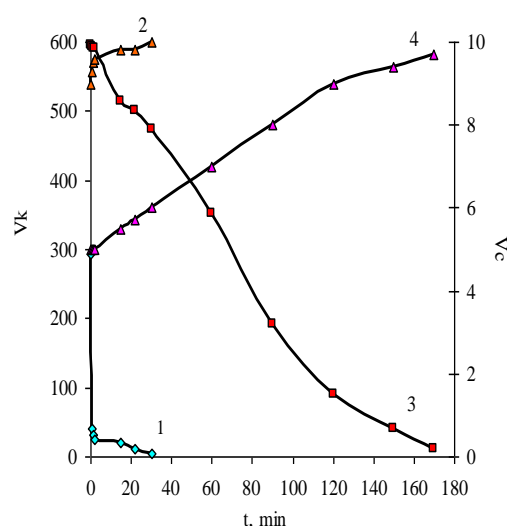
Майлы кір бөлшектерінен тазарту кезінде бөлшектер тазартылатын беттен бөлініп, ертіндіге өтеді. Егер сұйық органикалық фаза (майлы кір бөлшектері) тазтылатын бетке жұқса, жұғыш ертінді әрекетінің әсерінен кір бөлшектері глобула түзіп, тазартылатын беттен оңай бөлініп ертіндіге өтеді. Сонымен қатар, кір бөлшектерінің бөлінуін механикалық әсер күшейтеді. Одан кейін май кір бөлшектері солиubilзацияланады, эмульгирленеді және т.б. [7]. Сондықтан, май-су эмульсиялардың тұрақтылығына алынған сабындардың ертінділерінің әсері қызығушылық туғызды.

Алынған нәтижелер бойынша сабын ертінділерінің концентрация артқан сайын эмульсиялардың тұрақтылығы артады. Ертіндінің концентрациясы 0,5% болған кезде эмульсияның тұрақтылығы 220 мин. болады. Жаңа табиғи сабын жақсы эмульгатор деп табылды. Ал 0,1; 0,25; 0,5%; 1%; 2% сабын ертінділеріне 0,1% NaCl қосылғанда сабынның эмульсиялағыш қабілеттілігі азаяды (4-сурет). Мұнда БАЗ тұзданып, эмульсия түзілуге мүмкіншілік бермейді.



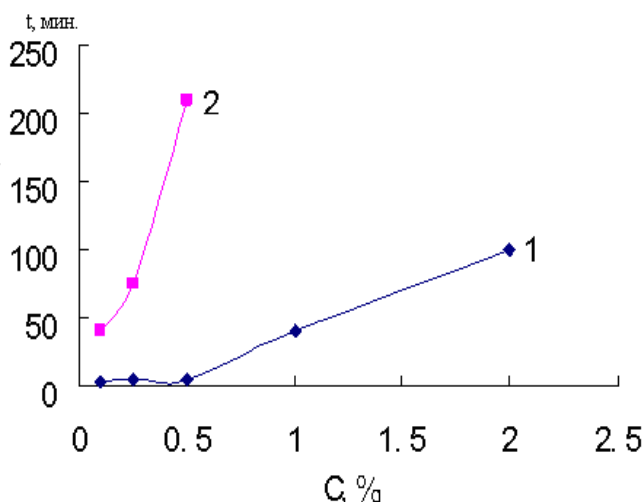
0,25% (1;2); 0,5% (3;4); 1% (5;6); 2% (7,8)
1, 3, 5, 7 – көбік синерезисі; 2, 4, 6, 8 – ағып кеткен сұйықтың көлемі

2-сурет. Сабын ерітіндісінен алынған көбік синерезисінің кинетикасы



1% (1;2); 2% (3,4)
1, 3 – көбік синерезисі; 2, 4 – ағып кеткен сұйықтың көлемі

3-сурет. 0,1% NaCl қосылған сабын ерітіндісінен алынған көбік синерезисінің кинетикасы



0,1% NaCl ертіндісі қосылған сабын ертіндісі (1)
көспасыз сабын ертіндісі (2)

4-сурет. Эмульсиялардың өмір сүру уакты

Халық әдісімен алынған сабынның жуғыш қабілетін зерттеу қызығушылық туғызды. [8] көрсетілген әдіс бойынша қойдың майы жағылған әйнек пластиналар сабын ертінділерімен жуылды. Зерттеуді ертінді бетінде май тамшылары пайда болысымен тоқтатылды. Пластиналарды ауаға қалдыры суы кепкеннен кейін пластиналарда қалған майдың массасын өлшеу арқылы жуғыш ертіндінің жуу қабілеті тексерілді. Жуылған майдың массасы жуғыш ертіндінің эффективтілігінің көрсеткіші болып табылады. Сабын ертінділерінің жуғыш қабілеті 1-кестеде көрсетілген. 0,1% NaCl қосылғанда жуу жақсарады.

1-кесте

Сабын ертінділерінің жуғыш қабілеті

Ертінді концентрациясы, %	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0
NaCl, %						0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Жуылған май массасы, мг	0,016	0,025	0,112	0,23	0,443	0,028	0,061	0,217	0,470	0,693

Жуу процесі жуғыш ертіндімен жуылатын бет арасында жүретін күрделі процес. Жуғыш композицияларға көптеген талаптар қойылады, олардың эмульгирлеуші, көбік түзуші және жұғу қабілеттері жоғары болу керек. Тағы бір маңызды талап жуғыш зат адам денсаулығына қауіпсіз болу керек. Халық әдісімен алынған сабында бұл қасиеттердің бәрі бар. Сонымен, бұл сабынды қатты беттерді майлы заттардан тазартуға арналған жуғыш құрал ретінде пайдалануға болатындығы анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Айдарова С.Б., Мұсабеков Қ.Б., Оспанова Ж.Б. Көбіктерді алу жолдары және олардың қасиеттері. Алматы Қазақ университеті, 2004. Б.5-10
- 2 Maine, Sandy. The Soap Book: Simple Heral Recipes. Interweave Press, 1995.
- 3 Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия, 1983. – 263 с.
- 4 Susan Miller Cavitch. The Natural Soap Book: Making Herbal and Vegetable-Based Soaps - Publisher: Storey Publishing, LLC, 1995. P. 2-5
- 5 Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979 - 376 с.
- 6 Чистяков Б. Е., Чернин В.Н. Образование и основные свойства пен. Образование барботажных пен // Коллоидн. журн. – 1988. - Т. 50, №1. - С. 187-192.

7 Тәжібаева С.М. Беттік-активті заттардың алынуы және қолданылуы. Оқу құралы. Алматы, «Қазақ университеті», 2009. 129 б.

8 Плетнев М.Ю. Косметико - гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЫЛА, ПОЛУЧЕННОГО НАРОДНЫМ СПОСОБОМ

Ж. Токтарбай, Ж.Б. Оспанова, К.Б. Мусабеков

Исследовано поверхностное натяжение, эмульгирующее действие, пенообразующая способность и моющее действие мыла, полученного народным способом. Показано, что его растворы можно использовать в качестве моющего средства для очистки твердых поверхностей от жирных загрязнений.

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF THE BLACK SOAP MADE BY THE NATIONAL WAY

Zh. Toktarbay, Zh.B. Ospanova, K.B. Musabekov

The surface tension, emulsion, the foaming ability, and washing action of the black soap made by national way is investigated. It is shown that it can be used as a washing-up liquid for clearing of firm surfaces from fat pollution.

УДК: 547.972

ҚАРА (*CARUM BLACK*) ЖӘНЕ ЗЕРАВШАН (*BUNIMUM SERAVSCHANICUM*) ТМИНДЕРІНДЕГІ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚЫШҚЫЛДАР

М. Токтарбек, Г.Ш. Бурашева, Б.Қ. Есқалиева, Ж.Ә. Әбілов, А.А. Тұрғынбаева

**Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
E-mail: meruertqozha-t@mail.ru**

Алғаш рет Қара тмин (Carum black) және Зеравшан тмині (Bunium seravschanicum) өсімдіктерінің сапалық және сандық құрамы зерттеліп, ГЖХ әдісімен шикізаттарда 10 май қышқылының бары анықталды, соның ішінде олеин және линол қышқылының мөлшері көп екені дәлелденді. Амин қышқылдарға сараптау жүргізгенде глютамат, аспаратат, аргинин, пролин және аланиннің мөлшері көп екені және ҚХ көмегімен фенол қышқылдар құрамы белгілі болды.

Қазақстан флорасында 6000–ға жуық өсімдік түрі бар, солардың аз мөлшері ғана халықтың пайдасына жұмсалады. Сондықтан қазақстанда тамақ өнеркәсібінде жаңа консервант (антиоксидант), фармацевтикада жаңа биологиялық белсенді кешен, халық шаруашылығында көкөністің өсуін реттеу және өнімділігін арттыру үшін отандық жоғары эффективті биологиялық белсенді кешендер тудыру қазіргі таңда өзекті мәселелердің бірі.

Май қышқылдары – карбон қышқылдары, жануарлар мен өсімдік ағзасында бос күйінде кездеседі және липидтердің құрамына кіргенде энергетикалық және пластикалық қасиет атқарады. Май қышқылдары фосфолипидтердің құрамында биологиялық мембраналардың қалпына келуіне көмектеседі. Қанықпаған май қышқылдары адам және жануар ағзасында биологиялық белсенді заттардың биосинтезіне қатысады. Сонымен қатар май қышқылдары қан плазмасы жарақаттанғанда қосымша диагностикалық тест болып табылады /1/.

Май қышқылдары тізбектегі көміртегі атомына жалғасқан сутегілерге байланысты қаныққан және қанықпаған болып бөлінеді. Тізбектегі көміртек атомының санына байланысты төменгі (C_1-C_3), ортанғы (C_4-C_8) және жоғары (C_9-C_{29}) болып келеді. Төменгі май қышқылдары - ұшқыш, өткір иісті; ортанғы май қышқылдары - жағымсыз иісі бар; жоғарғы май қышқылдары - қатты кристалды зат. Май қышқылдары спиртте және эфирде жақсы ериді, май қышқылы адам және жануар ағзасында кездеседі, молекуласындағы көміртек атомы жұп болып келеді /2/.

Амин қышқылдар - дегеніміз әр түрлі ақуыздардың молекулаларын түзететін мономерлі заттар, сондықтан олар өте маңызды. Табиғатта 80-нен астам амин қышқылдары белгілі болып отыр. Бұлардың ішінде 20-сы ақуыз құрамында кездеседі /1/.

Жұмыстың мақсаты: Қара (*Carum black*) және Зеравшан (*Bunium seravschanicum*) тминдеріндегі органикалық қышқылдардың құрамын анықтау.

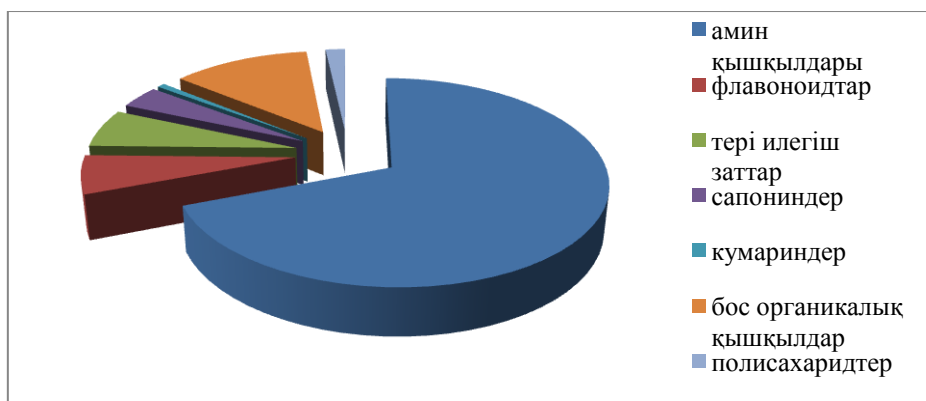
Зерттеу нысандары: 2010 жылы Оңтүстік Қазақстанда қолдан өсірілген Қара тмин (*Carum black*) және Тәжікстаннан жиналған Зеравшан тмин (*Bunium seravschanicum*) өсімдіктерінің жемістері.

Қара тмин (*Carum black*) - тік әрі көп бұтақталған, биіктігі 30-60 см болатын сабақтары бар біржылдық өсімдік. Бұл өсімдіктің жас дәндері пайдалы. Бақтарда өсірілетіндіктен оны табиғаттан табу оңайға соқпайды, сондай-ақ жабайы түрлері де өте сирек кездеседі. Зеравшан тмин (*Bunium seravschanicum*) - биіктігі 15-35 см, жемісі қоңыр түсті, бір жылдық өсімдік. Ыстыққа төзімді және далалардың белдігінде; шоңғалдардың арасында тасты баурайлар, көлеңкелі дымқыл шатқалдарында, жартастардың сызаттарында, 1200-2000 метрлердің биіктігінде кездеседі /3,4,6,8/.

Эксперименттік бөлім

Қара және Зеравшан тминдерінің химиялық құрамын зерттеу үшін сапалық және сандық сараптаулар жүргізілді (биологиялық белсенді заттардың құрамы 1-суретте көрсетілген). Органикалық қышқылдар мөлшері – 2,26% (*Carum black*) ; 2,37% (*Bunium seravschanicum*) екені дәлелденді. Бұл жұмыстардың нәтижесі екі өсімдікте органикалық қышқылдарға (амин-, фенол- және май қышқылдар) бай екенін көрсетеді, оларды сараптау үшін қағазды, ГЖХ хроматографиялары пайдаланылды.

Хроматография шарттары: амин қышқылдар: газ-гелий тасымалдағышы, жалын-ионизационды детектор температурасы 300 °С, буландырғыш температурасы – 250 °С, WAW хромосорб «Карбо Эрба» газды хроматографиясы. Май қышқылдары: газ – тасымалдағыш – гелий; жылу-ионизационды детектор; газ тасымалдағыштың жылдамдығы 30 мил/мин; детектор температурасы 188°C; пеш температурасы 230°C; 545 адсорбент целит WAW хромосорбінде. «CARLO-ERBA-420» газды хроматографы /9,10/.



1-сурет. Қара және Зеравшан тминдерінің сапалық құрамы

Шикізаттың амин қышқылдық құрамын сараптау.

24 сағат аралығында кептірілген және ұнтақталған шикізатты HCl гидролиздейді. Алынған гидролизатты құрғағанға дейін 40°C температурада ротор вакуум-тасымалдағышта буландырады. Алынған тұнбаны сульфосалицил қышқылында ерітіп, содан соң 2,5 мың айн/мин жылдамдықпен центрифугадан өткізеді. Сосын амин қышқылдарын Дауск-50 ион алмасу колонкасы арқылы элюирлейді. Алынған элюатқа жаңа дайындалған HCl қаныққан 2,2- диметоксипропан және пропанол қосады. Қоспаны 110°C температурада 20 минут аралығында қыздырады. Жұмыстың келесі сатысы колбаға жаңа дайындалған ацилирлеуші реактивті (1 көлем сірке ангидридi, триэтиламиннің 2 көлемi, ацетонның 5 көлемi) құйылады, үлгіні құрғағанша буландырады, қаныққан NaCl ерітіндісін және этилацетатты қосады. Этилацетат қабатын “ карбо-эрба” газды хроматографта сараптайды /5,11,12/.

Шикізаттың май қышқылдық сараптау.

Жер үсті өсімдігінің кептірілген әрі ұнтақталған шикізатын хлороформ-метанол 2:1 қоспасымен 5 минут экстракциялайды, содан соң фильтр қағазымен фильтрлеп, экстракті құрғағанға дейін концентрлейді. Сосын алынған экстрактқа 10 мл метанол және 2-3 тамшы хлорлы ацетилді қосып, әрі қарай арнайы жүйеде 60-70°C температурада 30 минут метилдеу жүргізеді. Метанолды ерітіндіні ротационды буландырғыш көмегімен жояды, ал үлгіні 5 мл гександа экстракциялап, 1 сағат көлемінде “CFRWO-ERBA 420” газды хроматографта сараптайды. Сараптау нәтижесінде май қышқылының метил эфирі хроматограммалары алынды /7,13/.

Шынайы салыстырмалы үлгімен колонкадан шығу уақыты бойынша 10 май қышқылдарын идентификацияланған.

Шикізаттағы фенол қышқылдар құрамын сараптау.

Шикізат пен еріткішті 1:8 қатынаста, 70% сулы-спиртпен 72 сағатқа қойдық. Сулы-спирт тұндырындысын сүзіп, концентрледік, яғни 55-60 °С та сулы моншада тура тоназытқыш көмегімен спиртті жай айдап алып, концентратқа этилацетатпен экстракция жүргізілді /14/.

Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Біз зерттеу барысында Қара тмин өсімдігінен 18 амин қышқылы, ал Зеравшан тмин өсімдігінен 20 амин қышқылының бары анықтады.

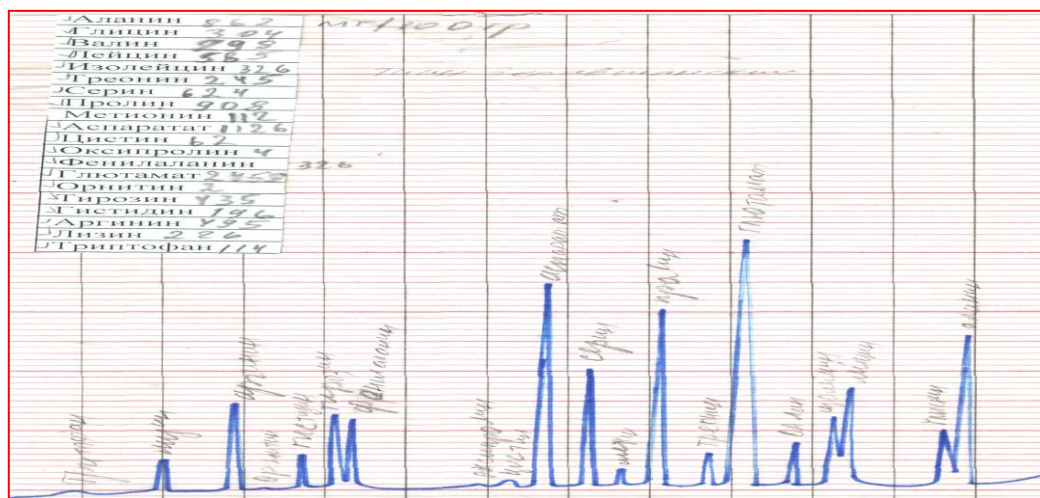
Екі жүйелі қағазды хроматография әдісімен:

- бутанол : сірке қышқылы : су (40:12,5:29) және 6%-тік сірке қышқылы,

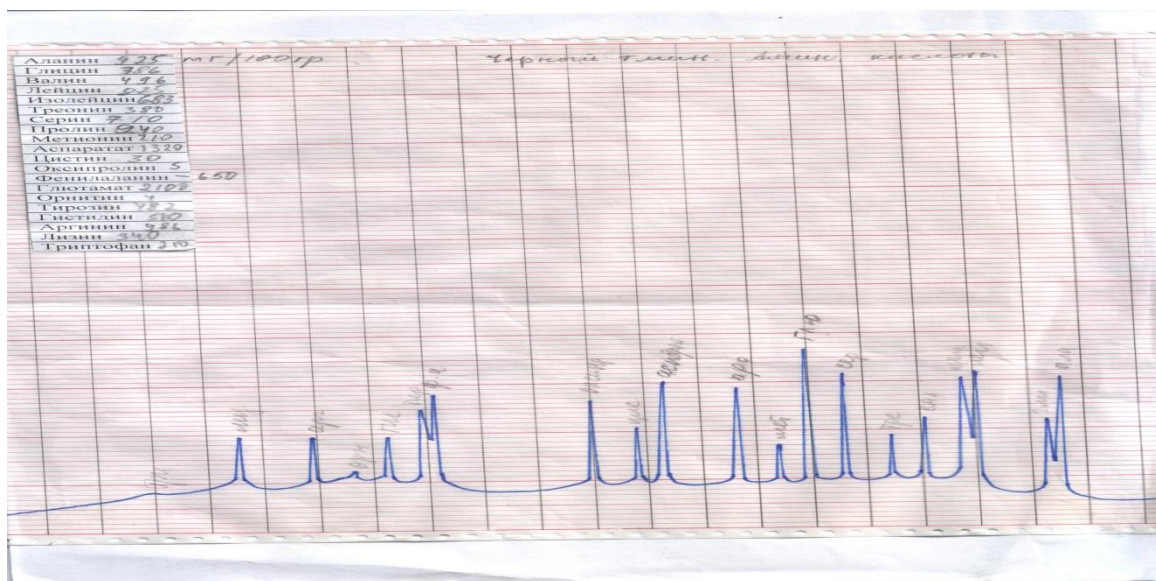
- бензол : сірке қышқылы : су (6 : 7 :3) және натрий формиаты : құмырысқа қышқылы : су (10: 1 :100) жүйелерінде сығынды құрамынан фенол қышқылдары табылды.

Айқындағыш ретінде диазотталған п-нитроанилин және натри карбонаты қолданылды /15/.

Шикізат құрамында 7 әртүрлі фенол қышқыл бары анықталып, олардың құрамы белгілі стандарттар көмегімен: ванилин, изованилин, п-оксибензой және п-кумар қышқылы екені дәлелденді



1-сурет. Зеравшан тмин (*Bunium seravschanicum*) өсімдігінің құрамындағы амин қышқылдардың сандық мөлшері



2-сурет. Қара тмин (*Carum black*) өсімдігінің құрамындағы амин қышқылдардың сандық мөлшері

1-кесте. Қара тмин (*Carum black*) және Зеравшан тмин (*Bunium seravschanicum*) өсімдіктеріндегі май қышқылдарының мөлшері.

№	Шикізаттың құрамындағы май қышқылдары, %		Өсімдік түрі	
			<i>Carum black</i>	<i>Bunium seravschanicum</i>
1	Лаурин қышқылы	12:0	2,7	2,9
2	Миристин қышқылы	14:0	1,8	2,3
3	Пентадекан қышқылы	15:0	1,1	1,3
4	Пальмитин қышқылы	16:0	9,2	10
5	Стеарин қышқылы	18:0	6,7	9,0
6	Олеин қышқылы	18:1	43,0	37,3
7	Линол қышқылы	18:2	26,0	28,1
8	Арахин қышқылы	20:0	1,6	1,8
9	Арахидон қышқылы	20:4	2,3	2,6
10	Эйкозапентаен қышқыл	20:5	5,6	4,7

2-кесте. Қара тмин (*Carum black*) және Зеравшан тмин (*Bunium seravschanicum*) өсімдіктеріндегі амин қышқылдарының мөлшері.

№	Шикізаттың құрамындағы амин қышқылдары, %		Өсімдік түрі	
			<i>Carum black</i>	<i>Bunium seravschanicum</i>
1	Аланин		0,925	0,862
2	Глицин		0,786	0,304
3	Валин		0,496	0,298
4	Лейцин		0,875	0,585
5	Изолейцин		0,683	0,326
6	Треонин		0,380	0,245
7	Серин		0,710	0,624
8	Пролин		0,940	0,908
9	Метионин		0,210	0,112
10	Аспаратат		1,320	1,126
11	Цистин		0,030	0,062
12	Оксипролин		0,005	0,004
13	Фенилаланин		0,650	0,326
14	Глютамат		2,100	2,458
15	Орнитин		0,004	0,002
16	Тирозин		0,482	0,435
17	Гицтин		0,510	0,196
18	Аргинин		0,986	0,495
19	Лизин		0,340	0,226
20	Триптофан		0,210	0,114

3-кесте. Қағазды хроматография көмегімен анықталған, шикізаттағы фенол қышқылдар құрамы.

№	жүйедегі R_f мәндері		Айқындағыштар		
	I	II	УФ-жарықта	ДзПНА	ДзПНА/ Na_2CO_3
1	0.76	0.45	күлгін	қоңыр	күлгін
2	0.55	0.50	-	-	көк
3	0.05	0.45	көгілдір	көк	көк
4	0.04	0.45	-	-	күлгін
5	0.05	0.70	күлгін	қоңыр	күлгін
6	0.28	0.72	күлгін	Ашық қызыл	көк
7	0.60	0.30	көгілдір	-	қоңыр

Қорытынды:

- Алғаш рет Қара тмин (*Carum black*) және Зеравшан тмин (*Bunium seravschanicum*) өсімдіктерінің сапалық және сандық құрамы зерттелді.
- Газ сұйықтық хроматография әдісімен зерттелген шикізаттарда 10 май қышқылының бары анықталды, соның ішінде олеин және линол қышқылының мөлшері көп екені дәлелденді.
- Шикізаттардағы амин қышқылдарға сараптау жүргізгенде; глютамат, аспаратат, аргинин, пролин және аланиннің мөлшері көп екені белгілі болды.
- Қағазды хроматография көмегімен Қара (*Carum black*) және Зеравшан (*Bunium seravschanicum*) тминіндегі фенол қышқылдар құрамы анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Георгиевский М.К., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. «Биологические активные вещества лекарственных растений». Новосибирск, 1990.
- 2 Гринкевич Н.М., Ладыгин Е.Я. «Фармакогнозия». -М.:, 1989. С. 3-5.
- 3 Флора Казахстана. Алма-ата. 1963. С. 296-301.
- 4 Флора СССР. Москва. 1957. С. 280-287.
- 5 Сейітов З.С. Биохимия. –Алматы, 1992. 268-271 бет.
- 6 Ағалиев Е.Ж., Дөненбаев К. «Ботаника» өсімдіктер анатомиясы мен морфологиясы,- Алматы Санат, 1998. 5-бет.
- 7 Запрометов М.М. Биохимия. 1962. С. 27.
- 8 Универсальная энциклопедия лекарственных растений. –М.:--Минск, 2000. С. 297.
- 9 Растительные ресурсы СССР, Санкт-Петербург. «Наука», 1991. С. 49-50.
- 10 Гринкевич Н.И., Сафронович Л.Н. «Химический анализ лекарственных растений». М.: 1983.
- 11 Преображенский Н.А. «Химия биологических активных природных соединений», Москва. 1976. С. 218.
- 12 Сироткин Е.Е. «Выделение и анализ природных биологических активных веществ».- Томск. 1987.
- 13 Пашиниа Л.Т. «Методические указания к практикуму по качественному и количественному анализу», Алма-ата. 1979.
- 14 Барабой В.А. «Биологическое действие растительных соединений», Киев. 1976. С. 6-27.
- 15 Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. «Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах».- Алматы: Қазақ университеті. 2004.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ ЧЕРНОГО (*CARUM BLACK*) И ЗЕРАВШАНСКОГО (*BUNIMUM SERAVSCHANICUM*) ТМИНОВ

М. Токтарбек, Г.Ш. Бурашева, Б.Қ. Ескалиева, Ж.Ә. Абилов, А.А. Тургынбаева

*Впервые определен качественный и количественный состав Черного (*Carum black*) и Зеравшанского тмина (*Bunium seravschanicum*), методом ГЖХ в сырье обнаружены 10 жирных кислот, из которых в достаточном количестве находятся олеиновая и линоловая кислоты. Анализ аминокислот указал, что в больших количествах содержатся: глютамат, аспаратат, аргинин, пролин и аланин, кроме того, БХ определены фенолокси кислоты.*

ORGANIC ACIDS BLACK (*CARUM BLACK*) AND ZERAVSHANSKY (*BUNIMUM SERAVSCHANICUM*) CARAWAY SEEDS

M. Toqtarbek, G.Sh. Burasheva, B.K. Eskalieva, Zh.A. Abilov, A.A. Turgumbaeva

*For the first time the qualitative and quantitative structure Black (*Carum black*) is defined and Zeravshansky caraway seeds (*Bunium seravschanicum*), method GLH in raw materials finds out 10 fat acids from which in enough are olein and Linol acids. The analysis of amino acids has specified that in considerable quantities contain: Gly, Asp, Arg, a proline and Ala, besides, are Paper chromatography defined fenoloacid.*

УДК 622.276

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИНА

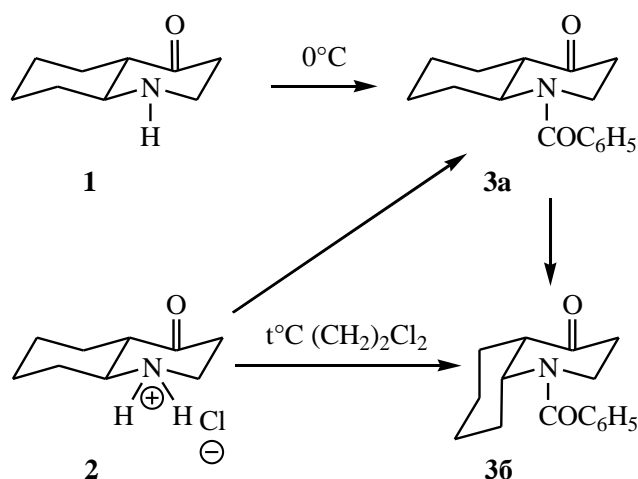
М.Ж. Турмуханова, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова, А.Ш. Муханбеткалиев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, город Алматы
t_mirgul@mail.ru

Представлены данные по синтезу и масс-спектрометрическому исследованию производных 1-карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолина.

Декагидрохинолин-4-он является аналогом природного алкалоидом тропана и впервые синтезирован Э.А. Мистрюковым, В.Ф.Кучеровым с сотрудниками [1-4].

Авторами [1-4] аминокетон (1) и его гидрохлорид (2) выделены в виде только одного изомера, которому по аналогии с большей термодинамической устойчивостью *транс*-декагидрохинолина также приписана *транс*-конфигурация. Декагидрохинолон-4 (1) может существовать в виде двух изомеров, отличающихся по типу сочленения колец. Мистрюков Э.А. и В.Ф.Кучеров исследовали оба изомера аминокетона в виде N-бензоильных производных. При бензоилировании *транс*-декагидрохинолин-4-она в зависимости от условий образуются *цис*- и *транс*-бензоильные производные:

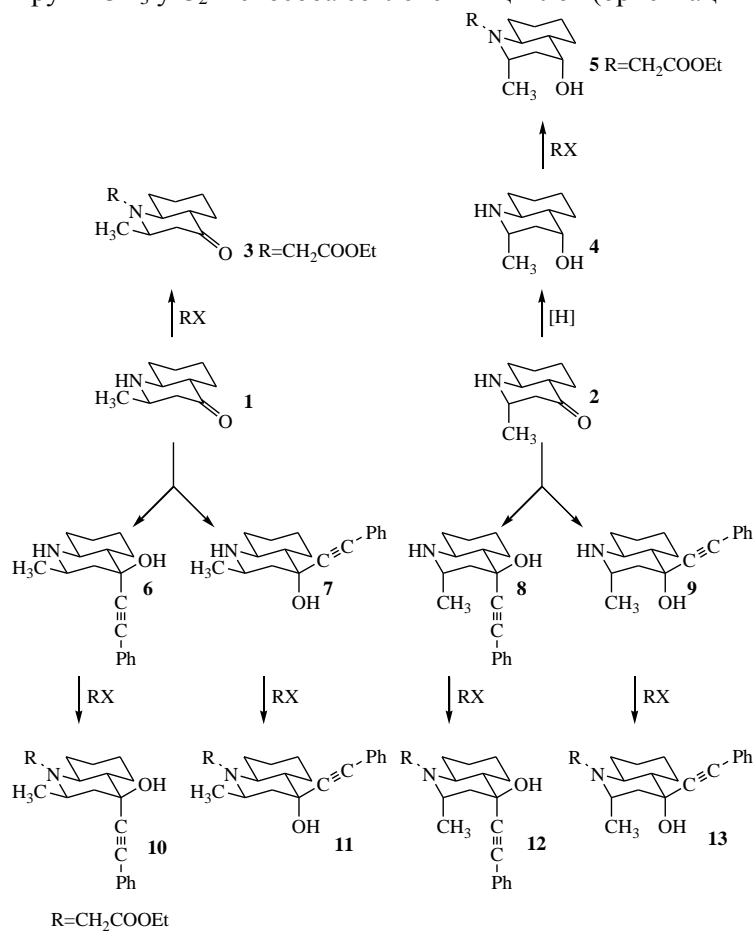


Транс-1-бензоилдекагидрохинолон-4 (3а) образуется из *транс*-декагидрохинолина-4-она (1) и его гидрохлорида (2) в мягких условиях, а при кислотной или щелочной изомеризации превращается в *цис*-1-бензоил-декагидрохинолин-4-она (3б) [2]. Образование *цис*-бензоильного производного наблюдалось также при бензоилировании гидрохлорида *транс*-декагидрохинолин-4-она (2) в кипящем дихлорэтано [5, с. 584]. Из обоих бензоильных производных при кислотном гидролизе можно получить гидрохлорид *транс*-декагидрохинолин-4-она (1). В декагидрохинолин-4-онах при переходе от основания или хлоргидрата к N-бензоильным производным изменяется устойчивый тип сочленения циклов. Мистрюковым Э.А. было высказано предположение, что в основании или хлоргидрате декагидрохинолона наиболее выгодным типом сочленения является *транс*-, и в N-бензоильном производном *цис*-сочленение циклов.

С целью синтеза новых производных декагидрохинолина и выявления закономерностей, связывающих фармакологическое действие с их пространственной структурой, был синтезирован N-карбэтоксиметил-2е-метил-*транс*-декагидрохинолин-4-он (3) алкилированием 2е-метил-*транс*-декагидрохинолин-4-она (1) этиловым эфиром бромуксусной кислоты. N-карбэтоксиметил-2е-метил-*транс*-декагидрохинолин-4-он (3) был получен с выходом (91,1 %) в виде бесцветных игольчатых кристаллов с т.пл. 72-73°C.

В ИК-спектре (3) карбонильная группа проявляется в области 1715 см⁻¹, спектр которого содержит также характеристическую полосу поглощения валентных колебаний эфирного карбонила в области 1740 см⁻¹ и полосу C-O в области 1189 см⁻¹.

Для всех аминов характерно поглощение в области $2780-2830\text{ см}^{-1}$. В настоящее время его принято называть «больмановским». Это поглощение обусловлено валентными колебаниями связей С-Н, исходящих из α -углеродных (по отношению к азоту) атомов. Очень важно, что появление указанных полос вызывается только аксиальными связями С-Н. На этом основании возможен контроль ориентации групп CH_3 у C_2 и способа сочленения циклов (ориентации Н при C_9).



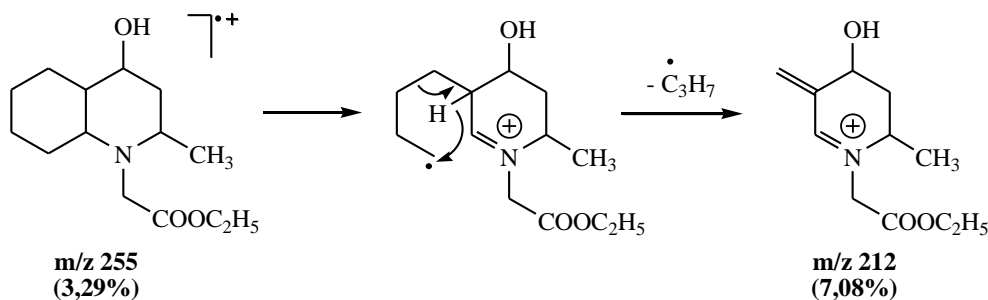
ИК-спектр соединения (3) содержат сильную «больмановскую» полосу, что также подтверждает экваториальное положение метильной группы.

С целью синтеза новых потенциально биологически активных производных декагидрохинолин-4-онов и исследования конформационных и конфигурационных изменений, связанных с переходом карбонильной функции в гидроксигруппу, была проведена реакция алкилирования этиловым эфиром бромуксусной кислоты 2а-метил-4а-окси-*транс*-декагидрохинолина (4). N-карбэтоксиметил-2а-метил-4а-окси-*транс*-декагидрохинолин (5) получен в виде бесцветных игольчатых кристаллов с т.пл. $91-93^\circ\text{C}$ (выход 96,3 %).

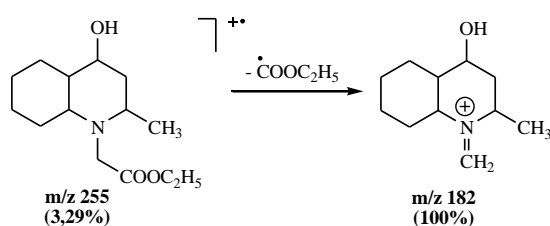
ИК-спектр соединения (5) содержит интенсивную полосу поглощения гидроксильной группы в области 3490 см^{-1} , характерную для димеров. Ряд полос в области 2813 см^{-1} , 2860 см^{-1} , 2927 см^{-1} и 2980 см^{-1} характерен для валентных симметричных и несимметричных колебаний С-Н связи метильной и метиленовой групп. Полоса поглощения при 1449 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям метиленовой группы. Сильная полоса поглощения в области 1744 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы сложного эфира. Как и для кислот, в спектрах сложных эфиров в области $1300-1050\text{ см}^{-1}$ проявляется одна (или несколько) интенсивных полос, вызванных колебаниями с участием эфирной связи С-О-С (так называемая «эфирная полоса»). Идентифицируется это поглощение по высокой интенсивности, и, как правило, «эфирная полоса» сильнее карбонильной, она более широкая и иногда расщепляется. В ИК-спектре соединения (5) присутствует сильная полоса поглощения в области 1190 см^{-1} , соответствующая «эфирной полосе».

Индивидуальность, состав и строение соединения (5) доказано на основании данных хромато-масс-спектрометрии. Пики молекулярных ионов в масс-спектрах производных декагидрохинолина имеют заметную интенсивность. Основной распад их скелета связан с расщеплением

карбоциклического кольца в результате процесса типа Н-5 [6]. Для синтезированного соединения (5) распад молекулярного иона с m/z 255 (3,29 %) (таблица 1) приводит к иону $[M-43]^+$ (m/z 212 7,08 %):



При отщеплении от молекулярного иона карбэтокси-радикала (m/z 73) образуется стабильный осколочный ион с m/z 182, имеющий максимальную интенсивность. При отщеплении от молекулярного иона метильного радикала происходит образование осколочного иона с m/z 240 (7,72 %).



В масс-спектре отсутствует пик иона, соответствующего отщеплению молекулы воды от молекулярного иона, что говорит о том, что подобное отщепление энергетически невыгодно, и, в отличие от фенилацетиленовых третичных спиртов, в которых образование подобного иона выгодно за счет стабилизации положительного заряда вследствие сопряжения с π -системой фенилацетиленового фрагмента, во вторичных спиртах декагидрохинолинового ряда не осуществляется.

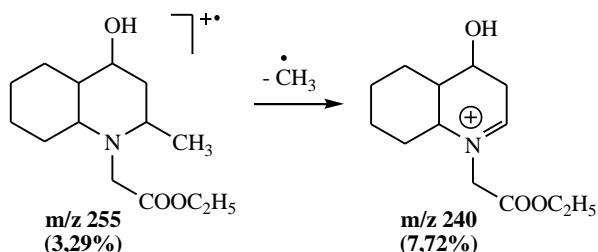


Таблица 1 – Масс-спектральные характеристики соединения (5)

Соединение	Осколочные ионы (m/z : интенсивность, %)				
	Mr^{*+}	$Mr^{*+} - C_3H_7^{\bullet}$	$Mr^{*+} - OH^{\bullet}$	$Mr^{*+} - CH_3^{\bullet}$	$Mr^{*+} - COOC_2H_5^{\bullet}$
25	255(3,29)	212(7,08)	-	240(7,72)	182(100)

Фенилацетиленовый заместитель представляет собой удобный синтон для химической модификации. Так, гидратация реакционноспособной тройной связи дает возможность для дальнейшей ее трансформации в кетонную, иминную, гидроксильную, нитрильную, кислотную и т. д. Такой широкий набор реакций предполагает синтез самых разнообразных потенциально биологически активных производных на основе фенилэтинилкарбинолов.

В связи с этим, нами была проведена реакция конденсации γ -изомера 2-метил-декагидрохинолин-4-она с фенилацетиленом в среде безводного диоксана в присутствии технического гидроксида калия [7]. В образующемся фенилацетиленовом спирте появляется дополнительный асимметрический центр, в результате чего происходит образование двух эпимеров по C_4 . Стереохимия этой реакции ранее была изучена Литвиненко Г.С. и Исаковой Т.К. [7].

Строение и индивидуальность соединений (10-13) было доказано на основании данных хромато-масс-спектрометрии (таблица 2). В масс-спектре соединения 10 присутствует пик молекулярного иона (m/z 355) малой интенсивности (2,53 %).

В масс-спектре соединения 11 пика молекулярного иона не наблюдается. При отщеплении метильной или гидроксильной группы от молекулярного иона образуются соответственно осколочные ионы с m/z 340 и m/z 338. Причем, исходя из интенсивностей образующихся осколочных ионов, можно судить о том, что из двух конкурирующих видов распада отщепление гидроксильного радикала энергетически более выгодно как для одного, так и для второго изомера.

И даже распад, по характерному для производных декагидрохинолина пути, с отщеплением пропильного радикала с образованием ионов с m/z 312 не может конкурировать с выбросом карбэтокси-радикала ($\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$) с образованием стабильных осколочных ионов с m/z 282 (100 % во всех случаях).

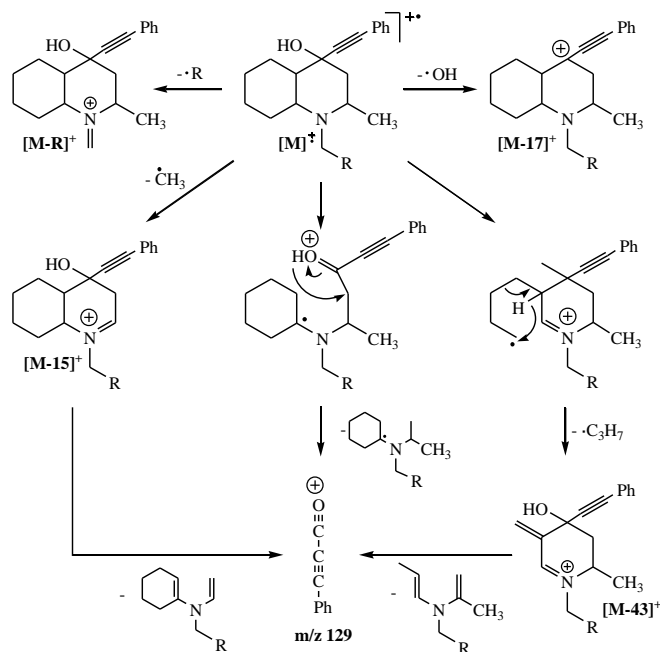


Таблица 2 – Масс-спектральные характеристики соединений 30-43

Соединение	Осколочные ионы (m/z : интенсивность, %)					Фенилпроп-2-инилидин оксоний
	$M^{\bullet+}$	$M^{\bullet+} - 43$	$M^{\bullet+} - 17$	$M^{\bullet+} - 15$	$M^{\bullet+} - R(73)$	
30	355(2,53)	312 (2,4)	338(4,11)	340 (2,1)	282 (100)	129(27,74)
31	-	312 (3,3)	338(2,85)	340 (2,0)	282 (100)	129(23,7)
32	355(2,56)	312(4,32)	338(5,39)	340(6,73)	282 (100)	129(14,09)

Таким образом, из данных ИК и масс-спектров синтезированных соединений следует, что при алкилировании 2-метил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолина никаких конформационных изменений в строении молекулы не происходит, сохраняется *транс*-сочленение пиперидинового и циклогексанового колец; ориентация C_2 -метильной, фенилэтинильной и гидроксильной групп соответствует исходным спиртам.

Литература

1. Мистрюков Э.А., Кучеров В.Ф. Влияние азотной функции 4-кето-декагидрохинолина на относительную устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров. //Изв. АН СССР. - ОХН. - 1961. - № 7. - С. 1343-1344.
2. Мистрюков Э.А., Кучеров В.Ф. Стереохимия гетероциклических соединений. Сообщение 7. Пространственное строение производных декагидрохинолин-4-она и конфигурация изомерных декагидрохинолинов //Изв. АН СССР. - ОХН. - 1961. - № 10. - С. 1816-1825.
3. Мистрюков Э.А., Кучеров В.Ф. Стереохимия гетероциклических соединений. Сообщение 9. Синтез О-ацетатов изомерных дека-гидрохинололов-4 и изучение возможности $\text{O} \rightarrow \text{N}$ -ацильных миграций в ряду декагидрохинолина //Изв. АН СССР. - ОХН. - 1961. - № 11. - С. 2044-2050.

4. Мистрюков Э.А., Аронова Н.И., Кучеров В.Ф. Стереохимия гетероциклических соединений. Сообщение II. Влияние замещения у азота на конфигурацию декагидрохинолонов-4 и стереохимия некоторых нуклеофильных реакций по кетогруппе //Изв. АН СССР. - ОХН. - 1962. - № 9. - С. 1599-1604.

5. Назаров И.Н., Мистрюков Э.А. Новый метод синтеза 4-пиперидонов действием аммиака и первичных аминов на алкенил-β-диалкиламинокетон. Производные ацетилена //Изв. АН СССР. - ОХН. - 1958. - № 5. - С. 584-590.

6. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрокопия органических соединений. - М.: Химия, 1986. - 85 с.

7. Литвиненко Г.С., Исакова Т. К. Стереохимия азотистых гетероциклов. 63. Синтез и конфигурация стереоизомерных 2-метил-4-фенилэтинил-4-окси-*транс*-декагидрохинолинов //Изв. АН КазССР, сер.хим. - 1985. - № 6 - С. 62-69.

1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫН АЛУ ЖӘНЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

М.Ж. Турмуханова, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова, А.Ш. Муханбеткалиев

1-Карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолин туындыларын алу және масс-спектрометриялық зерттеу нәтижелері көрсетілген.

SYNTHESIS AND MASS SPECTROMETRIC STUDIES OF DERIVATIVES OF 1-CARBETOXYMETHYL-TRANS-DECAHYDROQUINOLINE

M.Zh. Turmukhanova, V.V. Chernykh, M.A. Ospanov, N. Kelzhanova, A.Sh. Mukhanbetkaliev

Represent data on synthesis and mass spectrometric studies of derivatives of 1-carbetoxymethyl-trans-decahydroquinoline.

УДК 622.276

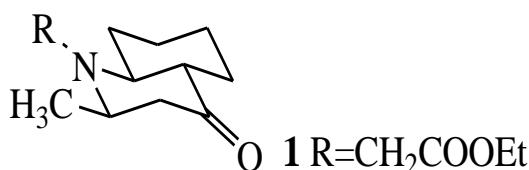
ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИНА

М.Ж. Турмуханова, Ж.А. Абилов, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова,

**Казахский национальный университет им. аль-Фараби, город Алматы
t_mirgul@mail.ru**

Представлены данные по стереохимии производных 1-карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолина.

Конфигурация и конформация N-карбэтоксиметил-2e-метил-*транс*-декагидрохинолин-4-он (1) изучены методом ЯМР-спектроскопии. В конформационном анализе шестичленных гетероциклических соединений обычно пользуются карплусовской зависимостью констант спин-спинового взаимодействия вицинальных протонов от двухгранного угла между ними [1]. В соответствии с этой зависимостью вицинальные константы строго характеристичны. Экспериментально найдено, что для протонов в жестких циклогексановых системах вицинальные константы имеют следующие значения: $^3J_{aa}=8-13$, $^3J_{ac}=2-6$, $^3J_{ee}=1-4$ Гц. Таким образом, задача установления конформации циклов и расположения заместителей в соединении (1) сводится к идентификации сигналов в их спектрах ПМР и нахождению вицинальных констант.



Параметры спектров ПМР соединений (1) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химические сдвиги протонов и константы спин-спинового взаимодействия соединения (1)

Соединение	Химические сдвиги протонов, δ , м.д., мультиплетность, КССВ, Гц								
	2a	3e	3a	5e	5a	6e	6a	7e	
COSY	1,10	1,95	1,23	2,59	2,09	1,08		4,07	1,17
	2a	3e	3a	5e	5a	6e	6a	7e	
1	3,09 д12,0 к6,5 д3,2	2,15 д 13,6 д 3,2	2,30 д 13,6 д 12	1,82 д 10,5 м	1,06 $\pm 0,02$	1,63 м	1,10 $\pm 0,02$	1,72 м	
COSY	3,09	2,15	2,30	1,81	1,06	1,62	1,10	1,72	
	7a	8e	8a	9a	10a	11	12	3	15
	1,95 д 11 м	1,22 д 11 д 3	2,59 т 10,8 д 3,8	2,09 т ≈ 11 м	1,08 д6,5	а3,62 д 18,1 б3,57 д 18,1	4,07 к7	1,18 т 7	1,10 $\pm 0,02$
COSY	1,95	1,23	2,59	2,09	1,08		4,07	1,17	1,10

В спектре соединения (1) в дейтерированном диметилсульфоксиде- d_6 наблюдаются сигналы протонов $3H$, имеющих наибольший химический сдвиг среди $3H$ протонов исследуемых соединений за счет сильного дезэкранирующего влияния соседней карбонильной группы. Дублеты дублетов и дублет квартетов дублетов в областях 2,15, 2,30 и 3,09 м.д. с ${}^2J_{3H_a3H_e}=13,6$, ${}^2J_{3H_e2H_a}=3,2$, ${}^2J_{3H_a2H_a}=12,0$ и ${}^4J=6,5$ отнесены к сигналам протонов $3H_e$, $3H_a$ и $2H_a$. Протоны $3H_e$ и $3H_a$ представлены соответственно дублетом дублетов δ 2,15 м.д., J 13,6 и 3,2 Гц и «вырождающимся» дублетом дублетов δ 2,30 м.д., J 13,6 и 12,0 Гц. (вследствие малой разности химических сдвигов протонов $3H_a$ и $3H_e$ (0,15 м.д.) интенсивность двух низкопольных компонентов дублета дублетов сигнала $3H_a$ повышена, а два средних компонента вследствие близости констант взаимодействия слились в один несимметричный пик с плечом с низкопольной стороны; точное значение второй константы взаимодействия протона $3H_a$ определено из анализа сигнала протона $2H_a$). Константа 13,6 Гц соответствует геминальному взаимодействию 3-Н протонов, а вторая большая константа (12,0 Гц) – аксиально-аксиального взаимодействия протонов $3H_a$ и $2H_a$.

Сигнал протона $2H$ (δ 3,09 м.д.) представляет собой дублет (12,0 Гц) квартетов (6,5 Гц) дублетов (3,2 Гц), что соответствует аксиальной ориентации атома водорода $2H_a$ (большая константа аксиально-аксиального взаимодействия протонов $2H_a$ и $3H_a$). В сильном поле у соединения (23) лежат сигналы протонов 2e-метильной групп ($11CH_3$) с химическими сдвигами 1,08 м.д. – дублеты с константами взаимодействия 6,5 Гц, а сама метильная группа находится в экваториальном положении.

В слабом поле лежат сигналы соединенной с атомом кислорода метиленовой группы 14- CH_2 с химическим сдвигом 4,07 в виде квартета с константами спин-спинового взаимодействия 7,0 Гц. В сильном поле находятся сигналы взаимодействующей с нею соседней метильной группы 15- CH_3 с химическим сдвигом 1,18 м.д. в виде триплета с такими же константами спин-спинового взаимодействия.

Отчетливо проявляются сигналы протона $9H$ (δ 2,59 м.д.) в виде триплета (J 10,8 Гц) дублетов (J 3,8 Гц), что свидетельствует об аксиальной ориентации этого протона ($9H_a$) относительного пиперидинового и циклогексанового колец и, следовательно, с *транс*-сочленением циклов.

В сильном поле расположены трудно дифференцируемые протоны карбоцикла. В связи с этим были записаны корреляционные спектры в эксперименте COSY, с помощью которых устанавливаются все возможные корреляции протонов и возможные дальние спин-спиновые взаимодействия. Для соединения (23) записан спектр корреляционной спектроскопии (COSY), позволивший идентифицировать сигналы всех экваториальных протонов и протона $10H$ (приложение Г.2).

Самым низкопольным из них является сигнал протона $10H_a$, испытывающий, как и протоны $3H$, дезэкранирующее влияние соседней карбонильной группы. Его сигнал частично перекрывается сигналом протона $3H_e$, однако спектр COSY позволяет определить химический сдвиг и константу

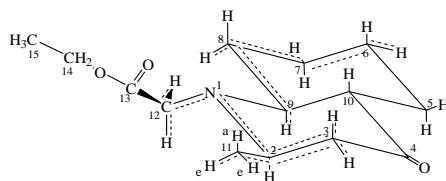
взаимодействия протона $10H_a$ (δ 2,09 м.д., τ , $J \approx J$ 11 Гц), что согласуется с КССВ протона $9H_a$ (10,8 Гц) и подтверждает *транс*-сочленение колец. В более сильном поле лежат сигналы протонов $8H_e$ (δ 1,95 м.д.) и $5H_e$ (δ 1,81 м.д.) в виде дублетов (J 10 Гц) неразрешенных мультиплетов. Еще в более сильном поле находятся сигналы протоны $7H_e$ (1,72 м.д.) и $6H_e$ (1,62 м.д.) в виде неразрешенных мультиплетов. Сигналы аксиальных протонов $8H_a$, $7H_a$, $6H_a$ и $5H_a$ почти полностью находятся под сигналами метильных групп $11CH_3$ и $15CH_3$ (приблизительно по спектрам COSY 8a – 1,23; 7a – 1,10; 6a – 1,10; 5a – 1,05 м.д.).

В спектре COSY выявляются также слабые, но отчетливые дальние взаимодействия:

а) типа $e \text{---} \text{---} \text{---} e$ (5e-7e, 6e-8e) б) типа $e \text{---} \text{---} \text{---} a$ (10a-6e, 9a-7e)

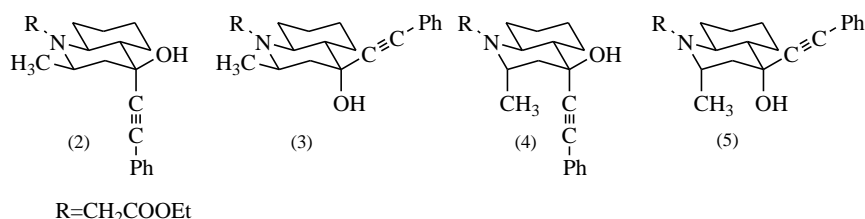
в) одновременно типа $a \text{---} \text{---} "a"$ и $a \text{---} \text{---} "e"$ (3a-11CH₃)

г) типа $a \text{---} \text{---} a$ (9a-7a)



Результаты анализа данных ПМР-спектров и спектров двумерной спектроскопии ЯМР исследуемого соединения (1) свидетельствуют о *транс*-сочленении пиперидинового и циклогексанового колец, имеющих кресловидную форму, с экваториальной или аксиальной метильной группой при C_2 .

Реакцией алкилирования четырех индивидуальных эпимерных по C_2 и C_4 2-метил-4-фенилэтинил-4-гидрокси-*транс*-декагидрохинолинов этиловым эфиром бромуксусной кислоты получены четыре изомера (2-5). Строение синтезированных соединений подтверждено на основании данных ЯМР-спектроскопии (таблица 2,3).



ПМР-спектры соединений 2-5 сняты в дейтерированных метаноле, диметилсульфоксиде и хлороформе. Данные приведены в таблице 2 и 3.

В соединениях 2-5 сигналы протонов $2H$ (химические сдвиги 3,12 и 3,14 м.д.) представляют дублеты (11,6 Гц) кватетов (6,2 Гц) дублетов (2,0 Гц), что соответствует аксиальной ориентации атома водорода $2H_a$ (большая константа аксиально-аксиального взаимодействия протонов $2H_a$ и $3H_a$). В сильном поле у этих соединений лежат сигналы протонов $2e$ -метильных групп ($11 CH_3$) с химическими сдвигами 0,99 и 1,08 м.д. – дублеты с константами взаимодействия соответственно 6,1 и 6,5 Гц.

Сигналы протонов $3H$ лежат в области 1,44 – 1,95 м.д., при этом у них наблюдаются те же соотношения констант спин-спинового взаимодействия, что и у кетона (1). Данный факт также подтверждает аксиальную ориентацию водорода в положении 2 ($2H_a$) и экваториальную ориентацию метильной группы ($11CH_3$). Протоны соединения 30 при C_9 и C_{10} имеют сигналы в области 2,75 и 1,37 м.д. соответственно в виде дублетов дублетов дублетов с расщеплением 10,8, 9,5 и 3,6 Гц, что свидетельствует о *транс*-сочленении пиперидинового и циклогексанового циклов.

Транс-сочленение циклов соединения 31 подтверждается также наличием сигналов протонов C_9 в области 2,79 м.д. в виде дублета дублетов дублетов с расщеплением 11,0, 10,3 и 3,6 Гц и C_{10} в

области 1,49 м.д в виде дублета дублетов дублетов с расщеплением 12,4, 10,1 и 2,5 Гц соответственно.

Для соединений записаны так же и спектры НМҚС. Спектры НМҚС отражают спин-спиновые взаимодействия валентных атомов Н и С, что позволяет, с одной стороны, интерпретировать спектры ЯМР ^{13}C по спектрам ЯМР ^1H , и, с другой стороны, определять химические сдвиги атомов ^{13}C (кроме четвертичных) при отсутствии самого спектра ЯМР ^{13}C . Спектры НМҚС отражают взаимодействие атомов водорода и углерода по цепи атомов углерода, что позволяет не только выявить химические сдвиги четвертичных атомов углерода, но и решать стереохимические аспекты пространственного строения молекулы. Так, например, в антиперипланарных (*транс*-) четырехатомных фрагментах Н-С-С-С вицинальные взаимодействия атомов Н и С сильнее, чем в синклиальных гош-фрагментах. Эта зависимость была использована Рожновым В.Б. и др. [2] для разработки метода определения конфигурации при четвертичном атоме углерода циклических соединений по монорезонансному спектру ЯМР ^{13}C . Этот метод, наряду с другими, был применен Литвиненко Г.С. и Исаковой Т.К. [3] для надежного определения пространственного строения изомеров 2-метил-4-гидрокси-4-фенилэтинил-*транс*-декагидрохинолина, которые предполагалось использовать для доказательства взаимных превращений циклических этинилкарбинолов, эпимерных по карбинольному центру.

Такого же рода задачи, но в более широком плане позволяет решать и спектр НМВС. В общем случае спектры НМҚС и НМВС подтверждают структуру синтезированных соединений. В некоторых случаях они позволяют более точно определить химические сдвиги протонов соединений 2 и 3. Спектры двумерной спектроскопии (COSY, NOESY, HSQC) позволяют определить дальние взаимодействия протонов в молекулах синтезированных соединений.

Заместитель при азоте в соединениях (2, 3) прокручивается по связи N-C₁₂ – это уравнивает взаимодействие атомов 12а и 12б с атомами 8Н_е и 11СН₃, т.к. при этом атомы 12а и 12б меняются местами, но один из них остается в положении «а», а другой – в положении «б» в предпочтительных конформациях, в которых радикал COOC₂H₅ находится в створе углов С₈-N-п-пара или СН₃-N-п-пара.

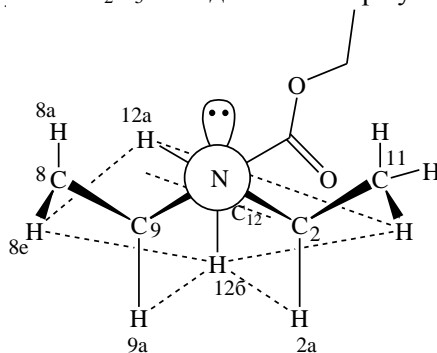


Таблица 2 – Химические сдвиги протонов и константы спин-спинового взаимодействия соединения 30

Соединение	Р, Т, ν	Химические сдвиги протонов, δ, м.д. Мультиплетность и КССВ, Гц									
		2а	3е	3а	4е	4а	5е	5а	6е	6а	7е
2	MeOD-D ₄ 304,9К 500,33	3,26 д (11,6) к(6,2) д (2,2)	2,02 д (12,3) д (2,3)	1,61 т (12,1)	-	-	2,14 д (≈10) м	1,37 м	1,75 д (11,8)	1,23 ±0,02	1,80 д (12,3) М
	MeOD-D ₄ 500,33 300,0 К	3,26	2,02	1,61			2,15	1,37	1,75	1,23	1,80
	DMSO-D ₄ 500,13 299 К	3,12 д (11,6) к (6,1) д (2,1)	1,95 д (11,7) д (2,1)	1,44 т (11,6)	5,39	-	2,09 д (10) м	1,20 ±0,02	1,67 д (11) м	1,15 ±0,02	1,72 д (11) м
		7а	8е	8а	9а	10а	11	12	3	15	Ph

MeOD-D ₄ 304,9K 500,33	1,28 к (12,8) т (≈3)	2,10 д (12) к (≈3)	1,14 к12 д3,4	2,75 д 10,8) д (9,5) д (3,6)	1,37 м	1,15 д (6,3)	а)3,59 д 17,7) б)3,52 д 17,7)	4,12 к (7,1)	1,2 т (7,1)	о-7,43 м м-, р- 7,32м
MeOD-D ₄ 500,33 300,0 K	1,28	2,10	1,14	2,75	1,37					
	1,28	2,10	1,14	2,75	1,37					
DMSO-D ₄ 500,13 299 K	1,15 ±0,02	2,01 д (12) м	1,01 к (11) д (3)	2,61 т (10) д(≈3,4)	1,20 ±0,02	1,05 д (6,1)	а)3,53 д(17,2) б)3,46 д 17,2)	4,04 к (7,1)	1,13 т (7,1)	о-7,41 м м-, р- 7,39м

Таблица 3 – Химические сдвиги протонов и константы спин-спинового взаимодействия соединения 31

Соединение	P, T, v	Химические сдвиги протонов, δ, м.д. Мультиплетность и КССВ, Гц									
		2a	3e	3a	4e-OH	4a-OH	5e	5a	6e	6a	7e
3	MeOD-D ₄ 304,9K 500,33	3,22 д (11,6) к (6,3) д (2,3)	2,01 д (13,6) д (2,4)	1,81 д (13,5) д (12)	-	-	2,14 д (12,6) м	1,42 к (12,5) д (3,3)	1,77 ±0,02	1,26 ±0,02 м	1,77 ±0,02 м
	MeOD-D ₄ 500,33 300,0 K	3,22	2,01	1,81			2,14	1,42	1,77	1,26	1,77
		3,22	2,01	1,81			2,14	1,42	1,77 ±0,02	1,26 ±0,02	1,77 ±0,02
	DMSO-D ₄ 500,13 299 K	3,14 д 11,9) к (6,2) д (2,0)	1,95 д (11,9) д (≈2)	1,61 т (11,9)	-	5,20 с	1,98 ±0,02 м	1,37 к 11,6 д(≈4)	1,69 ±0,02 м	1,16 ±0,02 м	1,69 ±0,02 м
		7a	8e	8a	9a	10a	11 CH₃	12	3	15 CH₃	Ph
	MeOD-D ₄ 304,9K 500,33	1,26 ±0,02	2,06 д (12) м	1,11 к12 д3,4	2,79 д(11) д(10,3) д(3,6)	1,49 д12,4 д(10) д(2,5)	1,09 д (6,3)	а)3,56 д17,8 б)3,50 д17,8	4,15 к 7,1	1,26 т 7,1	о- 7,37 м-,р- 7,30
MeOD-D ₄ 500,33 300,0 K	1,26 ±0,02	2,06	1,11	2,79	1,49						
DMSO-D ₄ 500,13 299 K	1,16 ±0,02	1,98 ±0,02	0,97 м	2,70 т (12) Д (3)	1,29 т (≈11) м	0,99 д (6,2)	а)3,50 д(17,8) б)3,43 д(17,8)	4,07 к (7,2)	1,19 т (7,2)	о- 7,37 м м-,р- 7,30	

Литература

- 1 Bohlmann F. Lupinen-Alkaloide, XIII. Stereochemie der 3-[Piperidyl-(2)]-chinolizidine; zugleich ein Beitrag zur Dehydrierung des Sparteins //Chem. Ber. - 1959. - № 92. - S. 1798.
- 2 Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов. ЯМР спектроскопия в органической химии. - М.: Наука, 1983. - 167 с.
- 3 Исакова Т. К. Исследование реакции ацетиленового синтеза и стереохимические превращения ацетиленовых спиртов: автореф. канд. хим. наук.: 02.00.03. - Алматы: ИХН, 1996. – 23 с.

1-КАРБЭТОКСИМЕТИЛ-ТРАНС-ДЕКАГИДРОХИНОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ КЕҢІСТІКТЕГІ ҚҰРЫЛЫСЫ

М.Ж. Турмуханова, Ж.А. Абилов, В.В. Черных, М.А. Оспанов, Н. Келжанова,

1-Карбэтоксиметил-транс-декагидрохинолин туындыларының стереохимиялық зерттеу нәтижелері көрсетілген.

THE SPATIAL STRUCTURE OF DERIVATIVES OF 1-CARBETOXYMETHYL-TRANS- DECAHYDROQUINOLINE

M.Zh. Turmukhanova, Zh.A. Abilov, V.V. Chernykh, M.A. Ospanov, N. Kelzhanova

Represent data on stereochemical studies of derivatives of 1-carbetoxymethyl-trans-decahydroquinoline.

УДК 541.64

ДИФИЛЬДІ СОПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ӨЗАРА ЕНЕТІН ТОРЛАРДЫҢ РАДИАЦИЯ-ХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗІ

П.И. Үркімбаева, А. Ақбаева, И.П. Табакаева, Ш.Р. Жетпісбаев, Ж.Ж. Қоңырбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Бірқатар артықшылықтарына байланысты полимерлерді радиация-химиялық синтездеу жеңіл және тиімді әдіс болып табылады. Мұндай әдіспен алынған полимерлердің тазалық дәрежесі жоғары, онда химиялық иницирлеу жолымен алынған полимерлердің құрамындағыдай инициатор, жанама қосылыстар болмайды. Соңғы жылдары ортаның қасиеттеріне адекватты жауап беретін стимулсезімтал сополимерлер аса зор қызығушылық танытып келеді. Құрамдарына күміс нанобөлшектерін енгізу арқылы олардың физика-химиялық қасиеттеріне оңтайлы әсер етіп, болашақта сенсорлар, квазибиологиялық негіздегі үш өлшемді экран жасауда пайдалануға болатын, медициналық диагностикада қолданатын жаңа нанокұрамды сополимерлер алуға болады. Ұсынылған жұмыста 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), метакрилат (МА) және поливинилпирролидон (ПВП) дифильді сополимерлері негізінде, тігуші агент ретінде N,N'- метилен-бисс-акриламид (БисА) қолдана отырып жаңа өзара енетін торлар радиация-химиялық әдіспен алынған және олардың термосезімтал қасиеттері жүйеге күміс нанобөлшектерін ендіру арқылы түрлендірілген.

Әдістемелік бөлім

Қажетті қатынаста ГЭА, МА және ПВП, тігуші агент ретінде БисА, ал еріткіш ретінде 50:50 көл.% қатынаста су–этил спирті қолданылып, берілген мөлшерде бастапқы қоспа дайындалып, полиэтиленнен жасалған қаптамаға құйылып, герметикалық жабылып ЭСВ-4 электрондар үдеткішінде радиациялық иницирлеу арқылы дифильді сополимерлер синтезі жүргізілген. Полимерленуден кейін алынған гель үлгілері әрекеттеспей қалған мономерден және еритін полимерден дистильденген суда 6-7 күн бойы жуылған. Тазартудан кейін, бірқалыпты ісінген үлгілер дистильденген суда сақталынған.

Жұмыстың келесі бөлімінде күміс нанобөлшектері бар сополимерлер алу үшін гелге әр түрлі 0,05, 0,1 және 0,3 моль/л концентрацияларында күміс нанобөлшектерін қосылған. Синтез жоғарыда келтірілген әдіспен жасалған.

Термоиндуцированный коллапс зерттеген кезде диаметрі 5-6 мм және қалыңдығы 2-3 мм болатын цилиндр қалпындағы гидрогельдер үлгілері ерітінділермен бірге термотұрақтандырғыш ұяшыққа орналастырылады. Температура 3 К қадамы бойынша үздіксіз өзгертіліп отырылған және берілген температура кезінде (288-343К) тепе-теңдіктегі ісіну дәрежесі қалыптасқанға дейін 0,3-0,4 сағат ұсталынған. Гельдің өзгеру көлемі В-630(Ресей) катетометрмен өлшенілген және V/V_0 қатынасымен бағаланған, мұндағы, V -берілген жағдайдағы тепе-тең ісінген және V_0 - синтез кезіндегі гидрогель үлгісінің көлемі.

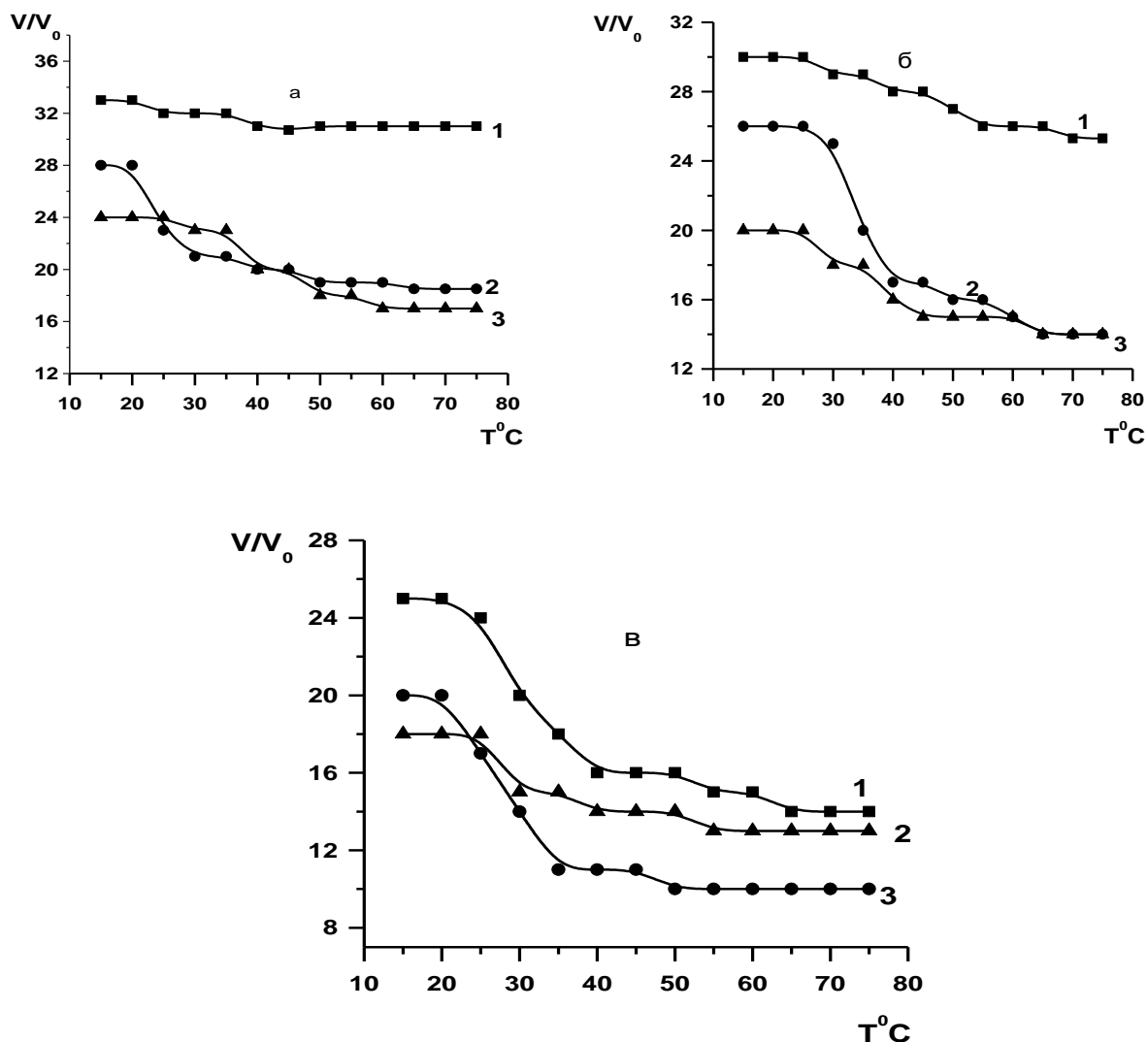
Ісіну кинетикасы USB MicroCature микроскобында анықталған.

Нәтижелер және оларды талқылау

Бұл жұмыста жаңа термосезімтал полимерлі гидрогель алу мақсатында ГЭА, МА және ПВП негізінде, тігуші агент бисАА қолдана отырып алғаш рет үш өлшемді радиациялық сополимерлену жүргізілді. Үш өлшемді сополимерленудің қасиеттері золь-гель талдау жүргізілу арқылы талданды. ГЭА-МА-ПВП сополимеріндегі ісіну дәрежесінің төмендеуін батапқы қоспада белсенді МА мономерінің концентрациясын арттырғандағы тігілу дәрежесінің жоғарылауымен түсіндіруге болады. ГЭА-МА және ГЭА-МА-ПВП сополимерлері гидрогельдерінің түзілу уақытына және ісіну параметрлеріне бастапқы қоспадағы дифильді мономерлердің қатынасының, сызықты полимердің молекулалық массасының әсері зерттелген. ГЭА-МА – ПВП композиттік материалдардың синтез заңдылықтары бастапқы жүйеде МА мөлшерін 10-нан 30 моль.%-ға арттыру тігілген үлгілердің 120-дан 50 минутта, ал сызықты макромолекуланың молекулалық массасын (ММ) 100 000-нан 360 000 көтеру 120-дан 70 минутта түзілуіне ықпал етеді. Сонымен, зерттеу нәтижелері, бірінші жағдайда МА тобының екінші мономерлік компонентпен салыстырған белсенділігінің жоғары екендігін көрсетеді. Екіншіде – бастапқы жүйеде ПВП ММ арттыру ортаның жалпы тұтқырлығының күрт артуына, ал бұл жағдай тігілу үрдісіне оңтайлы ықпал етеді.

ГЭА-МА - ПВП сополимерлері гидрогельдері негізіндегі ӨЕТ-дың морфологиясын анықтау мақсатында электронды-микроскопия әдісі қолданылды. Нәтижесінде ПВП-мен алынған сополимерлердің беті тегіс, саңылауларсыз болатыны анықталған. Бұл полимер компоненттері бір-бірімен үйлесімді байланысатынын көрсетеді. Әдебиет көздерінен полимерлер компоненттерінің бір – бірімен үйлесімдігі буындардағы функционалды топтар арасындағы байланысқа негізделеді.

Сызықты аналогтарына төменгі критикалық ері температурасы (ТКЕТ) тән гидрогельдер температура ТКЕТ-нан жоғары шамаға ауысқанда коллапсқа ұшырайтыны белгілі. Бұл құбылыс кері температуралық тәуелділік түрінде белгілі және полимер торында гидрофильді және гидрофобты торлардың болуына байланысты. Ұсынылған жұмыста қоршаған ортаның температурасының алынған өзара енетін торлардың (ӨЕТ) қасиеттеріне әсері зерттелген. 1-суретте бастапқы ГЭА-МА сополимерлері, оның құрамына әр түрлі массадағы ПВП қосқандағы пайда болатын сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне температураның әсерінің белгілі бір қатынаста алынып жеке-жеке көрсетілген. Контракцияға жауапты МА топтары салыстырмалы аз шамадағы (10 моль.%) СПЛ ортаның температура өзгерісіне сезімталдық көрсетпейді. Суреттен көріп тұрғанымыздай, жүйеде гидрофобты компонент шамасының артуымен коллапс амплитудасыда күрт өзгереді. ГЭА-МА жүйесіне ММ=100000 ПВП ендіру бастапқыда температуралық факторға жауап қатпайтын ГЭА-МА гидрогельдеріне термосезімталдылық береді. Егер қоршаған ортаның температурасын 70 °С-қа дейін жоғарылатып отырсақ, бастапқы ГЭА-МА полимерлі торында ПВП макромолекуласының болуы, сополимердің термосезімталдық қасиетінің түрленгенін көрсетеді. Бұл эффект гидрофобты МА тобының шамасы жоғары болған үлгілерде жақсы байқалады.



ӨЕТ алу жағдайлары: [ГЭА]:[МА] = 90:10(а), 80:20(б), 70:30 (в) моль.%. [ПВП] = 10 моль.%,
 ММ(ПВП) = 0 (1), 100 000 (2), 360 000 (3); $d=0,6$ мм.

1-сурет. ГЭА-МА - ПВП сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне температураның әсері

Жасалынған жұмыста иондық күшті өзгерту барысында полимердің ісіну кинетикасын зерттеу барысында төмен молекулалық әр түрлі концентрациядағы NaCl тұзы қолданылды. ММ 100 000-нан 360 000-ға ауысқанда натрий хлоридінің концентрациясының әсері контракция амплитудасын жоғарылатады. Сонымен қатар иондық күштің өсуі ісіну кинетикасын төмендететінін көруге болады. Бұл полимер торының тігілу түйіндері арасындағы макротізбек бөліктері ықшамдалуына, еріткіштің термодинамикалық сапасының төмендеуіне байланысты. Соның нәтижесінде гидрогель көлемі кішірейеді. Сонымен NaCl концентрациясының және ПВП ММ жоғарылауы контракция мәнін жоғарылатады. Иондық күштің әсерін анықтағаннан кейін сополимердің ісіну параметрлеріне қоршаған орта температурасына әсері зерттелінді. Екі жағдайда да 35°C-қа дейінгі температурада сополимер ісініп, ары қарай 70°-қа дейінгі температурада жиырылады. Иондық күшінің мәні аз шамаларда ортаның температурасының әеріне жауап беруі жақсы байқалмайды, ал төмен молекулалық тұз концентрациясын арттыру бұл құбылысты айқын бақыланады. Бұның себебі сызықты аналогтарына ТКЕТ тән гидрогельдер температура ТКЕТ-тан жоғары шамаға ауысқанда коллапсқа ұшырайтының көрінісі.

Көп қолданыстарына байланысты бұл жұмыста күміс нанобөлшектері қатысында ГЭА-МА-ПВП негізіндегі сополимерлер алынып, қасиеттері қарастырылған. Күміс нанобөлшектері бар

сополимерлердің синтезге кеткен уақыты бастапқы күміссіз алынған сополимерлерге қарағанда жылдам болды. Үлгіге күміс нанобөлшектерін қосу тігілген үлгілердің 10-15 минутта түзілуіне ықпал етеді. Бұл ПВП функционалды топтарының нанобөлшектердің беткі қабатымен белсенді әрекеттесуіне байланысты. Соның нәтижесінде гидрогельдің құрылымдануы тез басталады. Содан кейін әр түрлі концентрациялардағы күміс нанобөлшектері бар сополимерлердің ісіну дәрежесі анықталынды. Сополимерге күміс нанобөлшектері қосылғандағы сополимердің ісіну дәрежесінің мәні 1-кестеде көрсетілген. Кестеден көріп тұрғандай күміс нанобөлшектері бар сополимерлердің ісіну дәрежесінде өзгеріс байқалмайды.

3-кесте.

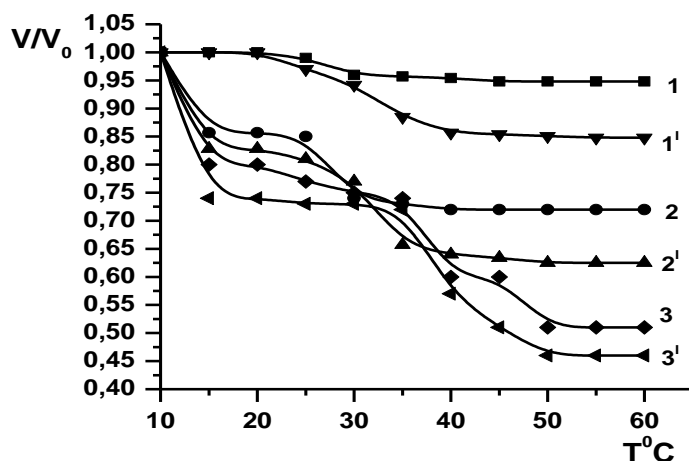
ГЭА-МА - ПВП сополимері гидрогелінің ісіну параметріне әр түрлі концентрациядағы күміс нанобөлшектерінің әсері

БМК құрамы:			Параметрлері	
[ГЭА]:[МА], мол. %	ММ (ПВП)	[Ag ⁺], моль/л	Синтез уақыты τ, мин	α, г/г
90:10	-	-	35	30
	100 000	-	120	28
	360 000	-	70	25
	100 000	0,05	10	27
	100 000	0,10	15	25
	100 000	0,30	10	24
	360 000	0,05	10	26
80:20	-	-	70	26
	100 000	-	90	20
	360 000	-	55	24
	100 000	0,05	10	23
	100 000	0,10	15	26
	100 000	0,30	20	25
	360 000	0,05	10	24
70:30	-	-	40	20
	100 000	-	51	18
	360 000	-	37	17
	100 000	0,05	10	23
	100 000	0,10	15	22
	100 000	0,30	10	21
	360 000	0,05	10	20

Жоғарыда атап өткендей күміс нанобөлшектері бар полимерлер түрлі салада қолданылуына байланысты жұмыста берілген күміс нанобөлшектері қатысындағы ГЭА-МА-ПВП сополимерлері негізіндегі ӨЕТ-дың ісіну кинетикасын анықтау маңызды болып табылады. Бұл жұмыста ісіну кинетикасы өте аз, яғни 20 секунд аралығында қарастырылды. Бұл жағдайда 15 °С температурада құрамында күміс нанобөлшектері бар сополимер ісінеді, ал 40 °С-та күміс нанобөлшектері қатысқан ГЭА-МА - ПВП сополимері жиырылады. Бұның себебі сополимерлер құрамында байланыстар үзіліп, гидрофобты әрекеттесу болмауына байланысты. Сонымен қатар құрамында сызықты ПВП макромолекуласының болуы, оның ТКЕТ-нан жоғары температурада коллапсқа ұшыратуына әкеледі.

Күміс нанобөлшектері қатысында алынған сополимерлердің температураға әсерін зерттеу арқылы оның термосезімтал қасиеті бағаланады. ГЭА-МА – ПВП сополимерінің температураға әсері жүкпен және жүксіз анықталынды. Бұл нәтижелердің мәліметтері салыстырмалы түрде 2-суретте көрсетілген. Суреттен көріп тұрғанымыздай жүк қатысында сополимерлердің температураға адекватты әсері жоғары және СПЛ-ның ТКЕТ-тына жуық температурада үлгілер контракцияға ұшырайды. Бұл күміс нанобөлшектері мен сополимер арасындағы микрогетерогенді тордың түзілуіне

байланысты, мұндай торлар коллапсқа тез ұшырайды, соның нәтижесінде күміс нанобөлшектері қатысындағы СПЛ температураға сезімталдығы жоғары деп жорамалдауға болады.



ӨЕТ алу жағдайлары: [ГЭА]:[МА] = 80:20 моль.%. Жүксіз (1,2,3); жүкпен (1',2',3'); [Ag⁺] = 0,05 (1), 01 (2), 0,3 (3) моль/л;

2-сурет. ГЭА-МА–ПВП сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне күміс нанобөлшектері концентрациясының әсері

Сонымен, ұсынылған жұмыста ГЭА-МА – ПВП негізіндегі өзара енетін торлардың (ӨЕТ) синтезінің негізгі заңдылықтары зерттелінді. Электронды-микроскопия әдісімен ГЭА-МА тігілген сополимерлерінің поливинилпирролидонмен (ПВП) әрекеттесуі нәтижесінде алынған ӨЕТ-дың морфологиясы аңқталынған. Гидрогельдердің ПВП-мен әрекеттесуі сополимердің бастапқы полимерлермен салыстырғанда құрылымы ықшам, ионды емес гель – ПВП жүйесінде пайда болатын полимерлі торлардың контракциясымен жүреді. ӨЕТ құрамына әртүрлі молекулалық массада ПВП енгізу СПЛ-дың термосезімтал қасиетін түрлендірген, сонымен қатар бұл жағдай СПЛ NaCl концентрациясына байланысты не ісінеді, не контракцияға ұшырайды, бұл құрамында сызықты ТКЕТ макромолекуласының болуың, торлардың бір бірімен байланысуымен түсіндіріледі. Стимулсезімтал иондық емес сополимерлердің күміс нанобөлшектеріне әсерін зерттеу олардың термосезімтал қасиеттерін модификациялаудың бір жолы болып табылатыны анықталды. Термоиндуцирленген контракцияның амплитудасының жоғарылағаны байқалады, сонымен бұл құбылысты ПВП функционалды топтарының нанобөлшектердің беткі қабатымен белсенді әрекеттесуіне байланысты.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

П.И. Уркимбаева, А. Акбаева, И.П. Табакаева, Ш.Р. Жетпісбаев, Ж.Ж. Конырбаева

Синтезированы новые взаимопроникающие сетки на основе термочувствительных гидрогелей 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА), метакрилата (МА) и поливинилпирролидона (ПВП), структурированные наночастицами металла, изучено их физико-химическое поведение.

RADIATIVE CHEMICAL SYNTHESIS OF INTERPENETRATING NETWORK ON BASIS OF OIL AND WATER SENSITIVE COPOLYMERS.

P.I. Urkimbayeva, A. Akbaeva, I.P. Tabakayeva, Sh.R. Zhetpiisbayev, Zh.Zh. Konyrbayeva

New interpenetrating network based on 2-hydroxyethyl acrylate (GEA), methacrylate (MA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) thermosensitive hydrogels structured by metal nanoparticles were synthesized and their physical and chemical behaviors were studied.

ӘОЖ 541.64

ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТ - АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ СОПОЛИМЕРЛЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ПОЛИАМФОЛИТТІ ГИДРОГЕЛЬДЕР

П.И. Үркімбаева, А.Қ. Тоқтабаева, М.А. Якияева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

Диметиламиноэтилметакрилат-акрил қышқылы сополимерлер гидрогельдеріне ортаның рН-ның және температурасының әсері зерттелген. Зерттеу барысында осы алынған ДАЭМ-АҚ жаңа полиамфолитті гидрогельдерінің термосезімтал екендігі және поликатионды полимерлерге тән қасиет көрсететіндігі дәлелденген.

Синтетикалық катионды полимерлер бірқатар керемет физика-химиялық қасиеттеріне байланысты фармацевтика және медицина практикасында кеңінен қолданылуда. Теріс зарядталған бактериалды жасушаларға адсорбциялануына байланысты, көптеген катионды полимерлер антимикробты қасиетке ие. Негізінен бұлар, жанама немесе негізгі тізбектерінде - біріншілік, екіншілік, үшіншілік және төртіншілік аммоний топтарын құрайтын азотқұрайтын полимерлер. Антимикробты қасиетке ие катионды полимерлердің ішінде көбірек таралғаны және зерттелгені болып ионендер, полиэтиленминдер, полиамидаминдерді атауға болады. Олардың физиологиялық қасиеттері мен уыттылығы бірқатар құрылымдық факторларға байланысты: негізгі тізбектің табиғатына, алкилді орынбасарлардың құрылымына, оң зарядтардың тығыздығына және таралуына және т.б. Осыған байланысты катионды полимерлерді түрлендіру өзекті мәселе болып табылады /1/.

Ертеректе химиялық физика және жоғары молекулалық қосылыстар химиясы кафедрасында әртүрлі функционалді мономерлердің (гликольдер мен моноэтаноламиннің винил эфиірі, винилалкил эфиірі, акрил қышқылы, 2-метакрилоилоксиэтил-триметиламмоний хлориді, N-изопропилакриламид және т.б.) негізінде сызықты және торлы құрылымды жаңа катионды, анионды және амфотерлі полимерлер синтезделген. Олардың полиакрил қышқылымен, беттік белсенді заттармен, ионды металдармен және т.б. комплекстүзулерінің фундаменталді заңдылықтары зерттелген, мұндай полимерлер мен поликомплексстерді физиологиялық белсенді заттарды тасымалдағыштары, ауыр және асыл металдардың сорбенттері, флокулянттары және т.б. ретінде қолданудың тиімділігі көрсетілген /2,3/.

Ұсынылған жұмыс диметиламиноэтилметакрилат (ДАЭМ) - акрил қышқылы (АҚ) сополимерлері негізінде жаңа гидрогельдер алып, олардың ортаның рН-на және температураға әсерін зерттеуге негізделген.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

ДАЭМ және АҚ полиамфолитті гидрогелдері үшөлшемді сополимерлеу жолымен синтезделді. Тігуші агент ретінде N,N'- метилен-бис-акриламид және инициатор ретінде аммоний персульфаты қолданылды. Синтез 60 °С температурада, молибденді шыныдан жасалынған дәнекерленген ампулада жүргізілді.

Гельдердің ісіну дәрежесі α мына формуламен анықталған:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ісінген}} - m_{\text{кепкен}}}{m_{\text{кепкен}}},$$

мұндағы, $m_{\text{ісінген}}$ – ісінген гельдердің массалары,

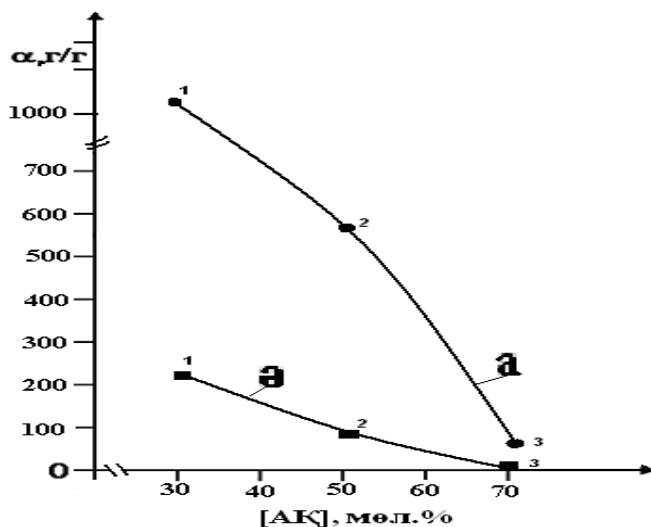
$m_{\text{кепкен}}$ - кепкен гельдердің массалары.

ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің температураның артуы жағдайында алынған (судағы, әр түрлі массалы ПАҚ ерітінділеріндегі) ісіну қасиеттерін зерттедік. Зерттеулер нәтижелері бойынша $f(T)=V/V_0$ тәуелділік графигін алдық.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

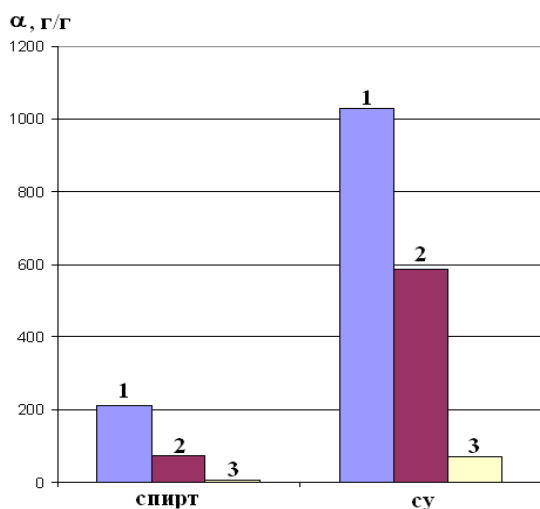
1-суретте ДАЭМ–АҚ сополимерлері гидрогельдерінің судағы және спирттегі ісіну дәрежесіне бастапқы мономерлік қоспа мөлшерінің әсері көрсетілген. ДАЭМ-ның концентрациясының азайған сайын тігілген сополимерлердің шығымының төмендейтіндігі, ал ДАЭМ-АҚ сополимерлерінің гидрогельдерінің судағы және спирттегі бірқалыпты ісіну дәрежесі (α) жоғарылайтындығы көрініп

түр. Біз байқаған ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің α шамасының жоғарылауын активтілігі төмен мономер ДАЭМ-ның концентрациясын арттырғанда тігілу дәрежесінің төмендеуімен түсіндіруге болады. Алынған нәтижелер 2-суреттегі диаграммаларда көрсетілген.



1-сурет. ДАЭМ–АҚ сополимерлері гидрогельдерінің судағы (а) және спирттегі (ә) ісіну дәрежесіне БМҚ мөлшерінің әсері

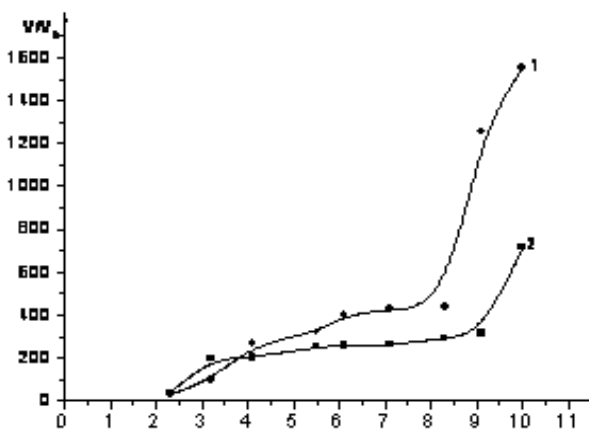
БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ])=70:30 (1); 50:50 (2); 30:70 (3) моль. %



2-сурет. ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің спирттегі және судағы ісіну дәрежесі

БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ])=70:30 (1); 50:50 (2); 30:70 (3) моль. %

ДАЭМ-АҚ сополимер гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне ортаның рН-ның әсері зерттелген. 3-суреттен алынған мәліметтер бойынша жаңа гидрогельдер поликатиондарға тән қасиет көрсетеді, яғни мұнда гидрогель қышқыл ортада жиырылып, сілтілік ортада ісінді. Мысалы, БМҚ ([ДАЭМ]:[АҚ])=70:30 моль. % үшін рН=3 –те ісіну қабілеті 100 болса, рН=10 –да 1500-ге жетеді. Ал, БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ])=30:70 моль. % үшін рН=3-те ісіну қабілеті 200 болса, рН= 10-да ісіну қабілеті 700 шамасында болады.



3-сурет. ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидрогельдерінің ісіну параметрлеріне ортаның рН-ның әсері

БМҚ([ДАЭМ]:[АҚ]) = 70:30 (1); 30:70 (2) моль. %

ДАЭМ-АҚ сополимерлер гидrogельдерінің құрамындағы АҚ мөлшері артқан сайын оның ісіну дәрежесі төмендейді.

Температураның өзгеруімен көлемдік фазалық ауысуға қабілетті гидrogельдерді үш топқа классификациялауға болады:

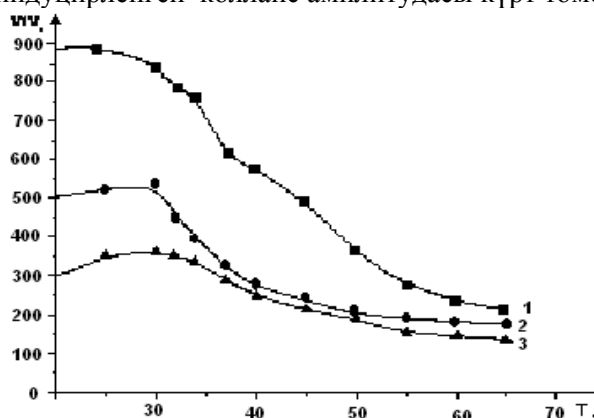
1. термоісінетін полимерлер – температураның жоғарылауымен көлемдерін ұлғайтады, оларды акриламид, акрил және метакрил қышқылы және т.б. сияқты гидрофильді мономерлерден синтездейді;

2. термосығылатын гидrogельдер – керісінше, қыздырғанда коллапсқа ұшырайтын полимерлер, оларды гидрофобты топтары бар N-метилакриламид, N,N'-диметилакриламид және N-изопропилакриламидтен алады;

3. сыртқы ортаның жағдайына байланысты ісінетін немесе сығылатын гидrogельдер /4/.

Термосығылатын немесе термосезімтал гидrogельдердің практикалық жағынан маңызы зор. Олар полярлы, сондай-ақ полярсыз топтар құрайды. Олардың суға ынтықтылығы полярлы топтардың су молекуласымен сутектік байланыс түзуімен және арнайы гидрофобты әрекеттесулерімен анықталады. Макромолекуланың полярсыз топтары сумен ұшырасудан қашады және бір бірімен ассоциацияланады. Гидрофобты әрекеттесулердің күші гидрофобты гидратацияға қатысатын су молекуласының санына пропорционалды және температурамен жоғарылайды /5/. Сондықтан, әрекеттесу ауданы үлкен гидрофобты топтар төменірек температурада фазалық ауысуға ұшырайды. Сонымен бірге бұл кезде су нашар еріткіш болады, және температураның бір шамасында мұндай полимерлердің сулы ерітінділері екі фазаға бөлінеді – полимермен байытылған және практикалық полимері жоқ су. Бұл құбылыс көрінетін температура төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) деп аталады.

ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидrogельдерінің температураның артуы жағдайында алынған ісіну қасиеттері жайлы мәліметтер 4-суретте көрсетілген. Жаңа ДАЭМ-АҚ сополимерлерінің полимерлі гидrogельдеріне термоиндуцирленген коллапс – температураның жоғарылауымен ісіну параметрлерінің күрт өзгеруі тән екендігі айқын көрініп тұр. Бастапқы мономерлік қоспаның әртүрлі шамасында алынған гидrogельдер, температураны бөлме температурасынан 30°C-ге арттырғанда, бастапқы көлемдерімен салыстырғанда ұлғая, яғни ісіне бастайды. Бұл құбылысты жүйедегі ионды топтардың температураның артуымен жалпы ісіну қысымына қосатын үлесінің артуымен түсіндіруге болады. Температураны ары қарай жоғарылату гидrogельдердің ықшамдалуына апарады. Атап айтқанда, ДАЭМ буындарының мөлшері 70% үлгі бастапқы көлемін 4 есе ықшамдаса, катионды буынның шамасы төмен тігілген полимер 2,5-3 есеге дейін жиналады. Бақыланған эффектерді гидrogель – су жүйесіндегі сутегілік байланыстардың үзілуімен және ДАЭМ-АҚ сополимерлері құрамындағы ДАЭМ буындарының гидрофобтық әрекеттесулерінің үдеуімен түсіндіруге болады. Тордың құрамында АҚ-ның құрамы төмендеген сайын, алынған гидrogельдердің ісіну параметрлері жоғары мәндерге ығысады, соған сәйкес ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидrogельдерінің термоиндуцирленген коллапс амплитудасы күрт төмен болады.



4-сурет. ДАЭМ-АҚ сополимерлері гидrogельдерінің ісіну параметрлеріне температураның әсері

БМҚ([ДАЭМ]:[АК])=70:30 (1); 50:50 (2); 30:70 (3) моль. %

Сонымен, ұсынылған жұмыста катионды ДАЭМ және анионды АҚ негізінде жаңа полиамфолитті гидrogельдер алынды. Олардың ісіну параметрлері сополимердегі АҚ тобының шамасына тәуелді екені анықталды. ДАЭМ-АҚ сополимерлері негізінде алынған гидrogельдер гидrogель-ерітінді шекарасында ортаның рН-на және температураға байланысты өзгеретіні анықталды және осы алынған гидrogельдердің поликатиондарға тән қасиет көрсететіндігі тағайындалды.

Әдебиеттер

1. Safrany A. Synthesis and characterization of superclean thermo reversible copolymer hydrogels // Rad. Phys. and Chem. – 1999. – Vol. 55. – P. 121–126
2. Хуторянский В.В., Сергазиев А.Д., Фелелова Н.А., Мун Г.А., Нуркеева З.С., Rosiak J.M. Ассоциация 2-метакрилоилоксиэтилтриметил-аммония хлорида с бензилпеницилином // Вестник КазГУ. Сер. хим. - 2001. - №2(22). - С. 264-265.
3. Rakhmetullaeva, R.K., Nurkееva, Z.S., Sergaziyev, A.D., Dubolazov, A.V. Novel copolymers of N-isopropylacrylamide and vinyl ether of ethyleneglycol // Eurasian Chem. Tech. Journal. – 2004. - Vol.6. –P.279-284.
4. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Шевелева Т.В. Влияние α -метильных групп на комплексообразующие свойства и структурные переходы в макромолекулах (со)полимеров N-изопропилакриламида и N-изопропил(мет)акриламида в водных средах // Высокомолекул. соед. – 2002. – Т.44Б, №9. – С. 1578–1581.
5. Галаев И.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине // Ж. Успехи химии.-1995.-64, 5.- С.505-524.

НОВЫЕ ПОЛИАМФОЛИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА - АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

П.И. Уркимбаева, А.К. Токтабаева, М.А. Якияева

Изучено влияние температуры, pH-среды на параметры набухания новых полиамфолитных гидрогелей на основе диметиламиноэтилметакрилата с акриловой кислотой. В работе показано, что новые полиамфолитные гидрогели являются термочувствительными и относятся к поликатионным полимером.

THE NEW POLYAMPHOLYTIC HYDROGELS BASED ON COPOLYMERS OF DIMETHYLAMINOETHYLMETACRYLATE - ACRYLIC ACID.

P.I. Urkimbaeva, A.K. Toktabaeva, M.A. Yakiyayeva

The effect of temperature, pH of the parameters of the swelling of new polyampholytic hydrogels based on dimethylaminoethylmethacrylate with acrylic acid was studied. It is shown that this new polyampholytic hydrogels are temperature-sensitive and refer to polycationic polymers.

УДК 541.64

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ГИДРОФИЛЬНЫЕ АССОЦИАТЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.М. Шайхутдинов, Г.А. Мун

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Алматы, Казахстан, e-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz

В обзоре систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и интерполимерных комплексов (ИПК), проводимых авторами с сотр. в течение последних 20 лет. Выявлен ряд фундаментальных закономерностей по влиянию факторов различной природы (pH, ионная сила, температура, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепи и т.п.) на процесс комплексообразования нейнных полимеров с поликарбоновыми кислотами в водных растворах. В качестве количественного критерия комплексообразующей способности полимеров использована критическая величина pH комплексообразования ($pH_{крит}$). Показано, что все системы можно в зависимости от значения $pH_{крит}$ подразделить на два класса – сильнокомплексующие и слабовазаимодействующие. Методом люминесцентной спектроскопии установлено существование двух типов $pH_{крит}$, определяющих область существования гидрофобных ИПК и гидрофильных ассоциатов.

Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в растворах на протяжении многих лет неизменно привлекают пристальное внимание исследователей [1-4]. В значительной степени это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий интерполимерные

комплексы (ИПК), образованные водородными связями, по-существу, представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих ценными в научном и практическом отношении свойствами, заметно отличающимися от свойств исходных полимерных компонентов. Кроме того интерес к изучению ИПК данной разновидности наряду с широким спектром возможного эффективного применения продиктован, в том числе, возможностями их использования при моделировании поведения биологических макромолекул. (Строго говоря, «двойная спираль ДНК» представляет собой интерполимерный комплекс, стабилизированный водородными связями.) С физико-химической точки зрения вирусы также представляют собой ИПК, причем многие их свойства также определяются спецификой формирования водородных связей между отдельными молекулами, формирующими вирус.

Механизм формирования ИПК является достаточно сложным и зависит от множества внешних и внутренних факторов, определяющих стабильность и структуру поликомплексов. Однако, несмотря на интенсивные исследования в этом направлении, до постановки цикла настоящих исследований оставался неясным или дискуссионным целый ряд важных аспектов, касающихся закономерностей влияния таких факторов как pH среды, температура, ионная сила, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепей на процесс комплексообразования неионных полимеров с поликарбонowymi кислотами. В данной статье систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и ИПК, проводимых авторами с сотр. на химическом факультете КазНУ им. аль-Фараби в течение последних 20 лет.

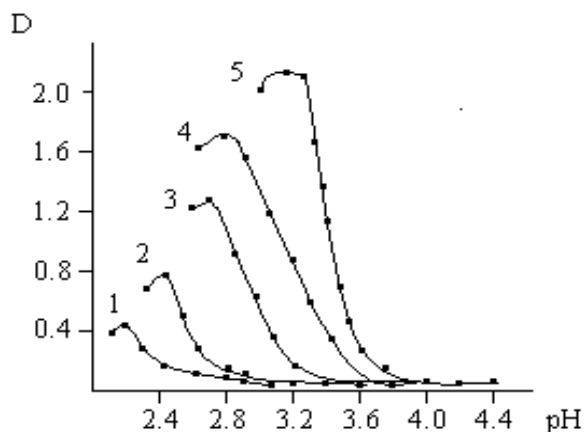
Процессы образования ИПК характеризуются рядом критических явлений, проявляющихся в существенной зависимости свойств системы от незначительного изменения различных параметров внешней среды. Так, еще в первых обзорных работах /2,3/ было показано существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых, процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. Кроме того, образование полимер-полимерных комплексов требует наличия минимального критического содержания функциональных групп в полимере /5/, чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При этом, по мнению ряда авторов /4/, образование ИПК в водных растворах возможно лишь ниже определенной критической величины pH ($pH_{\text{крит}}$), поскольку в структуре поликарбонowych кислот способность к образованию водородных связей проявляют лишь неионизованные карбоксильные группы. Впервые существование критической величины pH комплексообразования в системе неионный полимер-поликарбоновая кислота было продемонстрировано Tsuchida с сотр. в работе /6/, в которой величина $pH_{\text{крит}}$ была определена гравиметрическим методом. Позже оценка значений $pH_{\text{крит}}$ была осуществлена Барановским и др. /7/. методом вискозиметрии. При этом было показано, что выше величины $pH_{\text{крит}}$ наблюдается резкое увеличение вязкости полимерного раствора, что связано с разрушением компактной структуры ИПК. Однако, гравиметрический и вискозиметрический методы определения $pH_{\text{крит}}$ являются достаточно трудоемкими, при этом не всегда достигается достаточно высокая точность.

В своих исследованиях для оценки $pH_{\text{крит}}$ мы использовали метод турбидиметрии, поскольку кривые зависимости мутности (оптической плотности) водных растворов смесей поликарбоновая кислота – неионогенный полимер от pH при достижении определенной кислотности, соответствующей величине $pH_{\text{кр}}$ характеризуются резким повышением мутности системы, что обусловлено фазовым расслоением вследствие формирования компактной структуры ИПК, характеризующегося более высокой гидрофобностью по сравнению с исходными полимерными компонентами. Это определяет возможность реализации простой методики оценки величины $pH_{\text{крит}}$, обеспечивающей достаточно высокую степень точности /8/.

Критические значения pH комплексообразования зависят от природы взаимодействующих макромолекул, концентрации, ионной силы и других внешних и внутренних факторов системы. В связи с этим нами, предложено использовать значения критических pH комплексообразования в качестве количественного критерия способности системы неионогенный полимер - поликарбоновая кислота к образованию интерполимерного комплекса (ИПК) /8/. Увеличение $pH_{\text{крит}}$, свидетельствует об усилении способности макромолекул к образованию ИПК, и наоборот, сдвиг данной величины в область более низких pH указывает на снижение комплексообразующей способности системы. Это позволяет установить ряд основных закономерностей по влиянию различных факторов на устойчивость поликомплексов, образованных водородными связями в водном растворе.

На рисунке 1 в качестве примера представлены данные по исследованию влияния концентрации взаимодействующих полимерных компонентов на их комплексообразование в водном растворе,

полученные методом турбидиметрии для эквимольных смесей сополимера (СПЛ) винилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) и полиакриловой кислоты (ПАК). Видно, что при достижении определенного значения кислотности среды, соответствующего $pH_{крит.}$, наблюдается резкое повышение мутности или оптической плотности (D) системы, что вполне однозначно свидетельствует о кооперативном процессе формирования ИПК, сопровождающимся, как уже отмечалось, фазовым разделением. При этом повышение концентрации полимеров в растворе приводит к сдвигу величин $pH_{крит.}$ в область более высоких значений [9,10], т.е. способствует более эффективному комплексобразованию в данной системе. Наблюдаемые эффекты, очевидно, обусловлены тем, что увеличение концентрации несколько подавляет ионизацию поликислоты и смещает равновесие в сторону образования ИПК, стабилизированных водородными связями.



[СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ]=[ПАК]=0.002 (1); 0.005 (2); 0.01 (3); 0.03 (4); 0.05 (5), мол/л

Рисунок 1 - Зависимость мутности эквимольных смесей водных растворов СПЛ ВЭЭГ:ВБЭ=85,3:14,7 и ПАК от pH среды

С использованием данной методики в ряде работ [11-14], было установлено, что повышение молекулярной массы полимеров, а также переход от гомополимеров к сополимерам, содержащим наряду с протоноакцепторными звеньями, гидрофобные фрагменты, сопровождается повышением способности системы к образованию ИПК. Следовательно, введение мономерных звеньев, не образующих водородные связи, в состав взаимодействующих полимеров не всегда снижает устойчивость ИПК в водных растворах за счет нарушения комплементарности, как это предполагалось авторами работы [1,3]. Напротив, наличие в макроцепях фрагментов, склонных к гидрофобным взаимодействиям, способствует возрастанию комплексобразующей способности полимеров и устойчивости ИПК. Данный эффект особенно выражен для неионных полимеров, обладающих нижней критической температурой растворения в воде (НКТР).

В литературе до постановки настоящей работы продолжал оставаться дискуссионным вопрос о влиянии ионной силы растворов на стабильность ИПК, образованных водородными связями. Так, по мнению одних авторов введение низкомолекулярного электролита в водный раствор сопровождается снижением стабильности образующегося ИПК [15], в других работах, напротив, сообщается о том, что увеличение ионной силы способствует комплексобразованию [16].

С использованием $pH_{крит.}$ в качестве количественного критерия способности полимеров к комплексобразованию нами систематически исследовано влияние ионной силы на интерполимерные взаимодействия ПАК с рядом неионных полимеров [11, 17-21].

При этом было установлено, что все изученные полимеры можно разделить на 2 группы – слабо комплексообразующие (с относительно низким значением $pH_{крит.}$, около 2) и сильно комплексообразующие, для которых характерно наличие высоких значений $pH_{крит.}$ (около 4 и выше). Первую составляют полимеры для которых повышение ионной силы при комплексобразовании с ПАК сопровождается сдвигом $pH_{крит.}$ в область больших значений, что связано с усилением комплексобразующей способности полимеров. В данную группу входят гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), метилцеллюлоза (МЦ), полиакриламид (ПААМ), полидиметилакриламид (ПДМААМ), полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС), поливиниловый эфир этилен и диэтиленгликоля, ПГЭА и ряд

сополимеров. Для второй группы полимеров - гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ), поли-N-изопропилакриламид (НИПААМ), ПВМЭ, поли-N-винилпирролидон (N ВП) добавление солей в растворы ИПК приводит к понижению $pH_{крит.}$, что указывает на ослабление полимер-полимерных взаимодействий.

Рассмотрим вероятные причины двойственного влияния ионной силы на комплексообразующую способность приведенных выше полимеров по отношению к ПАК. В связи с этим необходимо отметить, что введение солей в систему неионный полимер – ПАК - растворитель сопровождается двумя конкурирующими процессами: дополнительной диссоциацией карбоксильных групп ПАК и ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к полимерам. Первый фактор является неблагоприятным, так как лишь недиссоциированные функциональные группы ПАК могут участвовать в формировании водородных связей. Напротив, второй фактор усиливает гидрофобные взаимодействия в водной среде, что способствует дополнительной стабилизации поликомплексов. Очевидно, что для слабо комплексующих полимеров доминирует второй фактор, а для сильно комплексующих в доминирующем является процесс усиления диссоциации карбоксильных групп.

В работах /22, 23/ впервые для определения критических значений комплексообразования в смесях водных растворов ПАК и неионных полимеров был использован метод люминесцентной спектроскопии, который, как известно, обладает высокой чувствительностью к изменению полярности среды /24-26/. Это позволяет детально изучить межмакромолекулярные взаимодействия, которые, как известно, могут сопровождаться формированием гидрофобных ИПК, стабилизированных водородными связями. В цитируемых работах в качестве люминофора был использован пирен. При этом в качестве критерия гидрофильно-гидрофобного баланса среды использовалась величина отношения интенсивностей третьего вибрационного пика ($I_3=383.5$ нм) к первому ($I_1=373.0$), как это и принято в большинстве работ по люминесцентной спектроскопии /24-26/. Увеличение этого отношения соответствует повышению гидрофобности среды.

На рисунке 2 представлены данные, полученные методами турбидиметрии и люминесцентной спектроскопии для эквимольной смеси водных растворов термочувствительного сополимера (СПЛ) 2-гидроксиэтиакрилата (ГЭА) и бутилакрилата (БА) и ПАК. Из рисунка 2а видно, что при достижении кислотности среды, соответствующей $pH_{крит.}$, раствор мутнеет, что свидетельствует о формировании ИПК, гидрофобность которого выше, чем у исходных компонентов. Из приведенных данных также следует, что при переходе от гомополимера ГЭА (ПГЭА) к СПЛ ГЭА-БА величины $pH_{крит.}$ сдвигаются в область более высоких значений, т.е. термочувствительные СПЛ проявляют более выраженную способность к комплексообразованию, чем гомополимер.

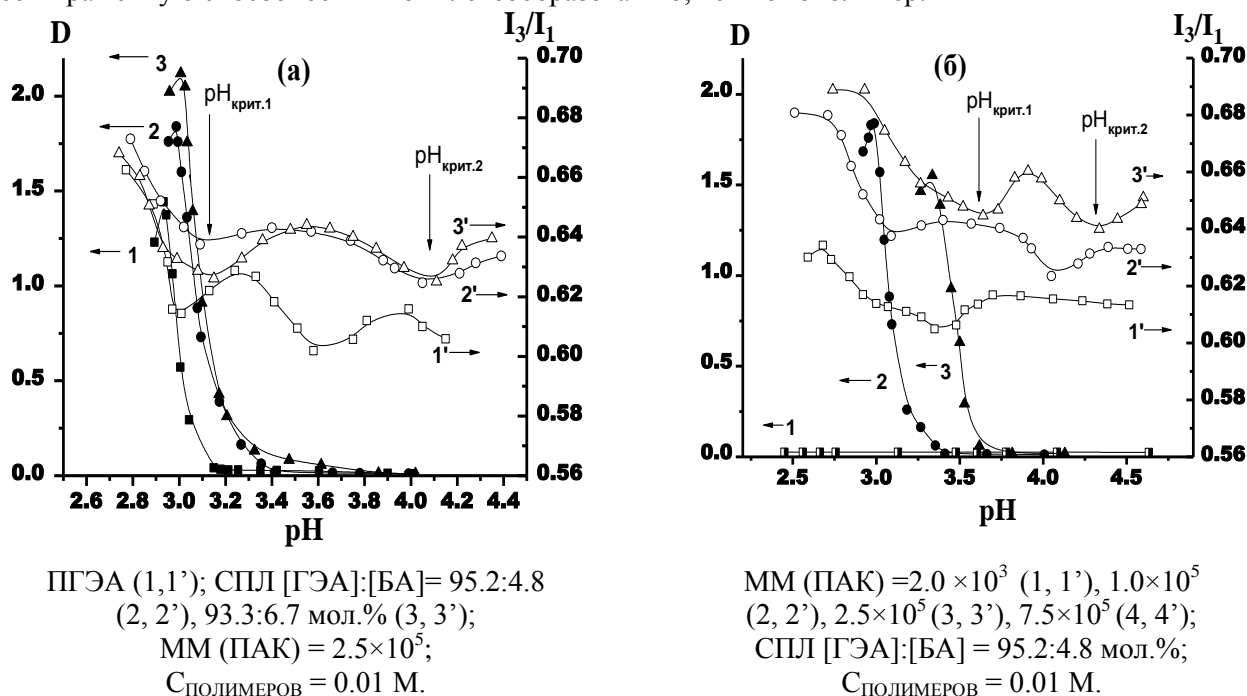


Рисунок 2 - Влияние pH на оптическую плотность (1, 2, 3) и I_3/I_1 (1', 2', 3') водных растворов СПЛ ГЭА-БА с ПАК

Кривые люминесцентной спектроскопии, представленные на рисунке 2а, имеют 2 выраженных минимума, которые указывают на существование двух критических значений pH комплексообразования – $pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$ /22/. Выполнение условия $pH < pH_{крит.1}$ отвечает области существования гидрофобных ИПК, а условия $pH_{крит.1} < pH < pH_{крит.2}$ – области гидрофильных ассоциатов. В области $pH > pH_{крит.2}$ взаимодействие не происходит. При переходе от гомополимера к СПЛ ГЭА-БА, оба типа критических pH сдвигаются в область более высоких значений (рисунок 2а), что хорошо согласуется с данными турбидиметрии.

Результаты аналогичных измерений в зависимости от молекулярной массы ПАК представлены на рисунке 2б. Видно, что ПАК с большим значением ММ формирует более устойчивый комплекс ($pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$ сдвигаются в область высоких значений с ростом ММ). Для системы с низкомолекулярной ПАК (ММ=2000), на кривой турбидиметрии повышения мутности (D) не наблюдается, т.е. гидрофобные ИПК в этом случае не формируются. Однако для ПАК с таким значением ММ в данных условиях возможно образование гидрофильных ассоциатов, что отчетливо проявляется в наличии минимума на кривой люминесцентной спектроскопии, отвечающего $pH_{крит.2}$.

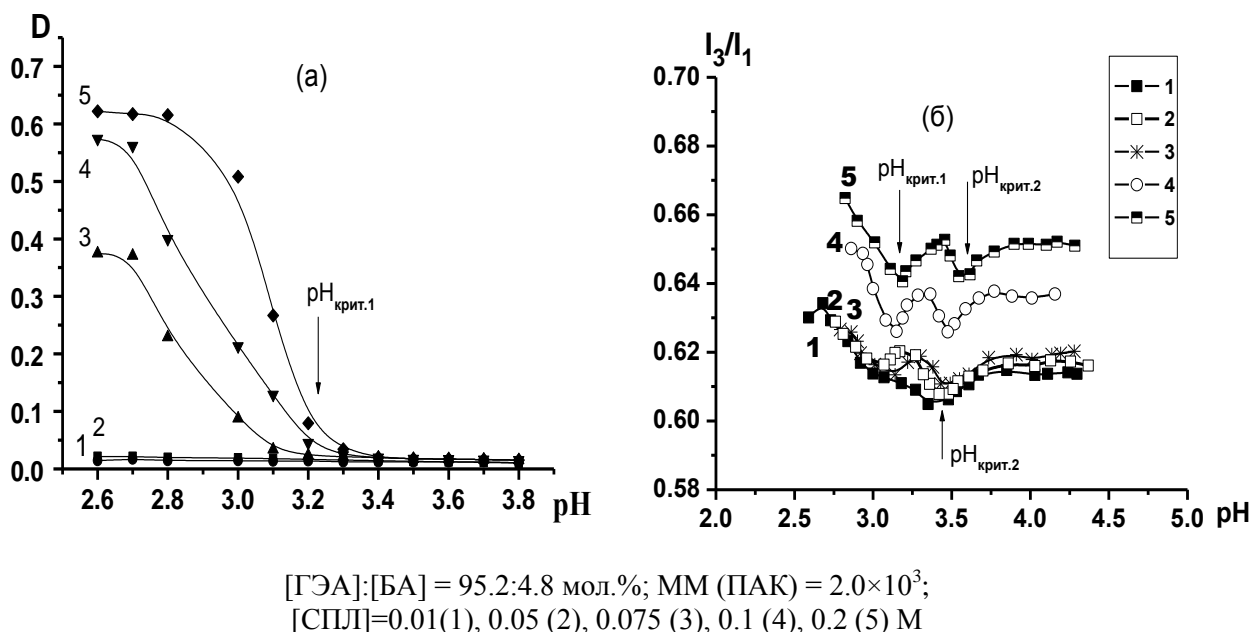


Рисунок 3 - Влияние pH на оптическую плотность (а) и на I_3/I_1 (б) водных растворов СПЛ ГЭА-БА/ПАК при варьировании концентрации полимеров

Как было показано выше, способность системы к комплексообразованию возрастает при повышении концентрации раствора, что проявляется в сдвиге $pH_{крит.1}$ в область более высоких значений (рисунок 1). Это имеет место и для рассматриваемых СПЛ с низкомолекулярной ПАК: при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным на турбидиметрических кривых отчетливо проявляется (рисунок 3а) наличие $pH_{крит.1}$.

В этой области формируются гидрофобные ИПК, а раствор испытывает фазовое разделение и мутнеет. На кривых люминесцентной спектроскопии (рисунок 3б) для более концентрированных растворов имеется минимум, отвечающий не только $pH_{крит.2}$, но и $pH_{крит.1}$; величина последнего совпадает с данными турбидиметрии. Следовательно, взаимный переход между гидрофобным ИПК и гидрофильным ассоциатом можно индуцировать не только изменением pH среды, но и концентрации раствора в соответствии (рисунок 4).

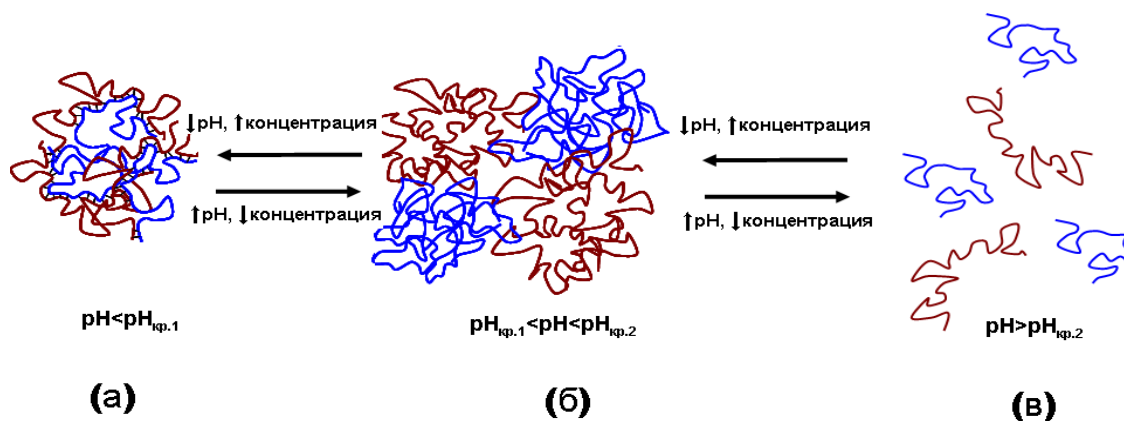


Рисунок 4 –Схема переходов между областями существования ИПК, интерполимерных гидрофильных ассоциатов и смесью невзаимодействующих макромолекул

Таким образом, интерполимерный комплекс (классический ИПК) образован кооперативной системой водородных связей, способствующей компактизации объема взаимодействующих (взаимно-проникающих) клубков комплементарных макромолекул (модель «застежка-молния» с дефектами). Гидрофильный ассоциат формируется при участии значительно меньшего количества водородных связей, чем ИПК, при этом макромолекулы ПАК включенные в состав ассоциата имеют большую степень ионизации, чем макромолекулы ПАК образующие обычный ИПК. При этом формирование интерполимерного гидрофильного ассоциата не сопровождается компактизацией взаимодействующих макромолекул (рисунок 4).

Литература

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соед. 1979. Т.21А. № 2. С.244.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. 1981. V.41. P.99.
4. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. 1982. 45. P.1.
5. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Критические явления при образовании интерполимерных комплексов // Вестн. АН КазССР. 1989. № 10. С.43-47.
6. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acid) // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.- 1975.- V.13, № 7 - P.1505-1514.
7. Baranovsky V., Petrova T., Rashkov I. Complex formation between poly(methacrylic acid) and poly(propylene glycol) in aqueous solutions // Eur. Polym. J. 1991. V.27. P. 1045.
8. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials (Review)// Polymer Sci., Т.43Б, №3, С.146-155, 2001.
9. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B. Effect of copolymer composition on interpolymer complex formation of (co)poly (vinyl ether)s with poly(acrylic acid) in aqueous and organic solutions // Macromol. Rapid Commun.-2000.-V.21.7.-P.381-384.
10. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Complex formation of methylcellulose with poly(acrylic acid) // Polym. Int. 2000. 49: 867-870.
11. Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Bitekenova A.B. Complexation of Poly(acrylic acid) with Poly(vinyl methyl ether) in the Presence of Inorganic Salts and Lidocaine Hydrochloride // Polymer Science, Ser. B, 2003, V. 45, No. 11–12, P. 365–369.
12. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V., Kan V. A., Sergaziyev A. D., Shaikhutdinov E. M. Effect of Hydrophobic Interactions on Complexing Behavior of Vinyl Ether Copolymers // Polymer Sci., B, T.43, №10, С.1867-1872, 2001.
13. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethyleneglycol with poly(acrylic acid), *Colloid Polym Sci*, 280 3, 282-289 (2002).
14. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Akhmetkalieva G.T., Shmakov S.N., Khutoryanskiy V.V., Lee S.C., Park K. Novel Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymer based on 2-hydroxyethyl acrylate and Vinyl Butyl Ether and Their Interactions with Poly(acrylic acid) // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2006, V. 44, P. 195-204.
15. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. Комплексообразование в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и его сополимерами // Высокомолек. соед. 1989. Т.31.А. № 8. С.1691-1697.

16. Staikos G., Tsitsilianis C. Viscometric investigation of poly(acrylic acid) – polyacrylamide interpolymer association // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V.42. P.867-872.
17. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziev A.D. Complex formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. I.Effect of low molecular salts and phenols additives // Eur.Polym.J.-2001.-V.37.6.-P.1233-1237.
18. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Interpolymer complexes of methylcellulose with polycarboxylic acids in aqueous solutions // Polymer Science B, 3-4, P.73-76 (2001).
19. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Interpolymer complexes of water-soluble nonionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications (Review) // Macromol. Biosci. 2003, 3, 283-295.
20. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., V. V. Khutoryanskiy V. V., Dubolazov A.V. Effect of pH and Ionic Strength on Complex Formation between Poly(acrylic acid) and Hydroxyethyl Cellulose in Aqueous Solutions // Polymer Science, Ser. B, 2003, Vol. 45, No. 11–12, 3. 361–364.
21. Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V. pH and salt effects on interpolymer complexation via hydrogen bonding in aqueous solutions // Polym. Int., 2004, V. 53, P. 1382-1387.
22. Khutoryanskiy V.V., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A. pH Effects in the Complex Formation and Blending of Poly(acrylic acid) with Poly(ethylene oxide), Langmuir, 2004, 20, 3785-3790.
23. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Beissegul A.B., Dubolazov A.V., Urkimbaeva P.I., Park K., Khutoryanskiy V.V. Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymers Based on 2-Hydroxyethyl Acrylate and Butyl Acrylate // Macromol. Chem. Phys. – 2007. - V. 208, #9. - P. 979-987.
24. Olea A.F., Thomas J.K. Fluorescence studies of the conformational changes of poly(methacrylic acid) with pH // Macromolecules- 1989.- V.22. - P.1165-1169.
25. Amiji, M. M. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution // Carbohydrate Polymers - 1995. - V.26. - P.211–213
26. Sivadasan K., Somasundaran P., Turro N.J. Fluorescence and viscometry of complexation of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) and hydrolysed poly(acrylamide) // Colloid Polym. Sci. - 1991. - V.269. - P.131-137.

ИОНСЫЗ ПОЛИМЕРЛЕР МЕН ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕГІ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Е.М. Шайхутдинов, Г.А. Мун

Шолуда авторлардың әріптестерімен соңғы 20 жылда макромолекулааралық реакциялар мен интерполимерлі комплекстер саласында жүргізген іргетасты зерттеулері жүйеленген және толықтырылған. Ионсыз полимерлердің полиакрил қышқылымен сулы ортада комплекстүзу процесіне табиғаты әр түрлі факторлардың (рН, иондық күш, температура, макротізбектің гидрофильді-гидрофобты балансы және т.б.) әсері зерттелген. Полимерлердің комплекстүзу қабілеттілігін сандық бағалау критерийі ретінде комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы ($pH_{дағд.}$) қолданылған. Барлық жүйелерді $pH_{дағд.}$ мәні бойынша екі класқа – күшті комплекстүзетіндер және әлсізәрекеттесетіндерге ажыратылатындығы тағайындалған. Люминесценттік спектроскопия әдісі арқылы әрекеттесу барысында комплементарлы макромолекулалардың комплекстүзу қабілеттілігін және конформациялық күйлерін анықтайтын $pH_{дағд.}$ екі түрі болатындығы тағайындалған.

INTERPOLYMER REACTIONS OF NONIONIC POLYMERS WITH POLYACRYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS

Е.М. Shaikhutdinov, G.A. Mun

Results of fundamental investigations in the intermacromolecular reactions and interpolymer complexes to be performed by authors with co-workers within last 20 years have been intergrated and summarized in the present review. The raw of fundamental regularities in the effect of factors of different nature (pH, ionic strength, temperature, hydrophilic-hydrophobic balance of macrochain, etc.) on the complexation of nonionic polymers with polycarboxylic acids in aqueous solutions has been revealed. Critical pH upon complexation ($pH_{crit.}$) has been used for evaluation of the complexing ability of the polymers. It was shown that depending on $pH_{crit.}$ all systems can be divided into 2 groups, namely, weak complexing and strongly complexing. The existence of two critical pH upon complexation responsible for formation typical interpolymer complexes and hydrophilic associations has been demonstrated by the method of luminescence spectroscopy.

УДК 541(64+49):547.39

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейткалиева, А.Ж. Женисова, С.Х. Хусайн, А.А. Турганбаева

КазНТУ им. К.И. Сатпаева. г. Алматы, Казахстан, sarah_khussain@mail.ru

Исследованы межмакромолекулярные взаимодействия сополимеров на основе простых виниловых эфиров (винилового эфира моноэтаноламина и винилбутилового эфира) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с полиакриловой и полиметакриловой кислотой, а также изучено влияние интерполимерных взаимодействий на адсорбцию полимеров на границе раздела водный раствор-воздух. Наблюдаемое синергетическое увеличение поверхностной активности макромолекул в смесях полиэлектролитов объяснено образованием интерполимерных комплексов сополимер-поликислота.

Одним из уникальных свойств полиэлектролитов является способность к кооперативному взаимодействию с другими химически комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов. Как известно, для модификации свойств полимеров и расширения возможностей их практического применения все чаще используют интерполимерные реакции, приводящие к образованию полимер-полимерных комплексов (поликомплексов). Полиэлектролитные комплексы являются весьма перспективными для практического использования, в частности, в качестве структурообразователей почв, стабилизаторов коллоидных систем, в медицине и т.д. /1, 2/.

Знание закономерностей изменения свойств полимеров в ходе интерполимерных реакций открывает широкую перспективу целенаправленного регулирования их физико-химических и поверхностных свойств и получения высокомолекулярных соединений с новыми свойствами, не характерными для индивидуальных полимеров /3/. С этой точки зрения интерполимерные реакции, приводящие к образованию нового класса ПАВ являются перспективными для создания эффективных высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ВМПВ), которые могут найти широкое практическое применение.

В настоящей работе исследованы межмакромолекулярные взаимодействия сополимеров на основе простых виниловых эфиров (винилового эфира моноэтаноламина и винилбутилового эфира) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и её натриевой соли с полиакриловой и полиметакриловой кислотой. Определены поверхностно-активные свойства синтезированных поликомплексов путем изучения их адсорбции на границе раздела водный раствор-воздух.

Экспериментальная часть

Методика синтеза сополимеров винилового эфира моноэтаноламина (ВЭМЭА) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (Na-АМПС) и винилбутилового эфира (ВБЭ) с 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой (Н-АМПС) описаны в работах /4,5 /.

Составы синтезированных сополимеров найдены из данных элементного анализа и потенциометрического титрования.

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов полимеров определяли модифицированным методом Вильгельми /6/.

Потенциометрическое титрование растворов проводили в термостатированной с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$ стеклянной ячейке с помощью рН-метра Testo 230.

Вязкость растворов полимеров определяли в вискозиметре Убеллоде при 298 К.

Полиакриловую кислоту (ПАК) (Япония) с молекулярной массой $4,5 \cdot 10^5$ использовали без дополнительной очистки.

Полиметакриловая кислота (ПМАК) синтезирована из метакриловой кислоты методом радикальной полимеризации и использована фракция с молекулярной массой $1,7 \cdot 10^5$.

Комплексообразование между сополимером и поликислотой исследовали методами потенциометрии и вискозиметрии в водном растворе. Поликомплексы получали путем постепенного добавления в раствор сополимера различного объема раствора ПАК и ПМАК при интенсивном перемешивании. При этом концентрация сополимера ВБЭ- Н-АМПС и ВЭМЭА- Na-АМПС в смеси

поддерживалась постоянной ($5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л). При расчете концентрации раствора полимеров за молярную массу брали молярную массу мономерного звена.

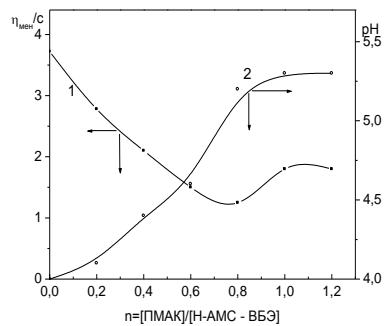
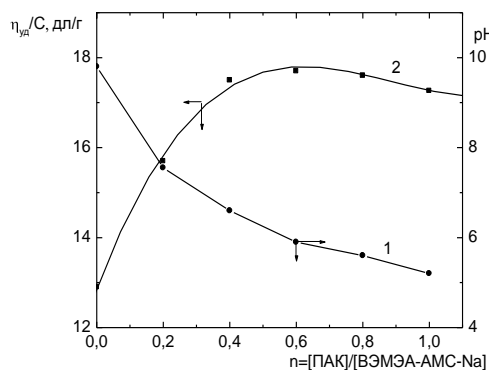
Результаты и их обсуждение

На рисунке 1,2 представлены результаты потенциометрического и вискозиметрического титрования раствора сополимера ВЭМЭА – Na-АМПС и ВБЭ-Н-АМПС при добавлении ПАК и ПМАК.

Как видно из рисунка 1, водный раствор сополимера имеет щелочную среду (рН=9.8), что обусловлено присутствием основных аминогрупп в составе сополимера. При добавлении поликислоты в раствор сополимера, аминогруппы последнего взаимодействуют с карбоксильными группами ПАК по кислотно-основному механизму. Это приводит к снижению рН (кривая 1, рисунок 1) вследствие уменьшения концентрации гидроксид-ионов и к увеличению вязкости раствора сополимера (кривая 2, рисунок 1). Увеличение приведенной вязкости раствора сополимера с ростом относительной концентрации ПАК в смеси можно объяснить тем, что макромолекула сополимера в своем составе имеет как положительно заряженные (аминогруппы), так и отрицательно заряженные (сульфонатные) функциональные группы. В водной среде эти группы могут взаимодействовать между собой, блокируя друг друга (внутримолекулярные солевые связи).

Так как в составе сополимера молярное содержание сульфонатных групп (83 мол. %) в несколько раз превышает количество аминогрупп (17 мол.%), макромолекулы сополимера в целом заряжены отрицательно. При добавлении ПАК в раствор сополимера ВЭМЭА – Na-АМС из-за взаимодействий карбоксильных групп поликислоты с аминогруппами сополимера внутримолекулярные солевые связи в макромолекулах сополимера разрушаются, и вместо этого появляются межмакромолекулярные солевые связи между аминогруппами сополимера и карбоксильными группами поликислоты, что ведет к росту доли свободных отрицательно заряженных сульфонатных групп вдоль макроцепи сополимера. Следовательно, это приводит к разворачиванию макромолекулярного клубка сополимера и к увеличению вязкости раствора.

Рост относительной концентрации ПМАК в ее смеси с сополимером повышает рН и уменьшает приведенную вязкость раствора последнего (рисунок 2). Это можно объяснить взаимодействием макромолекул сополимера с макромолекулами поликислоты путем образования водородных связей между сульфоновыми и карбоксильными группами полиэлектролитов.



Концентрация сополимера в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

Рисунок 1 - Изменение рН (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера ВЭМЭА – Na-АМПС при увеличении концентрации ПАК

Рисунок 2 - Изменение рН (1) и приведенной вязкости (2) водного раствора сополимера ВБЭ-Н-АМПС при увеличении концентрации ПМАК

Из равновесных значений σ растворов (рисунки 3,4) построены изотермы поверхностного натяжения ПАК и ПМАК и ее смесей с сополимером, которые представлены на рисунках 5,6, из которых очевидно, что поверхностное натяжение растворов смесей полиэлектролитов во всех случаях меньше, чем σ индивидуальных растворов сополимера, ПМАК и ПАК соответствующей концентрации.

Из изотерм поверхностного натяжения рассчитаны значения поверхностной активности по Ребиндеру макромолекул сополимеров и смеси с поликислотой (таблица 1). В таблице 1 также

представлены значения стандартной свободной энергии адсорбции этих же веществ, рассчитанные из значений поверхностной активности макромолекул.

Таблица 1 – Физико-химические параметры адсорбционных слоев сополимеров Н-АМС-ВБЭ, ВЭМЭА - Na-АМПС и их смесей с ПМАК и ПАК при 298 К

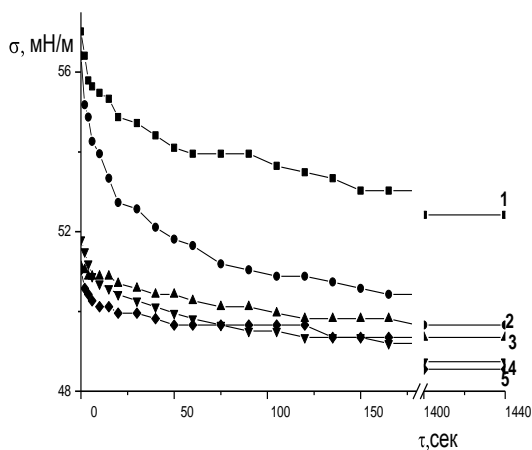
Вещество	$\frac{\Delta_{\text{ads}}G^0_{298}, \text{ кДж/моль}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}} - \nu_{\text{H}_2\text{O}}}$	$G_{\text{Re}} \times 10^{-3}, \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1} / \text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$
ПМАК	-21.7±0.1	6.4±0.3
Н-АМПС–ВБЭ	-22.9±0.1	10.5±0.3
Поликомплекс Н-АМПС–ВБЭ с ПМАК	-24.7±0.1	21.3±0.3
ПАК	-21,4±0.1	5,6±0.3
Na-АМПС -ВЭМЭА	-21,9±0.1	6,9±0.3
Поликомплекс ВЭМЭА - Na-АМПС с ПАК	-24,7±0.1	22,0±0.3

Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что поверхностная активность макромолекул в смесях полиэлектролитов всегда больше, чем в растворах индивидуальных полиэлектролитов. Причем при добавлении к раствору сополимера раствора другого полиэлектролита имеет место синергетическое увеличение G_{Re} макромолекул, т.е. поверхностная активность макромолекул в смесях больше суммы поверхностных активностей макромолекул в растворах индивидуальных полиэлектролитов:

$$G_{\text{Re}}(\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС} - \text{ПАК}) > G_{\text{Re}}(\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС}) + G_{\text{Re}}(\text{ПАК}).$$

$$G_{\text{Re}}(\text{Н-АМПС–ВБЭ} - \text{ПМАК}) > G_{\text{Re}}(\text{Н-АМПС–ВБЭ}) + G_{\text{Re}}(\text{ПМАК}).$$

Из данных таблицы 1 очевидно, что в смесях сополимера с другим полиэлектролитом стандартная свободная энергия адсорбции макромолекул всегда меньше, чем $\Delta_{\text{ads}}G^0_{298}$ в растворах отдельных полиэлектролитов. Следовательно, с точки зрения термодинамики, адсорбция макромолекул из растворов смесей указанных полиэлектролитов идет предпочтительнее, чем адсорбция из растворов индивидуальных полиэлектролитов.



Концентрация сополимера в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

Рисунок 3– Тензиограммы водных растворов в смесях сополимера ВЭМЭА - Na-АМПС с ПАК при различных соотношениях полиэлектролитов (n, осново-моль): $n = [\text{ПАК}] / [\text{ВЭМЭА} - \text{Na-АМПС}]$: 0,2 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4); 1,0 (5)

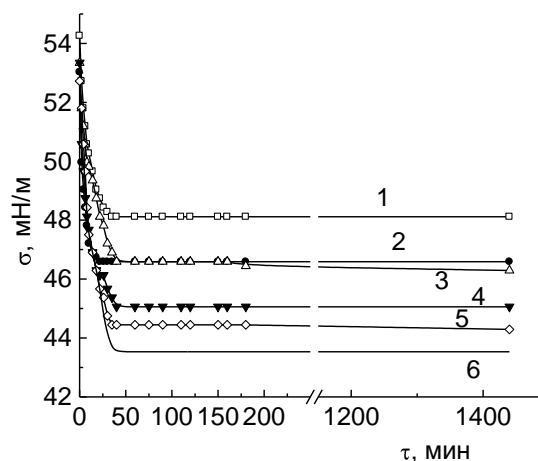


Рисунок 4 – Тензиограммы водных растворов в смеси сополимера ВБЭ -Н-АМПС (1) и его смесей с ПМАК при различных относительных концентрациях полиэлектролитов(n, осново-моль): $n = [\text{ПМАК}] / [\text{ВБЭ-НАМПС}]$: 0.2(1); 0.4(2); 0.6(3); 0.8(4); 1.0(5); 1.2(6).

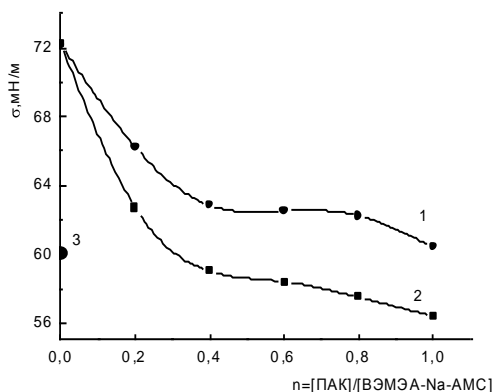
Концентрация сополимера в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ осново-моль/л

Рисунок 5 - Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАК (1) и ее смесей с сополимером ВЭМЭА - Na-АМПС (2), поверхностное натяжение водного раствора сополимера ВЭМЭА – Na- АМПС (3) .

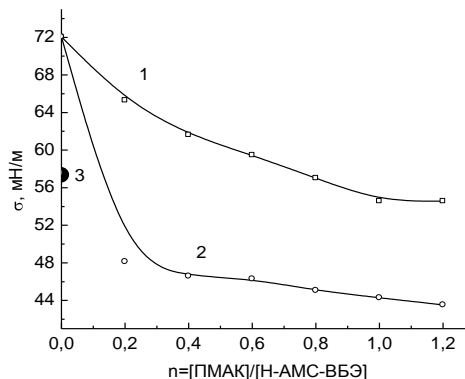


Рисунок 6– Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПМАК (1) и ее смесей с сополимером ВБЭ -Н-АМПС (2), поверхностное натяжение водного раствора сополимера ВБЭ -Н-АМПС (3) .

Таким образом можно заключить, что сополимеры ВБЭ- Н-АМС и ВЭМЭА- Na-АМС в водных растворах способны взаимодействовать с анионными полиэлектролитами по кислотно-основному механизму и путем образования водородных связей. При этом из-за усиления внутри- и межмакромолекулярных гидрофобных взаимодействий в ходе интерполимерных реакций взаимодействия образуются частицы поликомплекса с компактной структурой.

Следует отметить, что интерполимерные комплексы ВЭМЭА- Na-АМС –ПАК и ВБЭ- Н-АМПС- ПМАК мало отличаются по значениям поверхностной активности и стандартной свободной энергией адсорбции.

Литература

- 1 Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. – 1982. - Т. 56. - С. 1447 - 1452.
- 2 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. - 264 с.
- 3 Khutoryanskiy V.V., Staikos G. - 2009. World Scientific/ ISBN 978-981-270-785-7. - 376 pp.
- 4 Е.М.Шайхутдинов, С.Х.Хусаин, К.Ж.Абдиев, Н.Ж.Сейткалиева. // Высокомолек. соединения. А, Т.49, №5. 2007. - С.874-883.
- 5 А.Ж.Женисова. Диссертация канд. хим. наук. Алматы: КазНУ. 2006.
- 6 Пчелин В.А., Кульман Р.А. // Высокомолек. соединения. - 1961. - Т. 3А, № 5. - С. 768 - 773.

ЖӘЙ ВИНИЛ ЭФИРЛЕРІНІҢ ПОЛИАКРИЛ ЖӘНЕ ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК КОМПЛЕКСТЕРІ

Е.М. Шайхутдинов, Н.Ж. Сейткалиева, А.Ж. Женисова, С.Х. Хусаин, А.А. Тұрғанбаева

Жәй винил эфирлерінің (моноэтаноламиннің винил эфирі, винилбутил эфирі) және 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының негізінде алынған сополимерлердің полиакрил және полиметакрил қышқылдарымен макромолекулааралық әрекеттесулері зерттелді. Интерполимерлік әрекеттесулердің сулы ертінді-ауа бөліну шекарасындағы полимерлердің адсорбциясына әсері зерттелді. Макромолекулалардың беттік активтіліктерінің синергетикалық артуы сополимер-қышқыл арасында интерполимерлік комплекс түзілуімен түсіндіріледі.

INTERPOLYMER COMPLEXES OF VINYL ETHER COPOLYMER WITH POLYACRYLIC AND POLYMETHACRYLIC ACIDS.

E.M. Shaikhutdinov, N.Zh. Seitkaliyeva, A.Zh. Zhenisova, S.Kh. Khussain, A.A. Turganbaieva.

The interactions between macromolecules of copolymers based on vinyl ethers (vinyl ether of monoethanolamine and vinyl buthyl ether) and 2-acryloilamido-2-methylpropanesulphonic acid with polyacrylic and polymethacrylic acid and, as well as study the effect of interpolymer interactions in the adsorption of polymers at the aqueous solution-air interface were investigated. The observed synergistic increase in surface activity of macromolecules into polyelectrolyte mixtures explained by the formation of interpolymer complexes polyacid - copolymer.

О РАЗВИТИИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В КАЗАХСТАНЕ

З.А. Мансуров

Рассмотрены этапы становления и развития исследований в области наноматериалов и нанотехнологий в Казахстане. Рассмотрены основные направления и разработки химической физики в КазНУ им. аль-Фараби и Институте проблем горения, как в теоретическом, так и прикладном аспекте. Значимость и перспективность полученных результатов определяется их признанием и внедрением на промышленных предприятиях Республики.

В Казахстане за последние годы наработан определенный потенциал в области нанохимии и наноматериалов. В частности, в республике проведены исследования в области нанохимии и наноматериалов в рамках исследований Министерства образования и науки «Развитие нанонауки и нанотехнологий в Республике Казахстан на 2007-2009 годы» и Министерства индустрии и торговли «Разработка перспективных новых материалов различного назначения на 2006-2008 годы».

На базе Казахского национального университета им. аль-Фараби создана нанолаборатория открытого типа, основной задачей которой является освоение передовых технологий наноструктур полупроводниковых соединений и обеспечение свободного доступа исследователей к современному научному оборудованию.

В г. Шымкенте создан научно-технологический центр «NANOFAB», одной из основных задач которого является создание перспективных наноматериалов на основе сырьевых ресурсов Казахстана.

Казахстанскими учеными и специалистами проводятся исследования по получению наноструктурированных углеродных материалов, наноуглеродных сорбентов для горно-металлургического комплекса и медицинского назначения, металлоуглеродных катализаторов для получения нефтехимической продукции и др.

Еще одно направление, которое интенсивно развивается в Республике, непосредственно в Институте проблем горения КазНУ им. аль-Фараби - это механохимический синтез неорганических и композиционных материалов включая нанокпозиционные порошковые системы. Возможности этого метода позволяют получать материалы с новым комплексом свойств, в частности, магнитные сорбенты на основе минерального и синтетического сырья для сбора нефтепродуктов с поверхности воды при использовании. Механохимический синтез является составляющей частью технологических процессов, включая и СВ-синтез, при создании керамических материалов для защитных покрытий с градиентным изменением их фазового состава, структуры и свойств.

Новым приоритетным научным направлением является создание наноматериалов и нанокпозиционных систем. Большое внимание уделяется синтезу углеродных наноматериалов различного назначения, в частности, высокоэффективных и доступных углерод-содержащих сорбентов, которые могут быть использованы для очистки выбросов от сероводорода, оксидов серы и азота, а также промышленных стоков от загрязнений фенолом и другими органическими соединениями. Перспективным сырьем при получении таких углеродных композиционных систем являются отходы растительных продуктов (виноградные, абрикосовые косточки, рисовая шелуха и) с широким спектром их применения.

Полученные наноструктурированные материалы использовались в качестве сорбентов для очистки промышленных сточных вод и питьевой воды от ионов тяжелых металлов и органических примесей, для извлечения благородных металлов, в качестве катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания для облагораживания бензинов, для получения олефинов и ароматических соединений из бытового газа и газовых промышленных выбросов. Синтезированные углеродные наносорбенты были испытаны для очистки и выделения физиологически активного вещества цитокинина из сложной смеси. Изучено действие их в качестве медиаторов на повышение стрессоустойчивости важнейших злаковых культур Казахстана и на всхожесть семян пшеницы в условиях засоления почвы.

Нанотехнология лежит в основе получения электродных материалов в области создания литий-ионных аккумуляторов. Анодный материал, приготовленный карбонизацией скорлупы абрикосовых косточек, прошел электрохимическое тестирование, которое показало его превосходную стабильность в качестве анода в различных электролитах, включая разные соли и растворители при высоких значениях циклирования.

Ведутся исследования по влиянию газового разряда высоковольтного типа на синтез наноразмерных углеродных частиц фуллеренов в низкотемпературном пламени при низком давлении

для получения максимального выхода наноразмерных углеродных объектов. Установлено, что выход фуллеренов определяется величиной тока газового разряда и зависит от формы электрода. Особое внимание уделяется механизмам формирования наноразмерных объектов, в том числе росту нанотрубок.

Подводя итоги можно с уверенностью сказать, что развитие нанотехнологий в Казахстане имеет большое будущее.

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СУЛЬФООКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Т.В. Шакиева, В. С. Емельянова, Ж. К. Каирбеков, Ж.К. Мылтыкбаева, Ж. Турабекова, Н.В. Айбулатова, Ж. Оспан

НИИ новых химических технологий и материалов

В статье представлены результаты исследования кинетики сульфопоокисления фенола в присутствии иммобилизованных на полиакриловой кислоте комплексов кобальта, никеля и железа в ультразвуковом поле в частотном интервале от 0 до 200 кГц интенсивностью 5 Вт/см³. Оптимизированы условия ультразвукового облучения. Количественно описаны полученные закономерности. Показано, что ультразвук в изученном диапазоне вызывает повышение редокс-потенциала системы МХ – ПАК – С₆Н₅ОН – Н₂О (М – Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺) на 200-400 мВ, способствует образованию биядерных комплексов кобальта и никеля при более низких концентрациях соли в растворе, приводит к повышению констант образования кобальта, никеля и железа с ПАК, С₆Н₅ОН. Показано, что ультразвук влияет на природу промежуточных комплексов и, как следствие, на их активность в процессе сульфопоокисления.

Применение ультразвука в химии, в частности в катализе, – один из наиболее удачных примеров использования нетрадиционных физических методов воздействия на реакцию систему.

Установлено, что ультразвук увеличивает удельную поверхность катализатора, так как кавитация препятствует агломерации частиц. При действии ультразвука на твёрдые тела, в том числе на катализаторы, увеличивается содержание мелких частиц (3-5 нм), изменяется их лиофильность. Возрастание активности катализаторов при ультразвуковом воздействии зачастую на несколько порядков превышает возрастание их удельной поверхности. Это может быть связано со специфическим действием ультразвука на природу активных центров. Изменение природы активных центров влияет не только на каталитическую активность, но и на селективность реакции, в том числе на энантиоселективность. Скорость каталитических реакций в ультразвуковом поле в течение длительного времени остаётся постоянной, т.е. увеличивается стабильность катализатора. Помимо этого, акустические волны способны изменять энергию активации и порядки реакций.

Оптимальные параметры УЗВ индивидуальны для каждого катализатора и каталитической реакции.

В настоящее время остаётся открытым фундаментальный вопрос о детальном механизме катализа в ультразвуковом поле. Решение этой задачи относится к числу приоритетных проблем катализа и определяет перспективы технологического использования УЗВ.

Нами ранее / / было показано, что в присутствии комплексов кобальта, закреплённых на полиакриловую кислоту в мягких условиях осуществляется сульфопоокисление фенола в водных растворах в соответствии со стехиометрией реакции (1):



Проведённые кинетические и потенциометрические исследования, а так же квантово-химические расчёты промежуточных комплексов методом РМЗ дали основание предположить, что механизм сульфопоокисления фенола включает образование и в лимитирующей стадии редокс-распад промежуточного комплекса SO₃Co-X-Co(ПАК)C₆H₅ОН / /.

Нами обнаружено, что в ультразвуковом поле в частотном интервале от 10 до 200 кГц в мягких условиях (60-80°C) осуществляется сульфопоокисление фенола в системе МХ – ПАК – С₆Н₅ОН – Н₂О (М – Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺).

Типичные конверсионные и потенциометрические кривые в координатах $W_{O_2} = f(Q_{O_2})$ и $\varphi = f(Q_{O_2})$ представлены на рисунке 1.

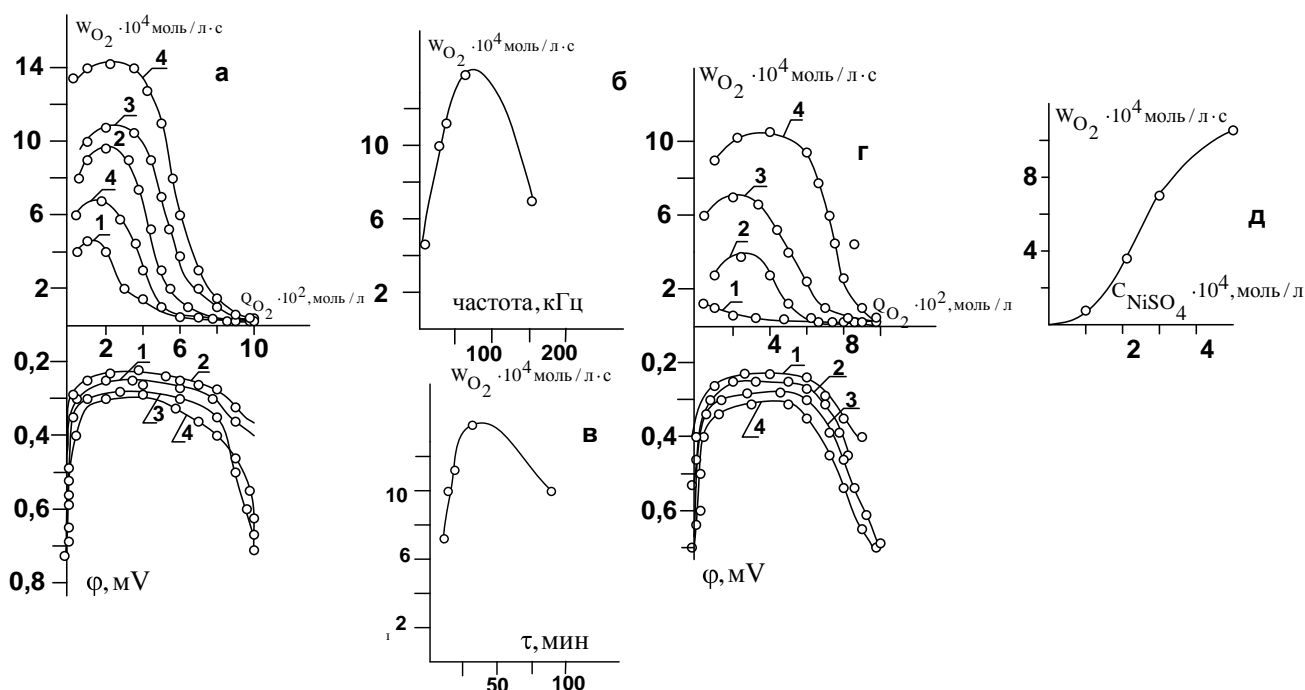
Редокс-потенциал раствора $NiSO_4 - ПАК - HClO_4 - C_6H_5OH - H_2O$ при добавлении Na_2SO_3 понижается на $\sim 300-700$ мВ и остаётся на постоянном уровне практически на всем протяжении процесса, возвращается к исходному значению в конце реакции, $\rightarrow 0$.

Редокс-потенциал системы $NiSO_4 - ПАК - Na_2SO_3 - C_6H_5OH - HClO_4 - H_2O$ находится в интервале $0,3-0,8$ В, причём $d\varphi / dM^{3+} > 0$, $d\varphi / dM^{2+} < 0$, $d\varphi / dCNa_2SO_3 < 0$, $d\varphi / dPO_2 = 0$, $d\varphi / dT > 0$; все это, а также данные диаграммы Пурбэ для водных растворов солей кобальта при pH 8-9, позволяют предположить, что редокс-потенциал системы описывается уравнением Нэрнста в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{3+}][S^{2-}]^{\alpha_i} [PAA]_{\alpha_j}}{[M^{2+}][S^{2-}]^{\beta_i} [PAA]_{\beta_j}}$$

где $\alpha_i, \alpha_j, \beta_i, \beta_j$ – константы образования комплексов M^{3+} и M^{2+} с сульфит-ионом и полиакрилатом соответственно.

Обращает на себя внимание тот факт, что в присутствии ультразвука исходный редокс-потенциал системы $NiSO_4 - ПАК - Na_2SO_3 - C_6H_5OH - HClO_4 - H_2O$ более чем на 300 мВ выше, чем в его отсутствии.



$T=323K$, $p = 1$ атм., время экспозиции ультразвука – 30 мин, $C_{NiSO_4} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{ПАК} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Na_2SO_3} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{C_6H_5OH} = 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $C_{HClO_4} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л.
Частота модуляций УЗВ, кГц: 1 – 0; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 150.

Рисунок 1 – Сульфоокисление фенола в растворе $NiSO_4 - ПАК - Na_2SO_3 - C_6H_5OH - HClO_4 - H_2O$.

Зависимости максимальной скорости сульфоокисления от частоты модуляции ультразвука и времени выдержки каталитического раствора в ультразвуковом поле проходят через максимумы, приходящиеся на 60 кГц (рисунок 1б) и 30 мин (рисунок 1в). Эти условия были выбраны оптимальными.

В зависимости от исходной концентрации $NiSO_4$ наблюдается разный ход конверсионных кривых $W_{O_2} = f(Q_{O_2})$ (рисунок 1г). При C_{NiSO_4} от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л конверсионные кривые носят ниспадающий характер, причём наблюдается прямопропорциональная зависимость между скоростью поглощения кислорода (W_{O_2} при $Q_{O_2} \rightarrow 0$) и исходной концентрацией $NiSO_4$ в растворе:



В интервале $C_{NiSO_4} > 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л нарушается первый порядок реакции (1) по C_{NiSO_4} , функции $W_{O_2} = f(Q_{O_2})$ становятся аутокаталитическими, аналогичными тем, которые наблюдаются при катализе реакции (1) полиакриловыми комплексами кобальта, и предполагают участие биядерного комплекса, содержащего металл в исходной форме и восстановленной. В этом случае кинетические закономерности описываются уравнением:



Таким образом, полученные кинетические результаты, анализ продуктов реакции показали, что в присутствии комплексов никеля, закреплённых на ПАК осуществляется низкотемпературное высокоэффективное селективное и стабильное сульфокисление фенола с образованием сульфокислот. В процессе участвуют моноядерные и биядерные комплексы никеля.

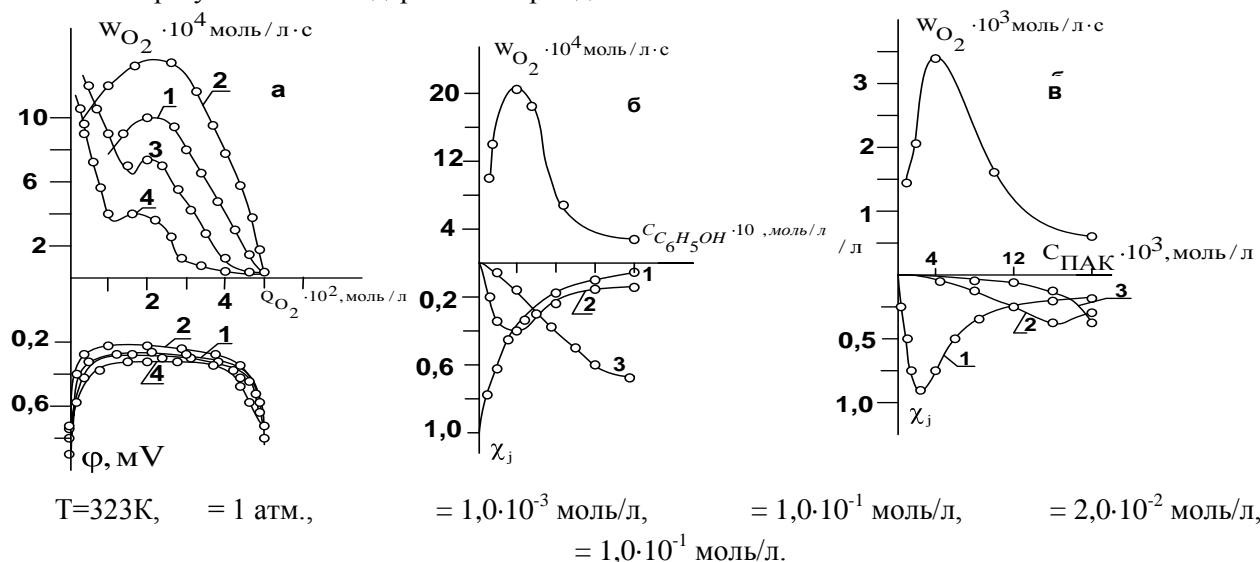
На примере комплексов кобальта показано, что в ультразвуковом поле при 60 кГц и $\tau = 30$ мин константа образования биядерных комплексов кобальта \sim на 3 порядка, а константа скорости \sim на порядок выше, чем без ультразвука.

Рассчитанные кинетические и термодинамические величины наряду с аналогичными константами, полученными в отсутствие УЗВ суммированы ниже:

	β_1 , л/моль	β_2 , л/моль	k_1 , моль/л·с	k_2 , моль/л·с
	1,98	3,3	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
в УЗВ	$4,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2 показывают, что при повышении частоты модуляции УЗВ в интервале > 60 -120 кГц характер конверсионных кривых меняется.

Максимум на кривой сдвигается к ординате и появляется ниспадающая ветвь конверсионной кривой, при этом максимальная скорость сульфокисления уменьшается. Учитывая вышесказанное об участии биядерных (отвечающих за W_{max}) и моноядерных (определяющих на ниспадающем участке кривых) комплексов кобальта в сульфокислении фенола, можно предположить, что повышение частоты модуляции УЗВ > 60 кГц приводит к разрушению биядерного комплекса и появлению в результате моноядерных интермедиатов.



а) частота модуляции: 1 – 30; 2 – 60; 3 – 90; 4 – 120 кГц, интенсивность 5 Вт/см²; б) частота модуляции 60 кГц

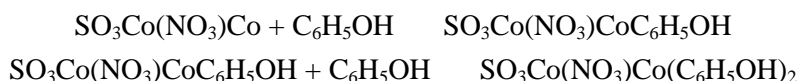
Рисунок 2 – Сульфокисление фенола в присутствии иммобилизованных на полиакриловую кислоту комплексов кобальта в ультразвуковом поле.

В изученной области зависимость максимальной скорости сульфоокисления фенола от исходной концентрации фенола в растворе проходит через максимум, приходящийся на величину $= 1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Полностью зависимость скорости поглощения кислорода в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{ПАК} - \text{HClO}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ описывается уравнением:

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \cdot \gamma_1}{1 + \gamma_1 C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} + \gamma_1 \gamma_2 C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^2}, \quad (2)$$

где γ_1 и γ_2 константы равновесий:



В изученной области координационные соединения кобальта представлены виде: $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{Co}]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{CoArOH}]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{Co}(\text{ArOH})_2]^{3+}$, причём с увеличением доля первого комплекса падает, второго проходит через максимум, третьего – нарастает во всем интервале C_{ArOH} . Наибольшей симбатностью для функций $W_{\text{O}_2} = f(C_{\text{ArOH}})$ и $\chi_j = f(C_{\text{ArOH}})$ наблюдается для комплекса $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{Co}(\text{ArOH})_2]^{3+}$, именно с его появлением наблюдается активность системы в реакции.

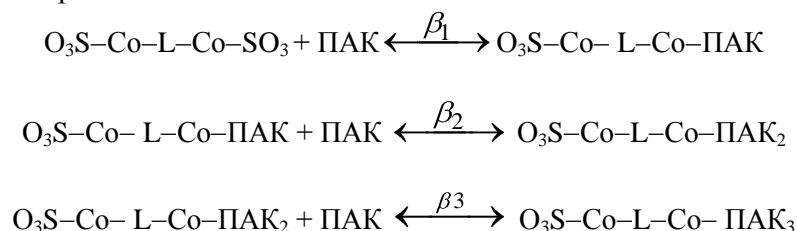
На нижней части рисунка 2б представлена диаграмма распределения комплексов кобальта в зависимости от

Решение уравнения (2) позволило определить величины k_1 , γ_1 и γ_2 , при 323К они составляют соответственно: $2,0 \cdot 10^3$ л/моль·с, $5,6 \cdot 10$ л/моль и $1,6 \cdot 10$ л/моль.

Интересные результаты получены при варьировании $C_{\text{ПАК}}$ в системе. $C_{\text{ПАК}}$ варьировали в интервале от 0 до $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, результаты представлены на рисунке 2в. Изменение $C_{\text{ПАК}}$ в изученном интервале не влияет на стехиометрию сульфоокисления фенола, соотношение $Q_{\text{O}_2} / C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0,5$. Функция при $Q_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-1}$ моль/л проходит через максимум, приходящийся на $C_{\text{Co(II)}}/C_{\text{ПАК}} = 1$, дальнейшее повышение $C_{\text{ПАК}}$ отрицательно сказывается на скорости окисления сульфита натрия кислородом. Функция при $Q_{\text{O}_2} = 10^{-1}$ моль/л описывается уравнением:

$$\text{---}, \quad (3)$$

где β_1 и β_2 – константы равновесий:



В нижней части рисунка 2в показана диаграмма накопления полиакрилатных комплексов кобальта (II) в зависимости от исходной концентрации полиакриловой кислоты в растворе. В изученной области, с увеличением $C_{\text{ПАК}}$ доля кобальта, не связанная с полиакриловой кислотой, падает, доля комплекса, содержащая один и два ПАК в координационной сфере, проходит через максимум, а для комплекса, содержащего в своём составе три группы ПАК, нарастает. Анализ результатов показывает, что между функциями и долей накопления комплекса, содержащего один ПАК, наблюдается симбатность, то есть активность полиакрилатного комплекса кобальта в процессе сульфоокисления фенола связана с накоплением этого комплекса.

Решение уравнения (3) методом наименьших квадратов позволило определить кинетическую k и термодинамические (β_1 и β_2) параметры (таблица 1).

Таблица 1 – Окисление сульфита натрия кислородом в растворе $\text{CoSO}_4\text{-ПЭИ-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_3$; $t = 296\text{K}$, $P_{\text{O}_2} = 1\text{атм}$, $C_{\text{CoSO}_4} = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 4 \cdot 10^{-1}$ моль/л

Комплекс	k , л/моль·с	β , л/моль
$\text{SO}_3\text{-Co-L-Co}^{2+}\text{-ПАК}$	$7,2 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^3$
$\text{O}_3\text{S-Co-L-CoSO}_3\text{-(ПАК)}_2$		8,1·10
$\text{O}_3\text{S-Co-L-CoSO}_3\text{-(ПАК)}_3$		1,8

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что константы скорости сульфоокисления фенола в присутствии закреплённых на полимерную матрицу комплексов кобальта в ультразвуковом поле возрастают ~ на 2 порядка за счёт повышения редокс-потенциала системы на 400 мВ, т.е. с появлением в большей степени трёхвалентного кобальта оптимальными условиями ультразвукового облучения являются: частота модуляции 60 кГц и время экспозиции – 30 мин. Дальнейшее повышение параметров УЗВ приводит к разрушению структуры биядерных комплексов и образованию менее активных моноядерных структур кобальта

УЛЬТРАДЫБЫСТЫ ӨРІСТЕ СУЛЫ ЕРІТІНДІДЕ ФЕНОЛДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ СУЛЬФОТОТЫҒУЫ

Т.В.Шакиева, В.С. Емельянова, Ж.К. Қаирбеков, Ж.К. Мылтықбаева, Ж. Турабекова,
Н.В. Айбулатова, Ж. Оспан

Мақалада 0 ден 200 кГц аралықта 5 Вт/см³ интенсивтілікте ультрадыбысты өрісте, полиакрил қышқылына иммобилденген кобальт, никель және темір комплекстері қатысында фенолдың сульфототығу реакциясының кинетикасын зерттеудің нәтижелері берілген. Ультрадыбыста сәулелендірудің қолайлы жағдайы анықталды. Зерттелген диапазонда $\text{MX-ПАК-C}_6\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ($\text{M-Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) жүйесінде редокс-потенциалдың жоғарлатады және кобальт, никель және темірдің ПАК, SO_3^{2-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ түзілу константасының жоғарлауына әкеледі. Ультрадыбыс аралық комплекстердің табиғатына әсер етіп, сульфототығу процестерінде активтілігінің жоғарлауына әкелетіндігін көрсетілді.

CATHOLIC SULFOXIDATION OF PHENOL IN WATER SOLUTION IN ULTRASONIC FIELD

T.B. Shakieva, V.C. Emelianova, Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva, Zh. Turabekova,
N.B. Aibulatova, Zh. Ospan

In this article were represented results of researches kinetics of phenol sulfoxidation in the presence of cobalt, nickel and iron acid complex, which immobilize on polyacryl, in ultrasonic field with frequency interval from 0 to 200 kHz and intensity 5 Wt./cm³. Conditions of ultrasonic irradiation were optimized. Received regularities were quantitatively described. Were shown that ultrasound on studied range stimulate rise of $\text{MX-PAK-C}_6\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ($\text{M-Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) system's redox-potential to 200-400 mV., promoted to formation cobalt's and nickel's binuclear complexes on lower concentration of salt in solution, leded to rise of cobalt, nickel and iron formation constants with $\text{PAK}, \text{SO}_3^{2-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Were shown that ultrasound influence on nature of intermediate complexes and as a consequence on their activity in proses of sulfoxidation.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Текст статьи предоставляется в 2-х экземплярах в электронном виде, идентичном распечатанному варианту статьи. Текст набирается в редакторах WindowsWord 97-2003, казахский язык - в TimesNewRoman. Рекомендуется использовать гарнитуру шрифта 12 пунктов через 1 (один) интервал. При печати на стандартных листах формата А4 требуется оставлять поля 20 мм со всех сторон.

2. При написании статей необходимо придерживаться следующего плана:

- указать индекс УДК, название статьи (заглавными буквами, полужирными, в центре), инициалы и фамилии авторов (строчными полужирными в центре), полное название учреждения, в котором выполнена работа (строчными полужирными в центре);

- краткая аннотация с изложением основных результатов исследования (не более 1/3 страницы) (курсивом);

- введение в суть исследования с указанием, что нового вносит автор в эту область науки по сравнению с другими исследователями;

- «Материалы и методы» описываются достаточными для воспроизведения, в то же время не следует расписывать методы, опубликованные ранее, необходимо дать ссылку на соответствующий источник литературы;

- «Результаты и обсуждение» должны быть описаны кратко и логично;

- объем статьи не должен превышать 6 страниц компьютерной верстки (в этот объем входят текст, таблицы, библиография и рисунки, число которых должно быть не более 4-х).

3. Ссылки на литературные источники даются в тексте статьи цифрами в косых скобках по мере упоминания. В списке литературы вслед за фамилией и инициалами автора (авторов) идут название статьи, книги, журнала, год, том, номер, первая и последняя страницы. В списке литературы приводится **только** цитированная литература.

4. Иллюстрации (графики, схемы, диаграммы) должны быть непосредственно в тексте сразу после упоминания. Подрисуночные подписи набираются 10 шрифтом. Статьи не должны содержать таблиц, выполненных в альбомной ориентации.

5. Математические формулы в тексте должны быть набраны как объект Microsoft Equation. Химические формулы и символы должны быть набраны при помощи инструментов Microsoft Word. Занумерованные формулы обязательно включаются в красную строку, номер формулы ставятся у правого края, нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

6. Статьи в «Вестник КазНУ» принимаются на казахском, русском и английском языках, причем **фамилии авторов, название статьи и резюме должны быть представлены на 3-х языках.** В конце 1-го экземпляра статья должна быть подписана всеми авторами с указанием домашнего адреса и номеров служебного и домашнего телефонов.

7. Рукописи статей должны сопровождаться актом экспертизы и рекомендациями кафедры.

8. Рукописи статей, оформление которых не соответствует указанным требованиям, к публикации не допускаются. Рукописи авторам не возвращаются.