

ISSN 2518-718X



№ 1(85)/2017

ХИМИЯ сериясы

Серия ХИМИЯ

CHEMISTRY Series

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ISSN 2518-718X

Индексі 74617

Индекс 74617

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

BULLETIN

**OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY**

ХИМИЯ сериясы

Серия **ХИМИЯ**

CHEMISTRY Series

№ 1(85)/2017

Қаңтар–ақпан–наурыз
30 наурыз 2017 ж.

Январь–февраль–март
30 марта 2017 г.

January–February–March
March, 30, 2017

1996 жылдан бастап шығады
Издается с 1996 года
Founded in 1996

Жылына 4 рет шығады
Выходит 4 раза в год
Published 4 times a year

Қарағанды, 2017
Караганда, 2017
Karaganda, 2017

Бас редакторы

ЖМ ХҒА академигі, заң ғыл. д-ры, профессор

Е.Қ. Көбеев

Бас редактордың орынбасары **Х.Б. Омаров**, ҚР ҰҒА корр.-мүшесі,
техн. ғыл. д-ры, профессор

Жауапты хатшы **Г.Ю. Аманбаева**, филол. ғыл. д-ры, профессор

Редакция алқасы

М.И. Байкенов,	ғылыми редактор хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
З.М. Мұлдахметов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.М. Ғазалиев,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
С.М. Әдекенов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.П. Прокофьев,	хим. ғыл. д-ры (Ресей);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (ҚХР);
Р.Р. Рахимов,	хим. ғыл. д-ры (АҚШ);
М.Б. Баткибекова,	хим. ғыл. д-ры (Қырғызстан);
С.А. Безносюк,	физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);
Б.Ф. Минаев,	хим. ғыл. д-ры (Украина);
Н.У. Алиев,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Р.Ш. Еркасов,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
В.П. Малышев,	техн. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Л.К. Салькеева,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Е.М. Тажбаев,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.К. Ташенов,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.С. Уәли,	жауапты хатшы хим. ғыл. канд. (Қазақстан)

Редакцияның мекенжайы: 100028, Қазақстан, Қарағанды қ., Университет к-сі, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (ішкі 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайты: vestnik.ksu.kz

Редакторы

Ж.Т. Нурмуханова

Компьютерде беттеген

В.В. Бутяйкин

Қарағанды университетінің хабаршысы. «Химия» сериясы.

ISSN 2518-718X.

Меншік иесі: «Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» РММ.

Қазақстан Республикасының Мәдениет және ақпарат министрлігімен тіркелген. 23.10.2012 ж.
№ 13110–Ж тіркеу куәлігі.

Басуға 29.03.2017 ж. қол қойылды Пішімі 60×84 1/8. Қағазы офсеттік. Көлемі 11,75 б.т. Таралымы
300 дана. Бағасы келісім бойынша. Тапсырыс № 23.

Е.А. Бөкетов атындағы ҚарМУ баспасының баспаханасында басылып шықты.

100012, Қазақстан, Қарағанды қ., Гоголь к-сі, 38. Тел. 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Главный редактор
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор
Е.К. Кубеев

Зам. главного редактора **Х.Б. Омаров**, чл.-корр. НАН РК,
д-р техн. наук, профессор
Ответственный секретарь **Г.Ю. Аманбаева**, д-р филол. наук, профессор

Редакционная коллегия

М.И. Байкенов,	научный редактор д-р хим. наук (Казахстан);
З.М. Мулдахметов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
А.М. Газалиев,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
С.М. Адекенов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
А.П. Прокофьев,	д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (КНР);
Р.Р. Рахимов,	д-р хим. наук (США);
М.Б. Баткибекова,	д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А. Безносюк,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф. Минаев,	д-р хим. наук (Украина);
Н.У. Алиев,	д-р хим. наук (Казахстан);
Р.Ш. Еркасов,	д-р хим. наук (Казахстан);
В.П. Малышев,	д-р техн. наук (Казахстан);
Л.К. Салькеева,	д-р хим. наук (Казахстан);
Е.М. Тажбаев,	д-р хим. наук (Казахстан);
А.К. Ташенов,	д-р хим. наук (Казахстан);
А.С. Уали,	отв. секретарь канд. хим. наук (Казахстан)

Адрес редакции: 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор
Ж.Т. Нурмуханова

Компьютерная верстка
В.В. Бутяйкин

Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия».
ISSN 2518-718X.

Собственник: РГП «Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова».
Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан. Регистрационное
свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

Подписано в печать 29.03.2017 г. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Объем 11,75 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 23.

Отпечатано в типографии издательства КарГУ им. Е.А. Букетова.
100012, Казахстан, г. Караганда, ул. Гоголя, 38, тел.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Main Editor
Academician of IHEAS, Doctor of Law, Professor
Ye.K. Kubeyev

Deputy main Editor **Kh.B. Omarov**, Corresponding member of NAS RK,
Doctor of techn. sci., Professor
Responsible secretary **G.Yu. Amanbayeva**, Doctor of phylol. sci., Professor

Editorial board

M.I. Baikenov,	Science editor Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
Z.M. Muldakhmetov,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.M. Gazaliev,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
S.M. Adekenov,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.P. Prokofiev,	Doctor of chem. sci. (Russia);
Ma Feng Yung,	Professor (China);
R.R. Rakhimov,	Doctor of chem. sci. (USA);
M.B. Batkibekova,	Doctor of chem. sci. (Kyrgyzstan);
S.A. Beznosyuk,	Doctor of phys.-math. sci. (Russia);
B.F. Minaev,	Doctor of chem. sci. (Ukraine);
N.U. Aliev,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
R.Sh. Erkasov,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
V.P. Malyshev,	Doctor of techn. sci. (Kazakhstan);
L.K. Salkeeva,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
E.M. Tazhbaev,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.K. Tashenov,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.S. Uali,	Secretary Candidate of chem. sci. (Kazakhstan)

Postal address: 28, University Str., Karaganda, 100028, Kazakhstan
Tel.: (7212) 77-03-69 (add. 1026); fax: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Web-site: vestnik.ksu.kz

Editor

Zh.T. Nurmukhanova

Computer layout

V.V. Butyaikin

Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series.

ISSN 2518-718X.

Proprietary: RSE «Academician Ye.A. Buketov Karaganda State University».

Registered by the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan. Registration certificate No. 13110–Zh from 23.10.2012.

Signed in print 29.03.2017. Format 60×84 1/8. Offset paper. Volume 11,75 p.sh. Circulation 300 copies. Price upon request. Order № 23.

Printed in the Ye.A. Buketov Karaganda State University Publishing house.

38, Gogol Str., Karaganda, 100012, Kazakhstan. Tel.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Мамбетова А.М., Иргибаева И.С., Мантель А.И.</i> Органикалық еріткіштерге жоғары төзімділігі бар флуоресцентті пигменттерді алу әдісі	8
<i>Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Гемеджиева Н.Г., Курбатова Н.В.</i> Оңтүстік Балқаш маңының <i>Rheum tataricum</i> L. тамырындағы биологиялық белсенді заттарды сапалық және сандық зерттеу	14
<i>Климентова Я., Мадлова М., Немечкова П., Палатинусова Л., Войтишек П., Лукеш И.</i> Каликс[4]арендердің конформациялары — CSD мәліметтеріне негізделген зерттеу. I-бөлім. Каликс[4]арендердің метилен- және гетероатомды-көпір тәрізді конусты конформерлері.....	21

ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Голованова О.А.</i> Адам қаны плазмасының прототиптерінде кристалданудың кинетикалық сипаттамалары	48
<i>Голованова О.А., Чиканова Е.С., Турманидзе В.Г.</i> Білікті спортшы-бадминтоншылардың ауыз сұйықтығының химиялық құрамы.....	59
<i>Жолболсынова Ә.С., Бектемісова А.Ө., Серғалиева Д.Е., Қажмұратова А.Т.</i> Беттік белсенді заттардың α -казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануына әсері	64
<i>Свидерский А.К., Хамзина Ш.Ш., Сидоренко А.В., Танабаев О.С., Маусымбаева Д.Қ., Дюсеналин Б.Қ.</i> Фенолдың түрлі ағаш сүректерінде адсорбциялануын салыстыру.....	68
<i>Свидерский А.К., Хамзина Ш.Ш., Сидоренко А.В., Танабаев О.С., Маусымбаева Д.Қ., Дюсеналин Б.Қ.</i> Ағымды сулардағы фенолдың төмен концентрацияларын сұйықтықтық хроматографиямен анықтау әдісін қалыптастыру	73

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Әбсәт З.Б., Каримова А.Б., Рахимжанова Н.Ж.</i> Этанол ортасындағы антраценнің каталитикалық гидрогенизациясы	77
<i>Копылов Н.И., Омаров Х.Б., Әбсәт З.Б., Алдабергенова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Абельдинова М.Б., Мейрбекова Г.А.</i> Е-рН диаграмма негізінде Cr-As-H ₂ O жүйесінің термодинамикалық талдауы	82

ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ

<i>Йылмаз С., Бекенова Г.С.</i> Химия пәнін кейстік әдіспен оқыту тәсілдері	86
---	----

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	93
----------------------------------	----

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Мамбетова А.М., Иргыбаева И.С., Мантель А.И.* Способ получения флуоресцентных пигментов, обладающих высокой стойкостью к действию органических растворителей..... 8
- Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Гемеджиева Н.Г., Курбатова Н.В.* Качественное и количественное исследование биологически активных веществ корней *Rheum tataricum* L. из Южного Прибалхашья 14
- Климентова Я., Мадлова М., Немечкова П., Палатинусова Л., Войтишек П., Лукеш И.* Конформации каликс[4]аренов — исследование, основанное на данных CSD. Часть I. Конусные конформеры метилен- и гетероатом-мостиковых каликс[4]аренов 21

ФИЗИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Голованова О.А.* Кинетические характеристики кристаллизации в прототипах плазмы человеческой крови 48
- Голованова О.А., Чиканова Е.С., Турманидзе В.Г.* Химический состав ротовой жидкости квалифицированных спортсменов-бадминтонистов..... 59
- Жолболсынова А.С., Бектемисова А.У., Сергалиева Д.Е., Кажмуратова А.Т.* Влияние поверхностно-активных веществ на структурирование водных растворов α -казеина 64
- Свидерский А.К., Хамзина Ш.Ш., Сидоренко А.В., Танабаев О.С., Маусымбаева Д.К., Дюсеналин Б.К.* Сравнение адсорбции фенола на различных породах древесины..... 68
- Свидерский А.К., Хамзина Ш.Ш., Сидоренко А.В., Танабаев О.С., Маусымбаева Д.К., Дюсеналин Б.К.* Разработка метода определения низких концентраций фенола в сточных водах жидкостной хроматографией 73

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Абсат З.Б., Каримова А.Б., Рахимжанова Н.Ж.* Каталитическая гидрогенизация антрацена в среде этанола..... 77
- Копылов Н.И., Омаров Х.Б., Абсат З.Б., Алдабергеннова С.К., Рахимжанова Н.Ж., Абельдинова М.Б., Мейрбекова Г.А.* Термодинамический анализ систем Cr–As–H₂O на основе диаграмм E–pH 82

МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

- Йылмаз С., Бекенова Г.С.* Способы преподавания химии кейсовым методом..... 86

- СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... 93

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY

- Mambetova A.M., Irgibaeva I.S., Mantel A.I.* A method of producing fluorescent pigment having a high resistance to organic solvents 8
- Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu., Gemedzhieva N.G., Kurbatova N.V.* Qualitative and quantitative analysis of biologically active compounds of *Rheum tataricum* L. Roots from Southern Balkhash 14
- Klimentova J., Madlova M., Nemeckova P., Palatinusova L., Vojtisek P., Lukes I.* Conformations of calix[4]arenes — an investigation based on CSD data. Part I. Cone conformers of methylene- and heteroatom-bridged calix[4]arenes 21

PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Golovanova O.A.* Kinetic characteristics of crystallization in prototypes of human blood plasma..... 48
- Golovanova O.A., Chikanova E.S., Turmanidze V.G.* The oral fluid chemical composition of professional sportsmen-badminton players 59
- Zholbolsynova A.S., Bektemisova A.U., Sergalieva D.E., Kazhuratova A.T.* Influence of surface-active substances on the structuring of aqueous solutions of α -casein..... 64
- Svidersky A.K., Khamzina Sh.Sh., Sidorenko A.V., Tanabayev O.S., Mausymbaeva D.K., Dyusenalin B.K.* Comparison of phenol adsorption on different wood species 68
- Svidersky A.K., Khamzina Sh.Sh., Sidorenko A.V., Tanabayev O.S., Mausymbaeva D.K., Dyusenalin B.K.* Development of method for determining low concentrations of phenol in wastewater by liquid chromatography 73

CHEMICAL TECHNOLOGY

- Baikenov M.I., Khalikova Z.S., Kochegina E.V., Absat Z.B., Karimova A.B., Rakhimzhanova N.Zh.* Catalytic hydrogenation of anthracene in ethanol medium 77
- Kopylov N.I., Omarov Kh.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Zh., Abeldinova M.B., Meirbekova G.A.* Thermodynamic systems analysis Cr–As–H₂O based on E–pH diagrams 82

METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

- Yilmaz S., Bekenova G.S.* The ways of teaching chemistry on the basis of case study..... 86

- INFORMATION ABOUT AUTHORS 93

УДК 547.97; 667–12

А.М. Мамбетова¹, И.С. Иргибаетова¹, А.И. Мантель²

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

²Центр исследования люминесцентных материалов, Астана, Казахстан
(E-mail: individ_93@mail.ru)

Способ получения флуоресцентных пигментов, обладающих высокой стойкостью к действию органических растворителей

В статье описан метод получения термопластичных флуоресцентных пигментов и исследованы различные составы получаемых по данному методу пигментов. Авторами по разработанной методике было получено несколько типов флуоресцентных пигментов различного химического строения. Исследовано влияние *n*-толуолсульфонамида, как отвердителя, на качество полученных пигментов. Установлено, что увеличение количества *n*-толуолсульфонамида приводит к уменьшению температуры плавления термопластичных пигментов. Стойкость полученных пигментов к органическим растворителям изучали по их вымыванию из полимерной массы-носителя. Установлено, что наибольшей стойкостью к действию органических растворителей обладают пигменты, в процессе получения которых в качестве отвердителей были использованы эквимольные количества аминов. Главными преимуществами получаемых пигментов являются высокая температура плавления, стойкость к органическим растворителям и низкая полидисперсность размеров частиц в пределах 3,0–4,8 мкм.

Ключевые слова: флуоресцентный пигмент, термопластичность, стойкость к растворителям, дисперсность, спектры поглощения, размер частиц.

Введение

История использования пигментов берет начало с очень давних времен. Первый синтетический пигмент был изобретен еще в 3000-м году до н.э. в Египте и представлял собой синее стекло, изготовленное из песка и меди, перемолотое в порошок. В XVI веке этот пигмент заменили смальтой, а в XIX — кобальтом. На всем протяжении истории использования и приготовления пигментов к ним предъявлялся широкий список технических требований, который зависел, в первую очередь, от их конечного применения [1, 2]. В современном мире спектр применения пигментов чрезвычайно высок. Пигменты используют сегодня в текстильной промышленности, лакокрасочной промышленности, пищевой и т.д. [3].

Органические пигменты, используемые в пластмассовой промышленности, должны, в первую очередь, иметь высокие температуры плавления и термостойкость для того, чтобы было возможно вводить их в полимерные массы методами экструзии и литья, а также данные пигменты должны быть стойкими к действию растворителей, во избежание выцветания полимерных изделий посредством миграции красителя из изделия [4]. Немалое значение также играет декоративный эффект получаемых конечных изделий, что напрямую зависит от цвета, оттенка и насыщенности используемого пигмента. Совместить в органическом пигменте три качества — высокую термическую стойкость, стойкость к действию растворителей и декоративный эффект — очень сложная задача, требующая знания как химических особенностей получения конкретного вида пигмента, так и технологического оснащения процесса получения [5].

Наиболее высокоплавкими на сегодняшний день являются пигменты на основе полиуретанов, содержащих в своей структуре органические красители. Температура плавления таких пигментов

может достигать 270 °С, что позволяет использовать их в окрашивании поликарбоната, широко применяемого сегодня в качестве защитных полимерных покрытий, а также для изготовления линз очков и различных оптических приборов [4, 6].

Авторами данной статьи разработан метод получения термопластичных флуоресцентных пигментов, характеризующихся высокой дисперсностью, термостойкостью и устойчивостью к действию растворителей благодаря тому, что процесс получения проводят в две стадии. На первой стадии получают жидкий окрашенный преполимер реакцией избытка диизоцианата с сульфонамидом и последующим добавлением флуоресцентного красителя. Вторую стадию проводят в заранее приготовленном защитном коллоиде, назначение которого — увеличение стойкости получаемого пигмента к органическим растворителям. В процессе второй стадии дисперсия окрашенного преполимера отверждается действием эквимольного количества диамина или триамина или без них — под действием воды, в результате чего осаждается полиуретановый флуоресцентный пигмент.

Авторами по разработанной методике было получено несколько типов флуоресцентных пигментов различного химического строения, изучены основные характеристики полученных пигментов: размер частиц, полидисперсность, температура плавления и стойкость к действию органических растворителей.

Установлено, что наибольшей стойкостью к действию органических растворителей обладают пигменты, в процессе получения которых в качестве отвердителей были использованы эквимольные количества аминов.

Экспериментальная часть

Реактивы. Изофорондиизоцианат (номер CAS: 4098-71-9), содержание основного вещества не менее 98 %. *n*-Толуолсульфонамид (ТУ 6-09-3995-76), $T_{\text{пл}}=137$ °С, содержание основного вещества не менее 98,2 %. Меламин (GB/T9567-1997), содержание основного вещества не менее 99,9 %. Триэтиламин (номер CAS: 121-44-8), содержание основного вещества не менее 99 %. Поливинилпирролидон (номер CAS: 9003-39-8). Solvent Yellow 160 (номер CAS: 94945-27-4), $T_{\text{пл}}=209$ °С. Изофорондиамин (номер CAS: 2855-13-2). Мочевина (номер CAS: 57-13-6). Полисилоксан марки Bluesil, поставляемый фирмой Bluestar Silicones, в виде олигомера RTV 141 А и отвердителя RTV 141 В (кат. № 3264601).

Оборудование. Диспергатор T65 basic ULTRA TURAX производства компании «IKA»; режущая мельница SM 300 производства компании «Retsch»; аэроактивная мельница JetMill производства компании «Jet Pulverizer»; спектрофотометр Specord 250 plus производства фирмы «Analytik Jena»; прибор для определения точки плавления М-560 производства фирмы «Buchi»; гриндометр ВУК производства компании «Gardco».

Методика получения пигментов

Процесс получения термопластичных стойких к органическим растворителям пигментов состоит из двух основных частей: получение жидкого преполимера и процесс сшивания жидкого преполимера в защитном коллоиде.

Для получения жидкого преполимера в круглодонную колбу, снабженную приводной мешалкой, обратным холодильником и термопарой, внесли реакционную смесь изофорондиизоцианата (IFDI), *n*-толуолсульфонамида (TSA) и триэтиламина (TEA) в количествах, приведенных в таблице 1. Смесь интенсивно перемешивали при 70 °С в течение 1,5 ч. В результате была получена прозрачная бесцветная густая жидкость, похожая на глицерин. В полученном преполимере растворили флуоресцентный краситель Solvent Yellow 160 (SY160) при температуре 50–60 °С в количествах, приведенных в таблице 1.

Отдельно готовили раствор защитного коллоида растворением поливинилпирролидона (PVP) в воде при температуре 70 °С. После полного растворения PVP добавили TEA, мочевину (Ur), меламин (М) и изофорондиамин (IFDA) в количествах, указанных в таблице 1. Раствор защитного коллоида перемешивали на диспергаторе T65 со скоростью 7000 оборотов в минуту и медленно добавляли полученный ранее преполимер в течение 30 минут — в результате получалась яркоокрашенная суспензия. После полного добавления преполимера суспензию перемешивали на приводной мешалке в течение 2,5 ч при 80 °С со скоростью 2000 об/мин.

Полученный в результате продукт фильтровали, сушили сухой остаток при температуре 150 °С до постоянной массы и подвергали сначала грубому дроблению на режущей мельнице, а затем более тонкому помолу при помощи аэроактивной мельницы JetMill.

Состав реакционных смесей для получения флуоресцентных пигментов

№	Масса исходных веществ, г								
	IFDI	TSA	TEA	IFDA	Me	PVP	Ur	SY160	Вода
1	108,20	20,82	10,81	–	–	3,24	–	4,06	2000
2	108,20	20,82	10,81	–	–	3,24	22,47	2,03	2000
3	108,20	20,82	10,81	63,70	–	3,24	–	2,03	2000
4	108,20	20,82	10,81	–	47,17	3,24	–	2,03	2000
5	108,20	90,01	10,81	–	–	3,24	–	2,03	2000
6	108,20	41,64	10,81	–	–	3,24	–	2,03	2000
7	108,20	20,82	10,90	–	–	6,48	–	2,03	2000
8	108,20	20,82	10,81	–	14,25	6,48	–	2,03	2000

Определение стойкости к органическим растворителям

Стойкость полученных пигментов к органическим растворителям изучали по их вымыванию из полимерной массы-носителя. В качестве полимерной массы был выбран полисилоксан, как наиболее простой в применении, оптически прозрачный полимер, получаемый из нетоксичных исходных компонентов.

Методика получения образцов полисилоксана, окрашенных флуоресцентным пигментом

В пробирку поместили компонент полисилоксана RTV-141A массой 13,0 г, добавили 0,3 г флуоресцентного пигмента и перемешивали на приводной мешалке до полной однородности. К полученной окрашенной смеси добавили компонент полисилоксана RTV-141B в количестве 1,3 г (10 % по массе от компонента RTV-141A) и тщательно перемешали при помощи приводной мешалки. Полученную смесь вакуумировали с целью удаления пузырьков воздуха, затем поместили в печь и выдерживали течение 48 ч при температуре 50 °С.

После полного отверждения полисилоксана пробирку разбивали и извлекали полимерный образец.

Методика изучения стойкости полученных пигментов к органическим растворителям

На образцы полисилоксана, содержащие флуоресцентный пигмент, воздействовали органическим растворителем дихлорэтаном при температуре 50 °С в течение 24 ч. Дихлорэтан был выбран в качестве растворителя благодаря своей доступности, хорошей растворяющей способности по отношению к большинству полимеров, большей температуре кипения и меньшей летучести, чем у дихлорметана и хлороформа, также широко применяемых для растворения полимеров. В процессе воздействия краситель SY160 вымывался из полимерной матрицы и переходил в раствор. По истечении 24 ч образцы извлекали из растворителя, а с растворителя снимали спектры поглощения.

Обсуждение результатов

Для оценки стойкости пигментов к растворителю в качестве стандартных образцов сравнения были выбраны желтый пигмент на основе меламина-толуолсульфонамидо-формальдегидной смолы (МТФ пигмент), как полностью растворимый в дихлорэтано, и желтый пигмент на основе полиуретанового полимера (ПУ пигмент), как полностью нерастворимый в дихлорэтано.

На рисунке показаны спектры поглощения растворов дихлорэтана после воздействия на каждый из полученных пигментов, а также на МТФ и ПУ пигменты.

Как видно из рисунка, спектры поглощения растворов после воздействия на образцы полисилоксана, окрашенные пигментом, имеют пик поглощения с максимумом от 430 до 450 нм, который обусловлен наличием красителя SY160 в дихлорэтано. Чем выше концентрация красителя SY160 в дихлорэтано, тем интенсивность данного пика выше. Спектр растворителя после воздействия на ПУ пигмент не имеет пика, характерного для содержащегося в нем красителя SY160, что говорит о его полной стойкости к данному растворителю. Стойкость к дихлорэтано данного пигмента принята нами за 100 %. Спектр растворителя после воздействия на МТФ пигмент, напротив, имеет максимальную интенсивность, равную примерно 2,1. Стойкость к дихлорэтано данного пигмента принята нами

за 0 %. Стойкость к дихлорэтану остальных полученных нами пигментов была рассчитана относительно стойкости ПУ и МТФ пигментов.

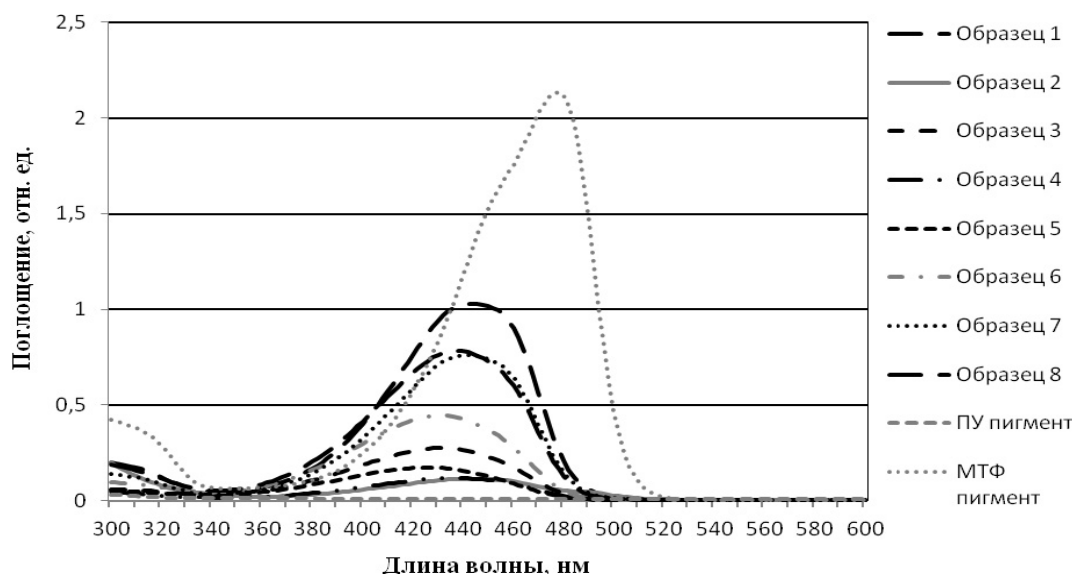


Рисунок. Спектры поглощения растворов дихлорэтана после воздействия на флуоресцентные пигменты

В таблице 2 обобщены основные свойства полученных пигментов: температура плавления, размер частиц и стойкость к дихлорэтану.

Т а б л и ц а 2

Температура плавления и размеры частиц синтезированных пигментов

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
$T_{пл}, ^\circ C$	265–278	190–227	270–293	260–320	130–170	220–240	240–277	245–280
Размер частиц, мкм	4,8–4,5	4,7–4,5	4,5–4,3	4,5–4,2	3,0–2,8	3,0–2,8	3,2–3,0	3,5–3,2
Стойкость к дихлорэтану, %	50,48	94,76	84,76	94,76	89,05	77,14	65,24	66,67

Как видно из таблицы 2, наиболее лучшей стойкостью к дихлорэтану обладают образцы № 2–4, что обусловлено использованием аминов для отверждения пигментов на второй стадии, а также образец № 5, ввиду большого содержания TSA в реакционной смеси, избыток которого выступил в качестве отвердителя на второй стадии. Наиболее худшие показатели у образца № 1, что можно объяснить двухкратным избытком в реакционной среде красителя SY160 по сравнению с остальными образцами и неполным удержанием молекул красителя в полимерной сетке пигмента. Также можно заметить низкую температуру плавления у образца № 5, что обусловлено высоким содержанием TSA в реакционной смеси, присутствие которого понижает температуру плавления конечных продуктов. Также возможной причиной может служить неполное реагирование TSA в процессе реакции и присутствие некоторых количеств исходного TSA в конечном пигменте в качестве примеси, что тоже влечет понижение температуры плавления.

Заключение

В результате проведенной работы была разработана методика получения флуоресцентных пигментов с высокой температурой плавления и со стойкостью к органическим растворителям, близкой к стойкости полиуретановых пигментов. Размеры частиц полученных пигментов варьируются в пределах 3,0–4,8 мкм.

Получаемые по разработанной методике пигменты могут быть использованы для окрашивания полимерных изделий, в процессе эксплуатации которых возможен контакт с органическими растворителями.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Использование аминов в процессе отверждения пигментов способствует большей стойкости получаемых пигментов к действию органических растворителей.
2. Количество флуоресцентного красителя, внедряемого в пигмент, ограничено, что обусловлено ограниченной удерживающей способностью молекул красителя полимерной сеткой пигмента.
3. В качестве отвердителя на второй стадии получения пигментов можно использовать *n*-толуолсульфонамид, однако его следы в конечном продукте ведут к уменьшению температуры плавления пигмента.

Список литературы

- 1 Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Л.: Химия, 1987. — 200 с.
- 2 Бельский Е.Ф., Рускин И.В. Химия и технология пигментов. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Госхимиздат, 1960. — 757 с.
- 3 Faulkner E.B., Schwartz R.J. High Performance Pigments. — Wiley-VCH, 2009. — 516 p.
- 4 Buxbaum G., Pfaff G. Industrial Inorganic Pigments. — Wiley-VCH, 2005. — 313 p.
- 5 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. «Amino Resins» in Applied Polymer Science. — 2nd ed. — Ed. by R.W. Tess, G.W. Poehlein. — Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985. — Vol. 285. — P. 1101–1115.
- 6 Freitag W., Stoye D. Wasserlacke: Umweltfreundliche Alternative für Beschichtungen. — TUV Rheinland, 1992. — 313 p.

А.М. Мамбетова, И.С. Иргibaева, А.И. Мантель

Органикалық еріткіштерге жоғары төзімділігі бар флуоресцентті пигменттерді алу әдісі

Мақалада термопластикалық флуоресцентті пигменттерді алу әдісі және осы әдіс арқылы алынған пигменттердің әр түрлі құрамы зерттелген. Авторлар әзірлеген әдіс бойынша химиялық құрылысы әр түрлі флуоресценттік пигменттердің бірнеше түрлерін синтездеді. Қатайтқыш ретінде қолданылатын *n*-толуолсульфонамидтің алынатын пигменттерге әсері зерттелген. *n*-Толуолсульфонамидтің мөлшерінің артуы термопластикалық пигменттердің балку температурасының төмендеуіне әсер ететіні анықталған. Алынған пигменттердің органикалық еріткіштерге төзімділігі олардың полимерлік масса-тасушыдан жуылуы бойынша зерттелген. Өндіру үдерісі кезінде қатайтқыш ретінде аминдердің эквивалентті мөлшері қолданылған пигменттер органикалық еріткіштерде жоғары төзімділікке ие болатыны анықталған. Жоғары балку температурасы, органикалық еріткіштерге төзімділігі және бөлшек мөлшерінің 3,0–4,8 мкм аралығындағы төмен полидисперстілігі алынған пигменттердің негізгі артықшылығы болып табылады.

Кілт сөздер: флуоресцентті пигменттер, термопластикалық, еріткіштерге төзімділік, дисперсия, жұту спектрі, бөлшектердің мөлшері.

A.M. Mambetova, I.S. Irgibaeva, A.I. Mantel

A method of producing fluorescent pigment having a high resistance to organic solvents

The article describes a method for the preparation of thermoplastic fluorescent pigments and studied various compounds produced by this method pigments. The authors developed methods for several types of fluorescent pigments of different chemical structure was obtained. The effect of *p*-toluenesulfonamide as a hardener, on the quality of the pigments. It is found that increasing the amount of *p*-toluenesulfonamide reduces the melting temperature of the thermoplastic pigments. Resistance derived pigments to organic solvents was studied by their leaching from the polymer mass of the carrier. It has been established that the greatest resistance to organic solvents have pigments, in the preparation of which equimolar amounts of amines were used as hardeners. The main advantages obtained pigments are high melting point, resistance to organic solvents and low polydispersity of the particle sizes in the range of 3.0–4.8 microns.

Keywords: fluorescent pigment, thermoplasticity, resistance to solvents, dispersion, absorption, particle size.

References

- 1 Yermilov P.I., Indeykin E.A., Tolmachev I.A. *Pigments and pigmented paints and varnishes*, Leningrad: Khimiya, 1987, 200 p.
- 2 Belenky E.F., Riskin I.V. *Chemistry and technology of pigments*, 3rd edition., rev., Leningrad: Goskhimizdat, 1960, 757 p.
- 3 Faulkner E.B., Schwartz R.J. *High Performance Pigments*, Wiley-VCH, 2009, 516 p.
- 4 Buxbaum G., Pfaff G. *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley-VCH, 2005, 313 p.
- 5 Williams L.L., Uptegraff I.H., Petropoulos J.C. «Amino Resins» *In Applied Polymer Science*, 2nd Edition, R.W. Tess, G.W. Poehlein Eds., Washington, D.C., ACS Symposium Series, 1985, 285, p. 1101–1115.
- 6 Freitag W., Stoye D. *Wasserlacke: Umweltfreundliche Alternative für Beschichtungen*, TUV Rheinland, 1992, 313 p.

Р.А. Музычкина¹, Д.Ю. Корулькин¹, Н.Г. Гемеджиева², Н.В. Курбатова²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Институт ботаники и фитointродукции КН МОН РК, Алматы, Казахстан
(E-mail:kurbatova_nv77@mail.ru)

Качественное и количественное исследование биологически активных веществ корней *Rheum tataricum* L. из Южного Прибалхашья

В статье приведены результаты исследования химического состава корней *Rheum tataricum* L., собранных на лево- и правобережьях р. Или в 2015 г. Проведен качественный и количественный фитохимический анализ основных групп первичных и вторичных метаболитов изучаемого вида. Установлено наличие в корнях ревеня татарского антоцианов, аминокислот, углеводов, полисахаров, алкалоидов, дубильных веществ гидролизуемого и конденсированного типов, антрахинонов, кумаринов, флавоноидов, катехинов и фенолокислот. Обнаружены отличия в количественном содержании БАВ, заготовленных на левом и правом берегах р. Или. Впервые был проведен сравнительный компонентный анализ биологически активных веществ казахстанского вида *Rheum tataricum* L. и выявлены доминирующие компоненты.

Ключевые слова: *Rheum tataricum* L., биологически активные вещества, сравнительный компонентный анализ, количественный фитохимический анализ.

Во флоре Казахстана представители рода *Rheum* L. семейства *Polygonaceae* Juss. представлены (по данным М.С. Байтенова [1]) 9 видами, два из которых (*Rheum altaicum* Losinsk и *Rh. Wittrockii* Lundstr.) занесены в «Красную книгу Казахстана» [2] и относятся к недостаточно изученным. Многие виды ревеня имеют практическое значение, прежде всего, как дубители, но относятся также и к лекарственным, пищевым и кормовым растениям. Введены в культуру как овощные (*Rheum compactum* L.), лекарственные (*Rh. palmatum* L.) и дубильные (*Rh. wittrockii* Lundstr.) растения [3].

Интерес к *Rheum tataricum* L. вызван тем, что этот вид имеет более широкое распространение на территории Республики Казахстан, обеспечен сырьевой базой [4], перспективен для углубленного химического изучения [3, 5] и может служить источником сырья для получения отечественных фитопрепаратов противовоспалительного, вяжущего, слабительного, кровоостанавливающего, противоопухолевого действия [5–7].

Rheum tataricum L. fil. (ревень татарский) — многолетнее растение, криптофит, встречается повсеместно на равнинах и в пустынях, прекрасно приспособленное к суровым экологическим условиям пустыни. Листья и плоды созревают к концу мая – началу июня. В Прибалхашье встречается в составе серополынных, биюргуновых, боялычевых, бело- и черносаксауловых растительных группировок [3, 4].

Согласно литературным данным, ревень татарский содержит углеводы, органические кислоты, фенолы, катехины, дубильные вещества, антрахиноны, высшие алифатические углеводороды [3, 5, 8–12].

Цель настоящей работы — изучение качественного компонентного состава и количественного содержания основных групп биологически активных веществ в корнях ревеня татарского.

Материалы и методы исследования

Растительное сырье (корни ревеня татарского — *Rheum tataricum* L.) было собрано в конце апреля 2015 года в местах естественного произрастания в Балхашском районе Алматинской области на правом и левом берегах р. Или (Южное Прибалхашье).

Для проведения фитохимического анализа растительного сырья стебли и листья *Rheum tataricum* L. высушивали, измельчали до размера частиц 3–7 мм и использовали для экстракции индивидуальными и смешанными экстрагентами (50 % водным этанолом, диоксаном, хлороформом, 1:5 v/v, 4 ч при температуре кипения экстрагента).

Качественный состав растительных образцов и фракций определяли методами хроматографии на бумаге с использованием специфических реакций на основные группы природных соединений. Количественное определение обнаруженных групп природных соединений проводили по методикам Государственной фармакопеи и разработанной авторами методологии фитохимического анализа [13–16].

Определение компонентного состава выявленных первичных и вторичных метаболитов *Rheum tataricum* L. проводилось на ВЭЖХ хроматографе DuPont 8800 в условиях обращенно-фазового процесса, с использованием аутентичных образцов Merck (аминокислоты, фенолокислоты, углеводы), а также аутентичных образцов банка БАВ кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров КазНУ им. аль-Фараби (антоцианы, антрахиноны, гидролизуемые танины, катехины, кумарины, флавоноиды). Аминокислотный состав *Rheum tataricum* L. определяли с использованием неподвижной фазы (НФ) — Inertsil ODS-C₈ и подвижной фазы (ПФ) — А: CH₃CN – 0,1М CH₃COONH₄ (5:95); В: CH₃CN – 0,1М CH₃COONH₄ (60:40) при градиентном элюировании: А/В от 100:0 до 0:100 за 14 мин, при УФ-детектировании — 254 нм [16]. Для исследования состава антоцианидинов ревеня татарского использовали ту же колонку и ПФ систему: А (ортофосфорная кислота – вода 1,5:98,5) и В (ортофосфорная кислота – уксусная кислота – ацетонитрил – вода 1,5:20:25:53,5) при увеличении содержания В в А от 15 до 35 % за 25 мин, с использованием УФ-детектора — 520 нм [17]. Антрахиноновые компоненты идентифицировали с использованием НФ — Lichrospher100 RP₁₈ и ПФ — смесь ацетонитрила, воды и муравьиной кислоты в соотношении 25:72:3, с анализом компонентов при 270 нм [18]. Компонентный состав гидролизуемых дубильных веществ определяли на той же колонке с использованием элюентной системы 0,01М метафосфорная кислота – 0,01М дигидрофосфат калия – ацетонитрил (42,5:42,5:15) и УФ-детектора при 280 нм [19]. Для анализа катехинов и флавоноидных метаболитов ревеня татарского использовали систему: НФ — μ -Bondapak C₁₈, ПФ — метанол – вода – уксусная кислота (10:88:2) и УФ-детектирование компонентов при 280 нм [17]. Кумарины ревеня идентифицировали с использованием той же НФ в потоке смеси диоксана и 0,01М раствора гидрофосфата натрия (36,3:63,7) (рН=7,3) и использованием УФ-детектора (340 нм) [20]. Для исследования состава углеводов изучаемого вида применяли ту же колонку и воду в качестве подвижной фазы, с использованием УФ-детектора — 192 нм [16]. Фенолокислотный состав *Rheum tataricum* L. определяли с использованием неподвижной фазы — Lichrospher 100 RP₁₈ и подвижной фазы — КН₂РО₄ – К₂НРО₄ – этанол – этилацетат (42,5:42,5:10:5), при УФ-детектировании — 276 нм [21].

Результаты исследования и обсуждение

Качественный фитоанализ основных групп БАВ в корнях ревеня татарского с использованием специфических реагентов-проявителей [22] показал наличие в исследуемых образцах разных мест произрастания, восстановленных (красное окрашивание с 2,4,5-тринитрофенолом в щелочной среде) и окисленных (интенсивное желто-зеленое окрашивание с 5 % раствором хлорида алюминия) форм флавоноидов, антоцианидинов (ярко-красное окрашивание с 10 % раствором щавелевой кислоты в ацетоне), гидролизуемых (сине-черное окрашивание с 1 % раствором железозаммониевых квасцов) и конденсированных (желто-коричневый осадок с 40 % раствором формальдегида в концентрированной хлороводородной кислоте) дубильных веществ, кумаринов (изменение окраски от желтой через зеленую к синей в присутствии щелочного раствора пиридина и 1 % раствора бромтимолового синего), алкалоидов (оранжевый осадок, при стоянии переходящий в синий, с 1 % раствором фосфорно-молибденовой кислоты), антрахинонов (красно-фиолетовое окрашивание с 3 % спиртовым раствором ацетата магния), аминокислот (вишнево-красное окрашивание с щелочным раствором β -нафтола) и полисахаридов (осадок с этиловым спиртом, 1:5 v/v). При этом корни *Rheum tataricum* L., заготовленные на лево- и правобережьях р. Или, оказались близки по составу выявленных групп БАВ, но отличались от образцов 1967–1968 годов [5] отсутствием ксантонов, значительно меньшим содержанием алкалоидов и непредельных соединений.

Изучение данных хроматографической подвижности компонентов 50 % водно-спиртового, диоксанового и хлороформного экстрактов корней *Rheum tataricum* L. на пластинах Silufol UV254 в системах: А — *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (40:12,5:29); Б — 2 %-ная уксусная кислота, в сочетании с данными качественного фитоанализа, показало, что в изучаемом виде преобладают гликозидированные формы антоцианов, флавонолов и кумаринов, в отличие от антрацен-производных, для которых гликозидирование молекул оказалось менее характерным. Катехины ревеня татарского были представлены, главным образом, галлоильными эфирами (+)-катехина и (–)-эпикатехина; для алкалоидных метаболитов наиболее характерным оказалось наличие в структуре стероидного скелета; для гидролизуемых дубильных веществ — фрагмента гексаоксидифеновой кислоты.

Сводные данные по качественному компонентному и количественному фитохимическому определению основных групп БАВ корней *Rheum tataricum* L. в зависимости от мест произрастания растения приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Компонентный анализ основных групп БАВ корней ревеня татарского (в %) в зависимости от места произрастания (в пересчете на абсолютно сухое сырье)

Компоненты <i>Rheum tataricum</i> L.	Левобережье р. Или	Правобережье р. Или
1	2	3
Алкалоиды	0,11	0,23
Аминокислоты	4,19	3,96
Лейцин	–	+
Аспарагиновая кислота	+	+
Метионин	+	–
Изолейцин	+	+
Триптофан	–	+
Глицин	+	+
Аланин	+	+
Глутаминовая кислота	–	+
Лизин	–	–
Валин	+	+
Фенилаланин	+	+
Аргинин	–	+
Пролин	+	+
Антоцианидины	0,09	0,16
3-О-β-D-галактопиранозид цианидина	+	+
3-О-β-D-глюкопиранозид пеонидина	+	–
3-О-β-D-галактопиранозид дельфинидина	–	+
3-О-β-D-глюкопиранозид пеларгонидина	+	+
Антрахиноны	1,78	2,19
Хризофанол	+	+
Эмодин	–	+
Фисцион	+	+
Реин	+	–
Антрагаллол	–	+
2-Оксиметилантрахинон-3-О-β-D-глюкопиранозид	+	–
Дубильные вещества	17,43	16,85
2,3-Ди-О-галлоил-D-глюкоза	+	+
1,2,4-Три-О-галлоил-β-D-глюкоза	+	–
1,3,4-Три-О-галлоил-β-D-глюкоза	–	+
3,6-О-гексаоксидифеноил-D-глюкоза	+	+
1,4-Ди-О-галлоил-3,6-О-гексаоксидифеноил-β-D-глюкоза	+	+
2,3-О-гексаоксидифеноил-4,6-О-сангуисорбил-D-глюкоза	+	+
Катехины	0,22	0,31
Катехин	+	–
Галлокатехин	+	+
Катехингаллат	+	+
7-О-β-D-глюкопиранозид катехина	+	+
7-О-α-L-рамнопиранозид катехина	–	+
Кумарины	0,76	1,19
Кумарин	+	–
4,5-Диоксикумарин	+	+
7-Оксикумарин	+	+
6-Метокси-7-оксикумарин	–	+
6-Метоксикумарин-7-О-β-D-ксилопиранозид	–	+
7-Оксикумарин-6-О-β-D-ксилопиранозид	+	+

Продолжение таблицы

1	2	3
Полисахариды	2,82	1,71
Углеводы	5,06	4,77
Глюкоза	+	+
Арабиноза	+	–
Галактоза	+	+
Фруктоза	+	–
Ксилоза	–	+
Рамноза	+	+
Фенолоксислоты	1,29	1,15
Галловая	+	+
Протокатеховая	+	+
Кофейная	+	+
Сиреневая	–	+
Коричная	–	–
<i>n</i> -Оксибензойная	+	–
Флавоноиды	1,71	3,36
Кемпферол	+	–
3-О- α -L-рамнопиранозид кемпферола	+	+
Кверцетин	+	+
3-О- β -D-глюкопиранозид кверцетина	+	+
3-О- α -L-рамнопиранозид кверцетина	+	+
3-О-Рутинозид кверцетина	+	+
Мирицетин	–	+
3-О- α -L-рамнопиранозид мирицетина	–	+
Изорамнетин	+	+
Авикулярин	+	–

Из сравнения данных таблицы следует, что корни изучаемого вида, вне зависимости от места произрастания ревеня, содержат одни и те же структурные типы БАВ, однако их количественное содержание в значительной степени зависит от мест произрастания вида. Корни *Rheum tataricum* L., заготовленные на левобережье р. Или, на 0,12 % богаче по содержанию алкалоидов, на 0,07 % — по содержанию антоцианидинов; на 0,41 % — по содержанию антрахинонов; на 0,09 % — по содержанию катехинов; на 0,43 % — по содержанию кумаринов и на 1,65 % — по содержанию окисленных форм флавоноидов. Правобережные аналоги богаче по содержанию: аминокислот на 0,23 %; гидролизующих танинов на 0,58 %; полисахаридов на 1,11 %; углеводов на 0,29 % и фенолоксислот на 0,14 %.

Анализ компонентного состава показывает, что при его значительном сходстве в различных образцах сырья наблюдаются структурные различия по каждому из идентифицированных типов БАВ. В частности, в составе левобережных образцов ревеня отсутствуют триоксизамещенные по кольцу А флавоноиды, в то время как правобережные аналоги богаты мирицетиновыми производными. Ту же закономерность можно проследить и в составе фенолоксислот *Rheum tataricum* L. (отсутствие в составе левобережных образцов сиреневой кислоты). Для правобережных образцов отмечается низкое содержание незамещенных и монооксизамещенных по кольцу А структур (отсутствие авикулярина, кемпферола, *n*-оксибензойной и коричной кислот). Отсутствие авикулярина в правобережном ревене также дополняется данными компонентного состава углеводов, в котором отсутствует арабиноза, входящая в состав указанного флавоноида, в то время как в левобережном образце оба компонента — и авикулярин, и арабиноза — присутствуют. Для обоих образцов сырья доминирующим структурным типом дубильных веществ являются танины гидролизующего типа, содержащие как гексаоксидифеновую кислоту, так и ди- и тризамещенные галлотанины. Отличительной особенностью антрахиноновых метаболитов ревеня татарского является преобладание 1,3,8-три- и 1,3,6,8-тетразамещенных структур 9,10-антрахинона, однако для левобережного образца отмечено наличие гликозидированных антраценпроизводных, в отличие от ревеня, заготовленного на правом берегу р. Или. В отличие от антрахинонов для кумаринов, антоцианов и катехинов правобережного образца *Rheum tataricum* L. гликозидирование более характерно, так же как и наличие метоксилированных производных

(6-метокси-7-оксикумарин и 6-метоксикумарин-7-О-β-D-ксилопиранозид). Общим структурным элементом для кумариновых производных ревеня татарского следует признать наличие галлоильного фрагмента, а также преобладание эфиров в сравнении с гликозидированными формами.

Поскольку для ревеня татарского присуще противоопухолевое, противолихорадочное, кровоостанавливающее, вяжущее, слабительное и витаминное действие его экстрактов [3, 7], принципиально важным является правильный выбор мест промышленной заготовки лекарственного растительного сырья. Таким образом, основываясь на представленных данных фитохимического анализа, для получения фитопрепаратов противоопухолевого, противолихорадочного, слабительного и витаминного действия следует рекомендовать заготовку корней ревеня татарского на левобережье р. Или. Кроме того, выявленные в этих образцах компоненты *Rheum tataricum* L., исходя из их структурных особенностей, могут оказаться перспективными противовоспалительными, гепатопротекторными и антиоксидантными средствами. Для получения противоопухолевых, ранозаживляющих и вяжущих фитопрепаратов следует рекомендовать промышленную заготовку изучаемого вида на правобережье р. Или. Кроме того, структурные особенности правобережных образцов ревеня указывают на возможную перспективность их в качестве иммуностимуляторов и противовирусных средств. В целом, корни ревеня татарского, благодаря высокому содержанию в них танинов, вне зависимости от региона их заготовки, могут быть рекомендованы в качестве сырья для производства растительных дубителей для кожевенной промышленности.

Список литературы

- 1 Байтенов М.С. Флора Казахстана. — Алматы: Ғылым, 2001. — Т. 2. — С. 64–67.
- 2 Красная книга Казахстана. — 2-е изд. — Т. 2. Растения / Колл. авт. — Астана: ArtPrintXXI, 2014. — 452 с.
- 3 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Magnoliaceae* – *Limonaceae*. — Л.: Наука, 1984. — С. 275.
- 4 Кукенов М.К. Ботаническое ресурсосведение Казахстана. — Алматы: Ғылым, 1999. — 160 с.
- 5 Нурғалиева Г.М. Полифенолы ревеня татарского (*Rheum tataricum* L.): автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Алма-Ата, 1968. — 16 с.
- 6 Грудзинская Л.М., Гемеджиева Н.Г., Нелина Н.В., Каржаубекова Ж.Ж. Аннотированный список лекарственных растений Казахстана. — Алматы, 2014. — С. 111–115.
- 7 Государственный реестр лекарственных средств Республики Казахстан. — 2013 / [ЭР]. Режим доступа: adilet.zan.kz/ИПС/Эділет/docs/U950002655.
- 8 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Углеводы *Rheum tataricum*. I // Химия природ. соед. — 1966. — № 1. — С. 284–285.
- 9 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Флавоноиды *Rheum tataricum*. V // Химия природ. соед. — 1967. — № 5. — С. 345–346.
- 10 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Антоцианы семян *Rheum tataricum*. II // Химия природ. соед. — 1967. — № 1. — С. 59–60.
- 11 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Антрахиноновые красители семян и листьев *Rheum tataricum*. III // Химия природ. соед. — 1967. — № 2. — С. 144.
- 12 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Катехины *Rheum tataricum* // Химия природ. соед. — 1967. — № 4. — С. 282.
- 13 Государственная фармакопея Республики Казахстан. — Алматы: Жибек жолы, 2008. — Т. 1. — С. 592–609.
- 14 Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю. Биологически активные вещества растений. Выделение, разделение, анализ. — Алматы: Атамұра, 2006. — 438 с.
- 15 Мамонов Л.К., Музычкина Р.А. Введение в фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. — Алматы: Школа XXI века, 2008. — 216 с.
- 16 Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю. Методология исследования растительных метаболитов. — Алматы: MV-Print, 2012. — 324 с.
- 17 Корулькин Д.Ю., Музычкина Р.А., Абилов Ж.А., Толстиков Г.А. Природные флавоноиды. — Новосибирск: Гео, 2007. — 232 с.
- 18 Музычкина Р.А. Природные антрахиноны. — М.: Фазис, 1998. — 864 с.
- 19 Tanaka T., Fujisaka H. HPLC analysis of hydrolysable tannins // Chem. Pharm. Bull. — 1992. — Vol. 40. — P. 2937–2944.
- 20 De Rosa S., Mitova M. Coumarin glucosides from *Cruciata taurica* // Phytochem. — 2002. — Vol. 59. — P. 447–450.
- 21 Javanmardi J. The HPLC chromatography of hydrocinnamic acids of cider // J. Agric. Food Chem. — 2002. — Vol. 50. — P. 5878–5883.
- 22 Гринкевич Н.И., Сафронич Л.И. Химический анализ лекарственных растений. — М.: Высш. шк., 1983. — 175 с.

Р.А. Музычкина, Д.Ю. Корулькин, Н.Г. Гемеджиева, Н.В. Курбатова

Оңтүстік Балқаш маңының *Rheum tataricum* L. тамырындағы биологиялық белсенді заттарды сапалық және сандық зерттеу

Мақалада 2015 жылы Іле өзенінің сол және оң жақ жағалауларынан жиналған *Rheum tataricum* L. тамырының химиялық құрамын зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеліп отырған түрдің негізгі топтарының бастапқы және екінші метаболиттеріне сапалық және сандық фитохимиялық талдау өткізілді. Татар рауғашының тамырында антоцианының, амин қышқылдарының, көмірсулардың, полисахаридтердің, алкалоидтардың, гидролиздеуші және конденсациялаушы үлгідегі илік заттардың, антрахиндердің, кумариндердің, флавоноидтердің, катехиндер мен фенол қышқылының болуы анықталды. Іле өзенінің сол жақ және оң жақ жағалауларынан жиналған дайындамалардың, ББЗ сандық мөлшеріндегі айырыма анықталды. Алғаш рет *Rheum tataricum* L. қазақстандық түрінің биологиялық белсенді заттарына салыстырмалы компоненттік талдау жасалды және басым компоненттері анықталды.

Кілт сөздер: *Rheum tataricum* L., биологиялық белсенді заттар, салыстырмалы компоненттік талдау, сандық фитохимиялық талдау.

R.A. Muzychkina, D.Yu. Korulkin, N.G. Gemedzhieva, N.V. Kurbatova

Qualitative and quantitative analysis of biologically active compounds of *Rheum tataricum* L. Roots from Southern Balkhash

The results of the chemical composition of roots of *Rheum tataricum* L. collected from the left and right bank of the Ile river in 2015 are provided. The phytochemical screening, which involves both the qualitative and quantitative analysis to investigate the presence of primary and secondary metabolites of the studied species, was conducted. The research revealed the presence of anthocyanins, amino acids, carbohydrates, polysaccharides, alkaloids, hydrolysable and condensed types of tannins, anthraquinones, coumarins, flavonoids, catechins and phenolic acids in *Rheum tataricum* L. roots. Moreover, the results showed a quantitative difference of biologically active substances between samples harvested on the left and right banks of the river Ile. A comparative component analysis of biologically active substances of Kazakh species, *Rheum tataricum* L., was conducted for the first time; its dominant components were determined.

Keywords: *Rheum tataricum* L., biologically active substances, comparative component analysis, quantitative phytochemical analysis.

References

- 1 Baytenov M.S. *Flora of Kazakhstan*, Almaty: Gylym, 2001, 2, p. 64–67.
- 2 *Red List of Kazakhstan*, 2nd Ed., Astana: ArtPrintXXI, 2014, 2, 452 p.
- 3 *USSR Herbal Resources: Flowering Plants, Their Chemical Composition, and Use. Magnoliaceae–Limoniaceae Families*, Leningrad: Nauka, 1984, p. 275.
- 4 Kukenov M.K. *Geobotany of Kazakhstan*, Almaty: Gylym, 1999, 160 p.
- 5 Nurgaliyeva G.M. *Polyphenols of Rheum Tataricum L.*: thesis PhD dis., Alma-Ata, 1968, 16 p.
- 6 Grudzinskaya L.M., Gemedzhieva N.G., Nelina N.V., Karzhaubekova Zh.Zh. *Annotated List of Herbs of Kazakhstan*, Almaty, 2014, p. 111–115.
- 7 *State Register of Medicines of the Republic of Kazakhstan*, 2013, <http://adilet.zan.kz/IPS/Adilet/docs/U950002655>.
- 8 Chumbalov T.K., Nurgaliyeva G.M. *Chem. Nat. Comp.*, 1966, 1, p. 284–285.
- 9 Chumbalov T.K., Nurgaliyeva G.M. *Chem. Nat. Comp.*, 1967, 5, p. 345–346.
- 10 Chumbalov T.K., Nurgaliyeva G.M. *Chem. Nat. Comp.*, 1967, 1, p. 59–60.
- 11 Chumbalov T.K., Nurgaliyeva G.M. *Chem. Nat. Comp.*, 1967, 2, p. 144.
- 12 Chumbalov T.K., Nurgaliyeva G.M. *Chem. Nat. Comp.*, 1967, 4, p. 282.
- 13 *Kazakhstan State Pharmacopeia*, Almaty: Zhibek zholy, 2008, 1, p. 592–609.
- 14 Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu. *Bio-Active Plant Substances. Extraction, Separation and Analysis*, Almaty: Atamura, 2006, 438 p.
- 15 Mamonov L.K., Muzychkina R.A. *Introduction to Phytochemical Researches and Detection of Biological Activity of Plant Substances*, Almaty: XXI Century School, 2008, 216 p.
- 16 Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu. *Methodology of Research of Natural Metabolites*, Almaty: MV-Print, 2012, 324 p.
- 17 Korulkin D.Yu., Muzychkina R.A., Abilov Zh.A., Tolstikov G.A. *Natural Flavonoids*, Novosibirsk: Geo, 2007, 232 p.

- 18 Muzychkina R.A. *Natural Anthraquinones*, Moscow: Phasis, 1998, 864 p.
- 19 Tanaka T., Fujisaka H. *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, 40, p. 2937–2944.
- 20 De Rosa S., Mitova M. *Phytochem.*, 2002, 59, p. 447–450.
- 21 Javanmardi J. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, p. 5878–5883.
- 22 Grinkevich N.I., Safronich L.I. *Chemical Analysis of Medicinal Plants*, Moscow: Vysshaya shkola, 1983, 175 p.

J. Klimentova, M. Madlova, P. Nemeckova, L. Palatinusova, P. Vojtisek, I. Lukes

Charles University, Praha, Czech Republic
(E-mail: pavojt@natur.cuni.cz)

Conformations of calix[4]arenes — an investigation based on CSD data. Part I. Cone conformers of methylene- and heteroatom-bridged calix[4]arenes

Conformations of calix[4]arenes with methylene and heteroatom bridges from the Cambridge Structural Database (CSD) were investigated with the help of the previously introduced parameters α , β and δ . The usefulness of these parameters in describing the conformations of the scaffolds of the above mentioned compounds was demonstrated. The dependence of the values of these parameters on inter- and/or intramolecular interactions present in the structure was investigated in order to discover how the geometry of the calix[4]arene moiety depends on the above listed effects. Structures with C_{4v} symmetry in the cone group have both β and δ close to 0° . With deformation of the calix[4]arene symmetry towards C_{2v} (flattened cone structures), the β parameter increases. Deformation towards C_s symmetry is best reflected by increase of the parameter δ . Parameter α reflects the degree of 'opening' of the calix[4]arene cavity; structures with four OH groups at the lower rim tend to have lower α and therefore more open structure.

Keywords: calix[4]arene, macromolecules, conformation, torsion angle, distortion parameter, intramolecular interactions.

Introduction

Calix[4]arenes are a class of macrocyclic compounds which has recently attracted a lot of attention because of their possible utilization in many areas of research and industry. Because of their potential, the chemistry of calixarenes has in the last few years developed into a wide and well-explored area [1]. These macrocycles have been used principally as spacers bearing functional groups in a well-defined arrangement, allowing their desired cooperation [2].

The utilization of calix[4]arenes as molecular platforms possesses a few advantages. First, the synthesis of these macrocycles can be easily accomplished by a well-known procedure in good yields. The size of the macrocycle can be successfully controlled by the reaction conditions [3]. The starting materials (*p*-*tert*-butylphenol and formaldehyde) are inexpensive and common. Calix[4]arenes can be easily modified both on their upper and lower rim [3], which allows their chemical and physical properties to change as required. Finally, the four possible conformations of the calix[4]arene macrocycle, easily immobilized by lower rim substitution [2], are the main reason for the advantage of using calix[4]arenes as molecular platforms.

Recently, calix[4]arenes with heteroatom bridge groups have been synthesized [4]. These compounds contain a heteroatom (S, O) or a functional group based on a heteroatom (SO, SO₂, NR, SiR₂) instead of the methylene bridge, which often results in higher conformational flexibility [5].

The conformation and symmetry of the calix[4]arene molecule is important for its function as a spacer bearing substituents in a defined arrangement, which allows their interaction, interaction with cations, anions or neutral molecules, cooperation in ion pair binding etc. [2, 6]. The rigidity or flexibility of the calix[4]arene base skeleton is an important factor controlling the distances among functional groups on the calix[4]arene upper and/or lower rim. Another important factor is the rigidity or flexibility of the substituents on the calix[4]arene skeleton. The rigidity of the calix[4]arene skeleton can be achieved by bridging the upper or lower rim of the calix[4]arene molecule, effectively locking its movements [2]. Furthermore, the conformation of the calix[4]arene platform can be influenced by the interactions of its hydrophobic cavity or aromatic rings with cations or neutral molecules by the means of cation- π interactions, π , π -interactions or Van der Waals interactions. The substituents on the upper or lower rim may also participate in shaping of the calix[4]arene molecule. The possible interactions (beside the above mentioned ones) may involve inter- or intramolecular hydrogen bonding, electrostatic interactions, donor-acceptor interactions (cation complexes or Lewis acid-base pairing) and sterical hindrance. In conclusion, the final shape of the calix[4]arene platform results from the combination of all these effects. Effective control of the stereochemistry of the calix[4]arene platform (e.g. fine tuning of the geometry of these molecules) is essential for its utilization in functional molecules such as allosteric receptors possessing both positive and negative allosteric effect and molecular machines [2].

The four possible conformations for calix[4]arenes (both methylene- and heteroatom-bridged) [1] are depicted in Figure 1.

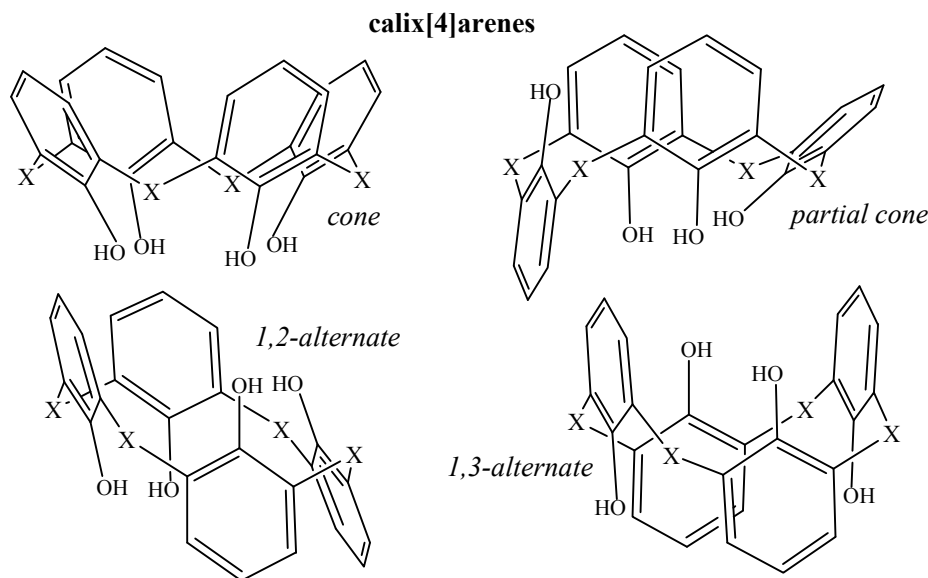


Figure 1. The four basic conformations of calix[4]arenes (X ... CH₂ or heteroatom/heterogroup)

To elucidate the influence of the substitution on the upper and lower rim of the calix[4]arene and inter- or intramolecular interactions on the conformation of the calix[4]arene molecule, we decided for the Cambridge Structural Database [7] as the largest source of information (more than 1,800 of calix[4]arene structures). The conformation of the calix[4]arene molecules and inter- or intramolecular interactions of these compounds can be easily determined from the crystal structure data. Nevertheless, this information might not fully correspond to the conformational behavior of the calix[4]arene molecules in solution.

The conformation of the calix[4]arene base frame (e.g. hydrocarbon skeleton without upper rim and lower rim substituents) can be fully described by the values of torsion angles at the C_{arom}-C_{bridge} bonds. In the case of calix[4]arenes, the relevant torsion angles visible on Figure 2 are the angles C28-C1-C2-C3, C24-C1-C2-C3, C1-C2-C3-C4 and C1-C2-C3-C25. There are obviously two torsion angles at each bond C_{arom}-C_{bridge}, so there are altogether 16 (sixteen!!) relevant torsion angles to describe the conformation of the calix[4]arene (or backbone of heteroatom-bridged one). Similar approach based torsion angles on has been recently used by Schneider B. *et al.* to describe the conformation of the backbone of nucleic acids [8].

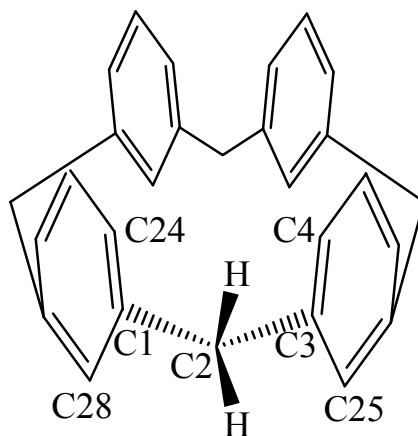


Figure 2. Torsion angles at the calix[4]arene skeleton

However, having sixteen parameters to describe the calix[4]arene conformation is rather tedious and inconvenient. There is a need for reduction of the number of relevant parameters. The most convenient way to achieve this seems to be the approach published by Arnaud-Neu F. *et al.* [9], using the plane of the four

bridge carbon atoms as a reference plane and the values of the angles of the four phenyl rings to this reference plane as parameters to describe the calix[4]arene conformation. A variety of other geometrical parameters can be calculated (e.g. the distances between the oxygen or carbon atoms on the lower or upper rim, the angles of the planes of the phenyl rings etc.), but none seem to be such natural and convenient as the previously mentioned one [9].

Therefore, we have decided to describe the calix[4]arene geometry by the defining of a reference plane to which the angles of the four phenyl rings are related. This reference plane is the plane of the four bridge groups [9] (for the vast majority of structures from CSD [7], the deviations of the bridge atoms from this plane are below 0.1 Å). The angles of the phenyl rings (α_i , $i = 1-4$) are calculated in the scale 0–360° (see Fig. 3).

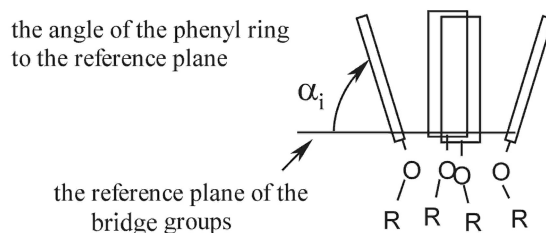


Figure 3. The definition of the phenyl ring angles α_i

The previous sixteen torsion angle parameters have been successfully reduced by this approach to four parameters α_1 – α_4 . However, the assignment of these four parameters is not unambiguous and depends on the numbering of the calix[4]arene base frame; problems such as which calix[4]arene phenyl ring will be assigned as α_1 , if the following numbering will run clockwise or counterclockwise etc. have to be solved. Moreover, four parameters form a four-dimensional space, which is very difficult to imagine and work with. It would be therefore more convenient to further reduce the number of parameters from four to three, since 3D space is much easier to describe. To achieve these two objectives, the next step in the description of the calix[4]arene conformations is the definition of geometrical parameters α , β , δ [10]:

$$\begin{aligned}\alpha &= 1/4 * (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4); \\ \beta &= |(\alpha_1 + \alpha_3) - (\alpha_2 + \alpha_4)|; \\ \delta &= |\alpha_1 - \alpha_3| + |\alpha_2 - \alpha_4|.\end{aligned}$$

The parameter α is the average value of the phenyl ring angles α_1 – α_4 (numbering reflects the order of the phenyl rings in the calix[4]arene molecule, e.g. α_1 , α_2 corresponds to adjacent rings, α_1 , α_3 to opposite rings etc.). The parameter β (for calix[4]arenes in the *cone* conformation) reflects the distortion of the calix[4]arene molecule towards C_{2v} symmetry. Finally, δ reflects the distortion towards C_s symmetry (again, for calix[4]arenes in the *cone* conformation). Some examples of model values α_1 – α_4 and of parameters α , β and δ for *cone*, *partial cone*, *1,2-alternate* and *1,3-alternate* calix[4]arenes are shown in Fig. S-1 in the Supplementary Materials.

It is necessary to emphasize that the parameters α , β , δ are independent on the 'order' of the calix[4]arene rings with respect to which of them the α_1 angle is assigned (they do not depend on the numbering scheme of the molecule). However, the value of the α parameter in the case of *1,2-* and *1,3-alternate* calix[4]arenes depends on the assignment of the 'positive' and 'negative' angles. The dependence of the parameter α on this assignment can be demonstrated on the absolute values of the sum of the 'positive' and the sum of the 'negative' angles (the 'negative' angles are taken as $\alpha_i - 360^\circ$ for this calculation). If for a given molecule the absolute value of the sum of the 'negative' angles is greater than the sum of the 'positive' ones, we get α lower than 180° ; in the case of opposite assignment, α is greater than 180° . Since these numbers differ from 180° by the same value (added to or subtracted from 180°), we decided to define the 'positive' angles as those which sum is in absolute value greater than the absolute value of the sum of the other two. Therefore, all α values for *1,2-* and *1,3-alternate* calix[4]arenes are equal to or greater than 180° according to this convention*. The calculation of the parameter α in the case of *cone* and *partial cone* calix[4]arenes is unambiguous since there is no 'negative' angle in the case of *cone* and only one in the case of *partial cone* calix[4]arenes.

* In our previous publications [10], we did not always abide by this convention!!

Thus, the parameters α , β , δ reflect the conformation and symmetry of the calix[4]-arene scaffold and can be used for the description of the geometry of these molecules.

The conformations of the larger calixarenes are impossible to describe by similar parameters because of their greater conformational flexibility and therefore significant deviations of methylene bridge atoms from the reference plane — average deviation 0.0000 Å in the case of *p-tert*.butylcalix[4]arene (structure BHPMYC [7]), 0.1911 Å in the case of *p-tert*.butylcalix[5]arene (structure LAZZAN [7]), 1.5261 Å in the case of *p-tert*.butyl-calix[6]arene (structure KAHJUY [7]), 1.6504 Å in the case of *p-tert*.butylcalix[7]arene (structure YACHIT [7]) and 1.5704 Å in the case of *p-tert*.butylcalix[8]arene (structure DOVHIF [7]), respectively. The larger calixarenes were therefore not included in this investigation.

Results and discussion

The number of hits obtained from CSD [7] including the distribution of calix[4]arenes according to their conformation is shown in Table 1. The total of 1,826 hits was obtained from [7] and their conformation was determined. Three hits were impossible to classify and are included separately in the table. Table 1 also shows the number of crystallographically independent molecules in complete cif files, number of incomplete cif files (atom coordinates not included in the file) and the sums of relevant data in all groups. The sum of complete and incomplete cif files in the described groups does not correspond to the total number because some structures belong to more than one group.

Table 1

The distribution of calix[4]arenes from [7] according to their conformations

Type	Conformation	Number of complete cif files	%	Number of independent molecules	%	Number of incomplete cif files	%
CH ₂ -bridged calix[4]arene	<i>cone</i>	1182	64.73	1442	70.07	87	—
	<i>partial cone</i>	93	5.09	106	5.15	3	—
	<i>1,2-alternate</i>	56	3.07	65	3.16	5	—
	<i>1,3-alternate</i>	171	9.36	192	9.33	13	—
	not determined	—	—	—	—	2	—
	total		1500	82.15	1805	87.71	110
Heteroatom-bridged calix[4]arene	<i>cone</i>	112	6.13	137	6.66	3	—
	<i>partial cone</i>	11	0.60	14	0.68	1	—
	<i>1,2-alternate</i>	26	1.42	29	1.41	3	—
	<i>1,3-alternate</i>	57	3.12	73	3.55	6	—
	not determined	—	—	—	—	1	—
	total	204	11.17	253	12.29	14	0.77
Total		1702	93.21	2058	100	124	6.79
	total	1826	100				

The group of calix[4]arenes with methylene bridges is significantly larger than the groups of calix[4]arenes with heteroatom bridges (see Table 1). There are altogether 1610 cif files belonging to this group (88 % from the total of 1,826 cif files in [7]); the number of 218 cif files for calix[4]arenes with heteroatom bridges amounts to about 12 %. Therefore, almost nine tenths of all calix[4]arene structures in [7] belong to calix[4]arenes with methylene bridges.

In the number of independent molecules, 1805 hits belong to calix[4]arenes with methylene bridges (88 % of all 2058 hits) and 253 hits to calix[4]arenes with heteroatom bridges (12 %).

From these numbers, it is obvious that *cone* calix[4]arenes with methylene bridges are the group which has attracted the most interest in research. Calix[4]arenes with heteroatom bridges are not so numerous probably because these molecules have emerged relatively recently compared to the methylene-bridged group; moreover, there are difficulties in their selective substitution, their greater conformational flexibility and diminished stability towards aggressive chemical agents [5].

The above mentioned effect of substitution in the group of methylene- and heteroatom-bridged calix[4]arenes is given in Tables 2 and 3. Structures where conformation was not determined are not included. Duplicate cif files (structures belonging to more than one group) are included in all relevant groups.

Table 2

Distribution of substitution patterns of methylene-bridged calix[4]arenes

Conformation	Type	Number of cif files	%	Number of independent molecules	%
<i>Cone</i>	symmetrically tetrasubstituted	607	47.5	701	48.6
	other	672	52.5	741	51.4
<i>Partial cone</i>	symmetrically tetrasubstituted	24	25.1	27	25.5
	other	72	74.9	79	74.5
<i>1,2-Alternate</i>	symmetrically tetrasubstituted	16	26.2	17	26.1
	other	45	73.8	48	73.9
<i>1,3-Alternate</i>	symmetrically tetrasubstituted	42	22.8	43	22.4
	other	142	77.2	149	77.6
Total	symmetrically tetrasubstituted	689	42.5	788	43.7
	other	931	57.5	1017	56.3

From Table 2, it can be seen that in the group of *cone* methylene-bridged structures there is almost 50 % of symmetrically tetrasubstituted structures whereas in other conformations the percentage of symmetrically tetrasubstituted structures is about 25 %.

However, the underlying principle in the group of heteroatom-bridged calix[4]arenes is the presence of a relatively large number of symmetrically tetrasubstituted structures (Table 3); even in the case of *partial cone* and *1,2-alternate* conformers (compared to their methylene-bridged counterparts). The reason behind this observation is probably that the synthetic methods for selective substitution of heteroatom-bridged calix[4]arenes are less developed than in the case of methylene-bridged calix[4]arenes (for selective substitution of heteroatom-bridged calix[4]arenes, see e.g. [11]).

Table 3

Distribution of substitution patterns of heteroatom-bridged calix[4]arenes

Conformation	Type	Number of cif files	%	Number of independent molecules	%
<i>Cone</i>	symmetrically tetrasubstituted	89	77.4	106	77.4
	other	26	22.6	31	22.6
<i>Partial cone</i>	symmetrically tetrasubstituted	9	75.0	9	64.3
	other	3	25.0	5	35.7
<i>1,2-Alternate</i>	symmetrically tetrasubstituted	23	79.3	23	79.3
	other	6	20.7	6	20.7
<i>1,3-Alternate</i>	symmetrically tetrasubstituted	40	63.5	47	64.4
	other	23	36.5	26	35.6
Total	symmetrically tetrasubstituted	161	73.5	185	73.1
	other	58	26.5	68	26.9

The parameters α , β , δ were designed to reflect the conformation of the calix[4]arene molecules (see Fig. 1); each calix[4]arene molecule represents a dot in a 3D space defined by parameters α , β , δ . The 3D depiction of parameters α , β , δ for all calix[4]arenes from [7] is given in Figure 4.

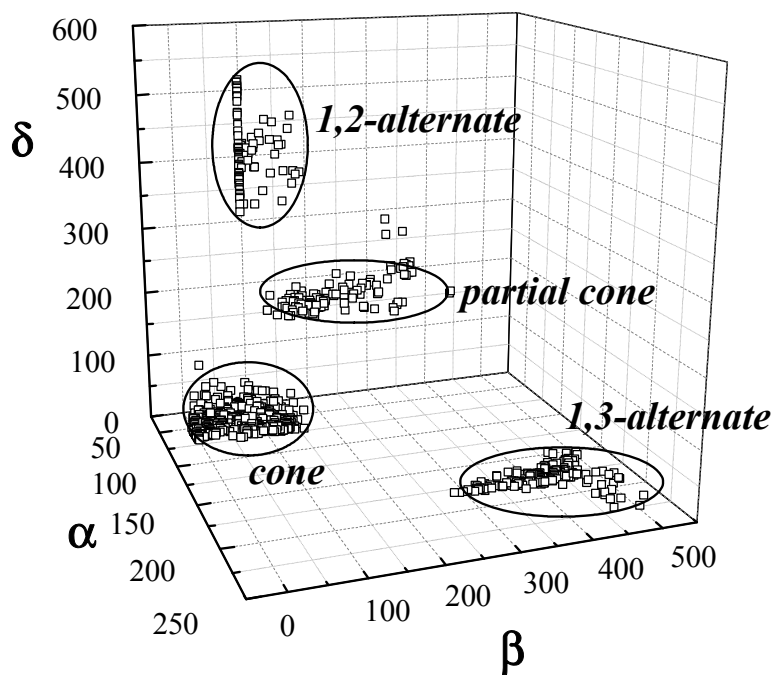


Figure 4. 3D plot of parameters α , β , δ

From the above plot, it is obvious that 2D β - δ plots showing the deformation of the calix[4]arene scaffold are the most informative ones. The β - δ plot is illustrated on the group of calix[4]arenes with CH_2 bridges (Fig. 5), calix[4]arenes with heteroatom bridges (Fig. 6) and all these structures (Fig. 7).

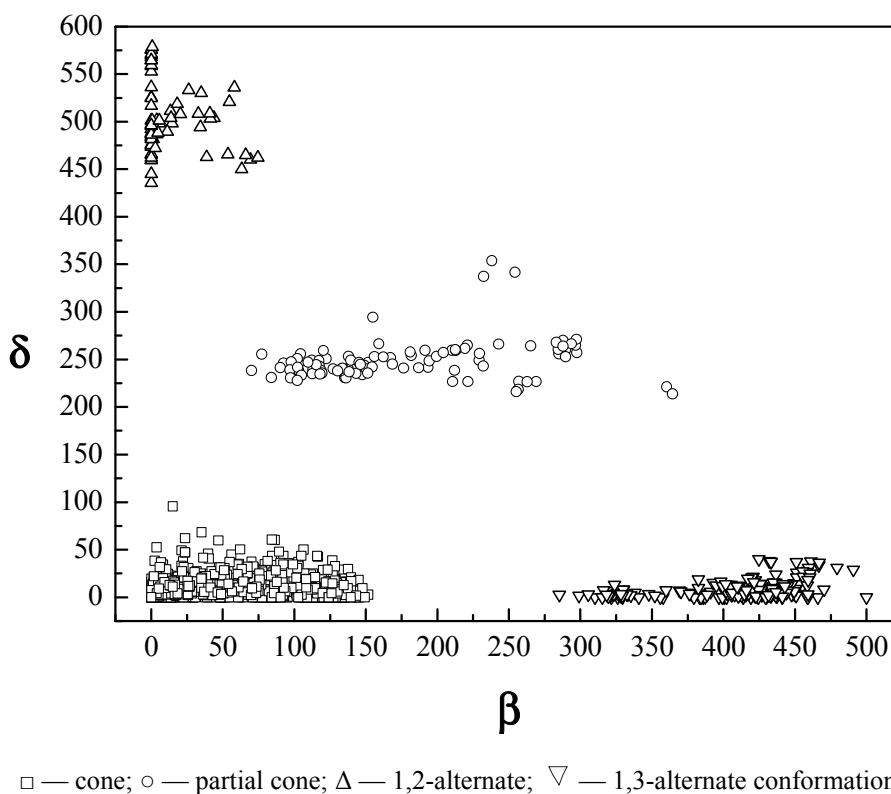


Figure 5. The distribution of the β , δ values in the group of calix[4]arenes with methylene bridges from [7]

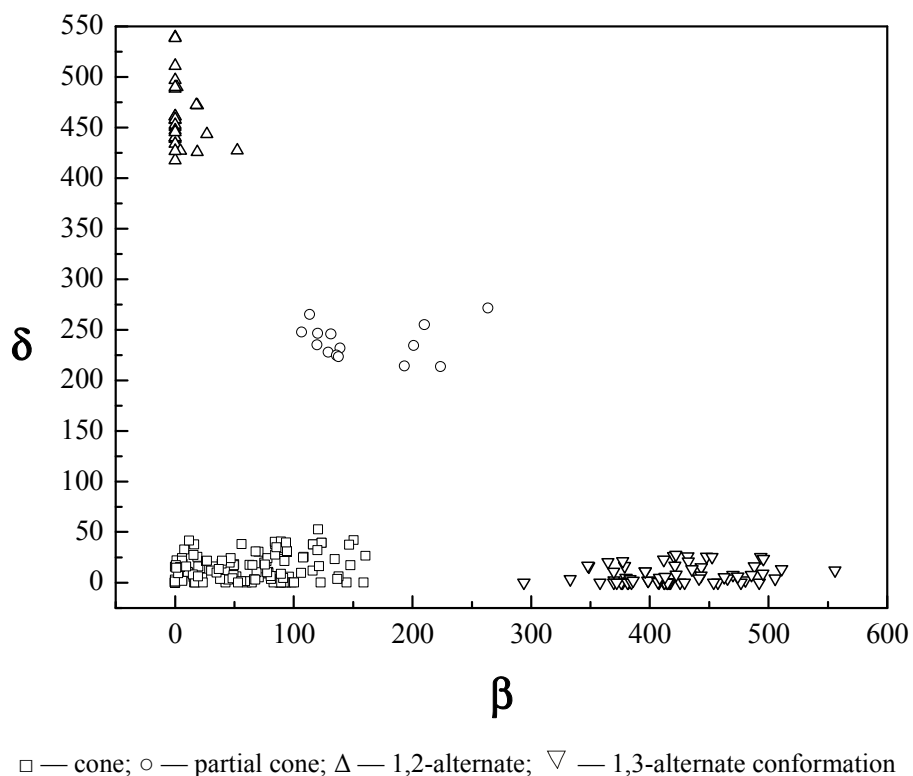


Figure 6. The distribution of the β , δ values in the group of calix[4]arenes with heteroatom bridges from [7]

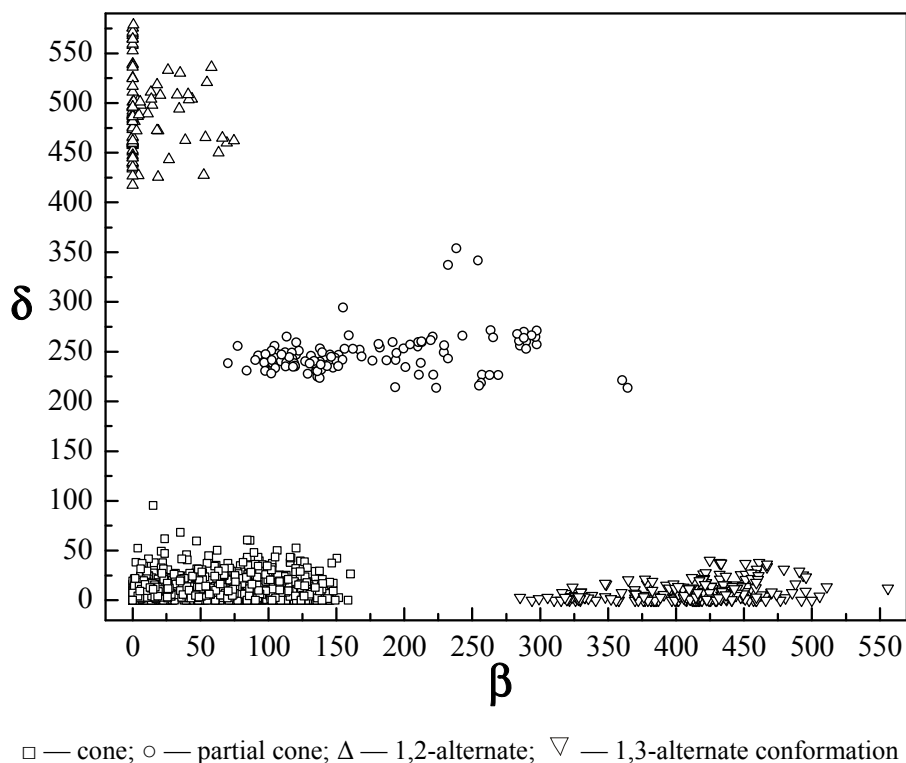


Figure 7. The distribution of the β , δ values in all previously mentioned structures from [7]

The average values of parameters α , β , δ and their standard deviations (in $^\circ$) in the respective groups (position of data-clusters) of four conformers (see Table 4) give us useful information, too. They reflect the rigidity or flexibility of the calix[4]arene skeleton as well as the distribution of the parameters α , β , δ .

The average values of parameters α , β , δ and their standard deviations (in $^\circ$)

Type of bridge	Conformation	Parameter	Average value AV	Standard deviation SD	SD/AV
CH ₂	<i>cone</i>	α	59.19	6.46	0.11
		β	55.61	43.03	0.77
		δ	9.29	9.59	1.03
	<i>partial cone</i>	α	119.37	7.36	0.06
		β	172.99	69.20	0.40
		δ	248.26	21.00	0.08
	<i>1,2-alternate</i>	α	182.73	4.34	0.02
		β	13.14	21.24	1.62
		δ	503.36	36.25	0.07
	<i>1,3-alternate</i>	α	182.71	6.11	0.03
		β	408.02	44.79	0.11
		δ	9.10	9.28	1.02
Heteroatom	<i>cone</i>	α	59.35	6.69	0.11
		β	56.58	44.91	0.79
		δ	14.03	13.27	0.95
	<i>partial cone</i>	α	115.83	8.18	0.07
		β	158.81	47.48	0.30
		δ	238.46	17.08	0.07
	<i>1,2-alternate</i>	α	180.23	0.61	0.00
		β	4.84	11.48	2.37
		δ	460.75	31.35	0.07
	<i>1,3-alternate</i>	α	186.74	12.12	0.06
		β	419.76	46.90	0.11
		δ	7.91	8.86	1.12

From Table 4, it is obvious that the α parameter in all structures is relatively uniform because of the low value of its standard deviation. It can be demonstrated on the group of *cone* structures with average value of the α parameter of about 59° in calix[4]arenes with methylene- or heteroatom-bridged groups and its standard deviation of about 6.5° ; the value of the standard deviation of α is slightly higher in calix[4]arenes with heteroatom bridge groups because of their greater conformational flexibility caused by a larger cavity (the C–S–C bridge in the majority of these structures is significantly longer than the C–CH₂–C bridge in methylene-bridged structures). The β parameter is significantly more flexible according to higher values of its standard deviation; the δ parameter is similarly flexible as can be demonstrated on *partial cone* and *1,2-alternate* structures of the calix[4]arenes with methylene or heteroatom bridge groups (see Table 4). The high standard deviation of the β parameter in the group of *cone* methylene- and heteroatom-bridged calix[4]arenes is caused by possible deformation of the base frame towards C_{2v} symmetry; a relatively large number of both *cone* and *flattened cone* structures answers for the wider range of parameter β .

Our next work will be dedicated to evaluation of inter- and intramolecular effects which affect the geometry (and therefore the geometrical parameters α , β , δ) in the previously discussed *cone* group. This group will be further divided according to the type of the bridge into *cone* calix[4]arenes with methylene and heteroatom bridge groups. The *partial cone*, *1,2-alternate* and *1,3-alternate* groups will be discussed in a separate article (Part II).

Methylene-bridged cone calix[4]arenes

The group of *cone* conformers of calix[4]arenes with methylene bridge groups is the largest one (1182 complete cif files with 1442 independent molecules, 87 incomplete cif files, see Table 1). This group contains about 48 % of symmetrically tetrasubstituted structures. The substitution patterns and the corresponding percentages of the *cone* group are given in Table 5 (10 duplicate hits are excluded from the total number). Metal-coordinated structures form 44 % of these entries.

Table 5

The substitution patterns and the corresponding percentages of the cone group

Type of substitution	No. of cif files	%	No. of independent molecules	%
Symmetrically tetrasubstituted	607	47.83	701	48.61
Distally substituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim	303	23.88	332	23.02
Distally substituted upper rim, symmetrically tetrasubstituted lower rim	106	8.35	126	8.74
Distally substituted upper rim and lower rim	61	4.81	68	4.72
Proximally substituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim	33	2.60	33	2.29
Mono/trisubstituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim	81	6.38	90	6.24
Mono/trisubstituted upper rim, symmetrically tetrasubstituted lower rim	14	1.10	17	1.18
Other	74	5.83	75	5.20
Total	1269	100	1442	100

Since there are over 1200 hits in this group and nearly a half of these hits are complexes, uncomplexed and metal-coordinated structures are discussed separately.

Uncomplexed methylene-bridged cone calix[4]arenes

The α - β plot for the uncomplexed structures is depicted in Figure 8. The legend to this figure is: ● symmetrically tetrasubstituted structure; ● distally substituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim; ▲ distally substituted upper rim, symmetrically tetrasubstituted lower rim; ▼ distally substituted both rims; □ proximally substituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim; △ mono/trisubstituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim; ○ other substitution patterns. The α - δ plot is depicted in the Supplementary Materials (Fig. S-4). Since the β - δ plot contains little information beyond the α - β and α - δ plots, this figure is not reported.

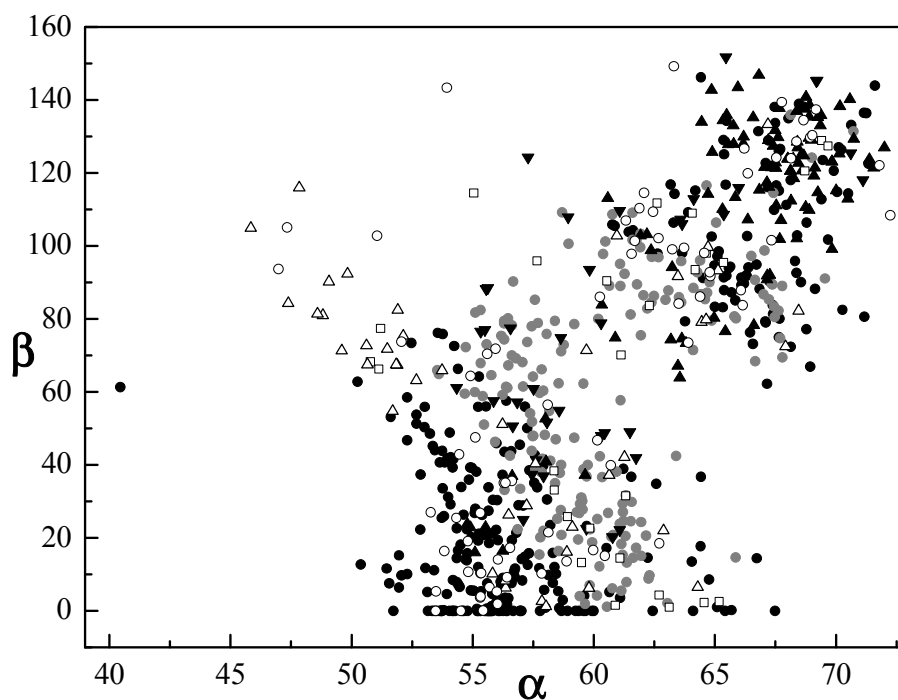


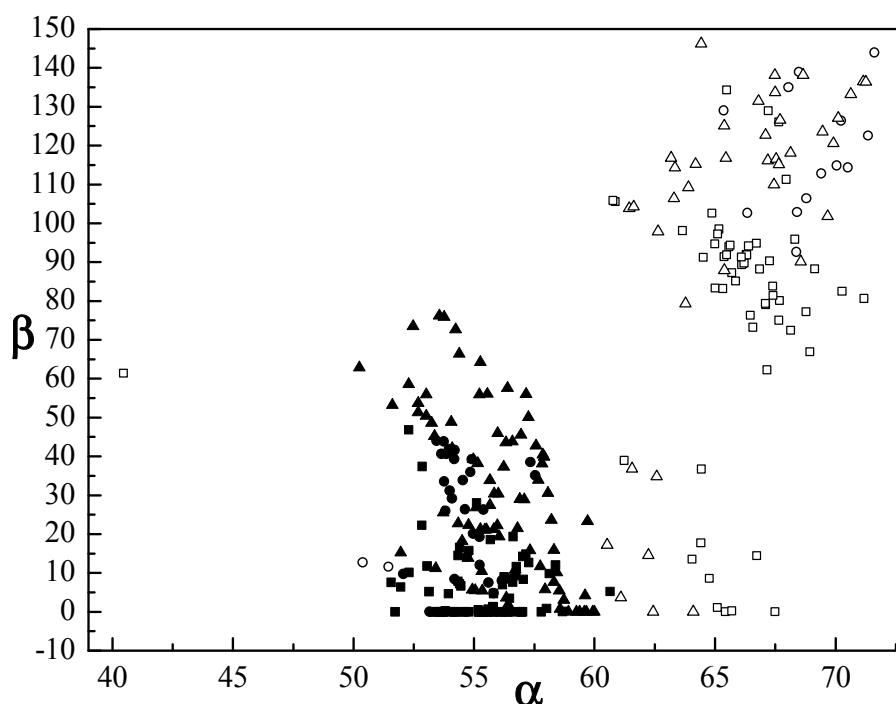
Figure 8. The α - β plot for the group of uncomplexed cone calix[4]arenes

From Figure 8 (α - β plot), it can be seen that the symmetrically tetrasubstituted uncomplexed structures form two groups: one with lower α and β and the other with higher α and β . The same is true for all distally and lower rim proximally substituted structures. Lower rim mono/trisubstituted structures form similar two groups, the one at lower α reaches beyond the 'main' group towards higher β .

Since the vast majority of structures in Figure S-4 have low δ and the value of the δ parameter seems to depend mostly on weak inter- and/or intramolecular interactions, this parameter is not discussed in the following chapters unless a clear correlation is found.

Symmetrically tetrasubstituted uncomplexed methylene-bridged cone structures

These molecules form two distinct groups in Fig. 8: one at $50^\circ < \alpha < 60^\circ$ and $\beta < 80^\circ$ ('cluster' 9-I; 160 cif files with 203 independent molecules), the second one at $\alpha > 60^\circ$ and $\beta > 60^\circ$ ('cluster' 9-II; 81 cif files with 94 independent molecules). The distribution of structures into these two groups depends primarily on lower rim substitution (see Fig. 9).



Structures containing four hydroxyl groups at the lower rim have solid symbols, structures with alkylated/acylated lower rim phenolic oxygen atoms have hollow symbols,
 ■ □ structure substituted by nonpolar alkyl/aryl groups at the upper rim;
 ● ○ upper rim unsubstituted structure;
 ▲ Δ structure substituted by polar groups at the upper rim

Figure 9. Effect of substitution on the symmetry of the calix[4]arene scaffold in symmetrically tetrasubstituted uncomplexed structures

The first 'cluster' at lower α and β ('cluster' 9-I; center at $[\alpha; \beta; \delta]$ of $[55.43; 18.42; 6.01]$, standard deviation of $[1.90; 19.79; 7.12]$) is formed principally by structures with unsubstituted lower rim hydroxyl groups. These molecules contain a cyclic array of hydrogen bonds at the lower rim; this arrangement has the lowest energy when the molecule is symmetrical (e.g. C_{4v} symmetry) and therefore the most symmetrical arrangement of the calix[4]arene scaffold is preferred in these structures. Deformations of this base frame are usually small ($\beta < 60^\circ$ for the vast majority of structures) because disruption of the lower rim hydrogen bonds is energetically unfavorable. Moreover, because of the array of hydrogen bonds and lack of sterical hindrance at the lower rim (no bulky lower rim substituents), more open structures are possible; these molecules therefore tend to have lower α ($< 60^\circ$) than structures substituted at the lower rim phenolic oxygen atoms ($> 60^\circ$); see Figure 9.

There are also a few structures with substituted lower rim phenolic oxygen atoms close to 'cluster' 9-I; because of the lower rim substitution and therefore the resulting sterical hindrance at the lower rim, the α parameter is $> 60^\circ$ in these structures. These structures are mostly clathrates which accounts for their low β . Among the structures from 'cluster' 9-I, there are clathrates of 5,11,17,12-tetrakis(*t*-butyl)-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene (52 complete cif files) and of similar calixarenes containing nonpolar upper rim

substituents (17 complete cif files). Clathrates with small, symmetrical aliphatic molecules tend to have the most symmetrical C_{4v} geometry (see Fig. I-1, structure ZAHMOK [7]). Clathrates containing flat aromatic molecules inside the cavity tend to be slightly deformed in β (usually $< 20^\circ$) because of the presence of intermolecular π, π -interactions. However, even clathrates containing large nonsymmetrical and aromatic molecules inside the calixarene cavity have the C_{4v} geometry in case the solvent is disordered. Because of the symmetrical calixarene conformation the disorder in this case is probably dynamic. Specific class of clathrates are those containing aliphatic amines; these structures tend to have larger β ($< 40^\circ$) and δ ($< 30^\circ$) because of deprotonation of lower rim hydroxyl groups by the basic amine and the resulting effect on the cyclic array of hydrogen bonds at the lower rim (destabilization of the symmetrical C_{4v} geometry). Structures where the calixarene has no solvent inside the cavity are also slightly deformed ($\beta, \delta < 20^\circ$); however, the cyclic array of hydrogen bonds present at the lower rim keeps the calixarene geometry close to C_{4v} .

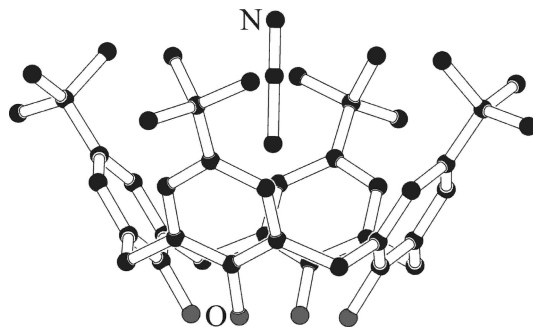


Figure I-1. Structure ZAHMOK [7]

Next group of the lower rim hydroxyl-substituted structures are clathrates of 25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene (24 complete cif files). The rules in the previous paragraph apply also to these clathrates; however, because of the missing *t*-butyl group and therefore no sterical hindrance at the upper rim the above-mentioned effects are more pronounced and these structures tend to be more deformed towards C_{2v} geometry ($\beta < 50^\circ$).

Polar substituents at the upper rim bring the possibility of intramolecular interaction between these substituents on opposite calixarene phenyl rings and therefore further deformation towards C_{2v} symmetry. The largest group among these structures is formed by structures of 5,11,17,12-tetrasulfonato-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene (39 complete cif files). These structures are clathrates with a wide range of geometries; the bigger and less symmetrical molecule in the cavity, the more C_{2v} -deformed is the structure (Fig. I-2). The β parameter is usually lower than 60° , three structures have this parameter above 70° .

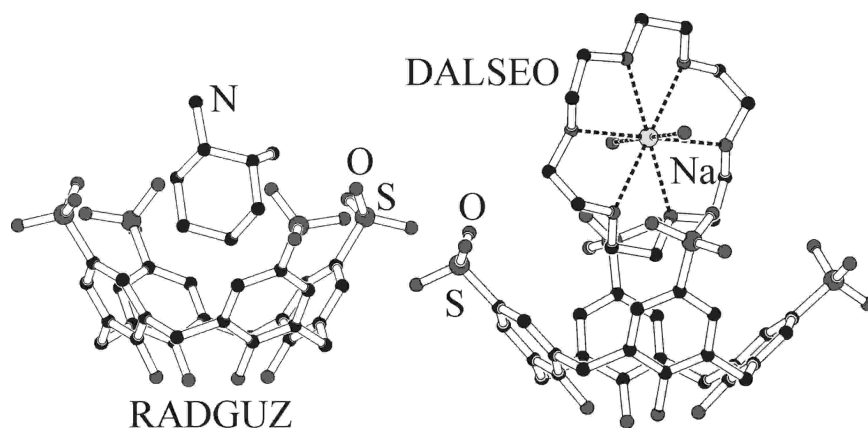


Figure I-2. Structures RADGUZ, DALSEO [7]

Structures alkylated or acylated at the lower rim hydroxyl groups do not possess the energetically favorable arrangement of cyclic hydrogen bonds at the lower rim and can therefore have higher β values. The majority of these structures forms the group at higher α, β in Fig. 9 ('cluster' 9-II; centered at [66.86; 103.29; 8.00] with a standard deviation of [2.36; 20.31; 7.74]).

All structures from 'cluster' 9-II have substituted lower rim phenolic oxygen atoms and therefore $\alpha > 60^\circ$ because of sterical hindrance of four lower rim substituents. β ranges from 60° to 150° and the calixarene base frame is therefore significantly deformed towards C_{2v} geometry. These structures contain no solvent in the cavity and thus display unhindered π, π -interaction between one pair of calixarene opposite phenyl rings. This effect is best observable in structures which do not contain any substituent at the upper rim and especially in structures which contain polar upper rim substituents which are subject to π, π - or other interaction (NO_2 , CN , $\text{C}\equiv\text{CH}$ etc.). Such structures have $\beta > 100^\circ$. On the other hand, nonpolar and branched upper rim substituents (*t*-butyl) do not allow these phenyl rings so close because of sterical reasons and such structures have $60^\circ < \beta < 100^\circ$. An example of the above-mentioned effects is given in Fig. I-3.

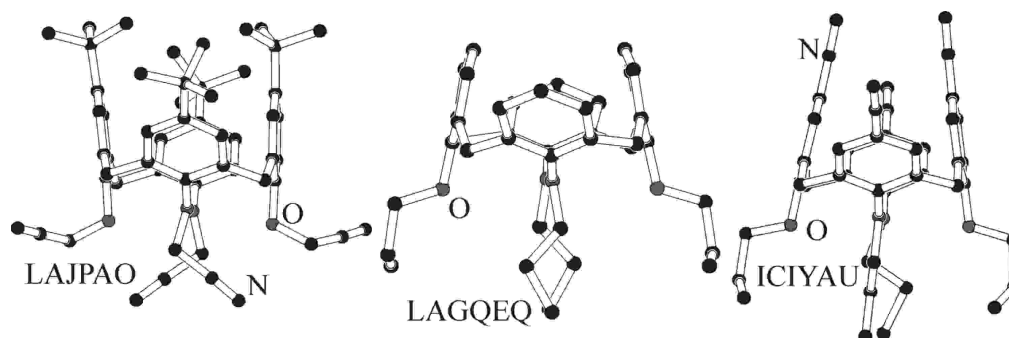


Figure I-3. Structures LAJPAO ($\beta \sim 80^\circ$, *t*-butyl groups at the upper rim), LAGQEQ ($\beta \sim 110^\circ$, unsubstituted upper rim) and ICIYAU ($\beta \sim 120^\circ$, NC groups at the upper rim) [7]

There is one structure with $\alpha \sim 40^\circ$ which has not been included in 'clusters' 9-I and 9-II (structure HEMHUC [7] with a four-fold bridge at the lower rim, see Fig. I-4). The rigid arrangement of bonds at the phosphorus heteroatom forces the structure more open and the α parameter is therefore very low.

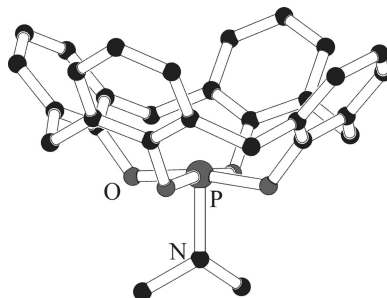
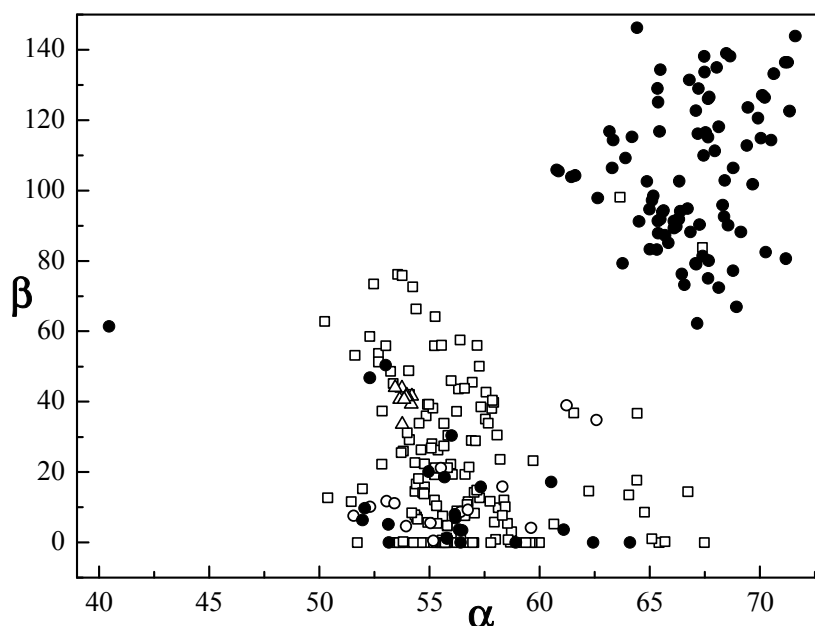


Figure I-4. Structure HEMHUC [7]

From the group of clathrates which contain substituted lower rim phenolic oxygen atoms (the small group of structures at $\alpha > 60^\circ$ and $\beta < 40^\circ$) it is obvious that solvent molecule inside the calix[4]arene cavity, which prevents the opposite calix[4]arene phenyl rings from coming to a close proximity, can have a significant impact on the calix[4]arene geometry. This effect of a filled/empty cavity can be demonstrated in Fig. 10 (α - β plot). The majority of structures with empty cavity and $\beta < 60^\circ$ have also unsubstituted lower rim hydroxyl groups (compare to Fig. 9); it therefore seems that the effect of the cyclic array of hydrogen bonds at the lower rim overrides the effect of a filled/empty cavity in calix[4]arene structures. This finding is in accordance with the relative strength of hydrogen bonds and van der Waals interactions.

Several types of clathrates in *cone* calix[4]arene structures are possible: the cavity may be filled by a small molecule (usually solvent), by a lower rim substituent from another calixarene molecule, by an upper rim substituent from another calixarene molecule or even from the parent calixarene molecule, or, in the case of upper rim unsubstituted calixarenes, the upper rim from one calixarene may reach into the cavity of the other calixarene. These types are distinguished in Figure 10.



□ — solvent molecule inside the calixarene cavity; ○ — upper rim substituent inside the calixarene cavity;
 Δ — unsubstituted upper rim from another calixarene molecule inside the cavity; ● — empty calix[4]arene cavity

Figure 10. Effect of a filled/empty cavity on the symmetry of the calix[4]arene scaffold in symmetrically tetrasubstituted uncomplexed cone structures

Lower rim distally substituted, upper rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed methylene-bridged cone calix[4]arenes

The group of lower rim distally substituted, upper rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed *cone* calix[4]arenes contains 169 cif files and tends to be somewhat more deformed in parameter β than the symmetrically tetrasubstituted group, one reason probably being less symmetrical substitution at the lower rim.

There are two distinct groups in Fig. 8: 'cluster' 8-I at high α ($> 60^\circ$) and β ($> 70^\circ$) and the second, somewhat diffuse 'cluster' 8-II at $\alpha < 62^\circ$ and $\beta < 80^\circ$. 'Cluster' 8-I contains 56 cif files with 61 independent molecules, is centered at [64.12; 93.17; 10.30] with a standard deviation of [2.77; 12.76; 8.48]. 'Cluster' 8-II contains 105 cif files with 120 independent molecules, is centered at [58.57; 42.45; 7.41] with a standard deviation of [2.07; 23.76; 5.54]. Since the lower rim hydroxyl groups of these structures are at least partially substituted and the cyclic array of lower rim hydrogen bonds is therefore disrupted, profound deformation towards C_{2v} symmetry (as in 'cluster' 8-I) is possible in these molecules. As a rule of thumb, structures with all lower rim phenolic oxygen atoms alkylated or acylated tend to be in 'cluster' 8-I; structures retaining two lower rim hydroxyl groups and therefore some hydrogen bonds at the lower rim are usually more symmetrical (Fig. 11). Clathrates tend to be in 'cluster' 8-II thanks to their lower β (effect of a filled cavity, see Fig. 12) whereas structures with empty cavity where intramolecular π , π -interaction between two opposite calixarene phenyl rings is not disrupted are deformed towards C_{2v} geometry and fall into 'cluster' 8-I.

There are 13 structures in this group which contain two calix[4]arene molecules connected by covalent bonds; one structure with distal upper rim — lower rim bridge and 12 structures with distal lower rim — lower rim bridge. The geometry of the calixarene base frame in these structures is mostly governed by the effect of filled/empty cavity (see above).

There are also 41 structures which contain one lower rim distal bridge (two lower rim distal bridges were not observed because of sterical reasons). The geometry of the calixarene base frame in these structures is again mostly dependent on the effect of filled/empty cavity. The vast majority of these structures contain long and flexible crown ether bridges at the lower rim and the geometry of the calix[4]arene molecules is therefore little affected by the presence of lower rim bridge.

The rest of this chapter will deal exclusively with nonbridged structures. First, the effect of the upper rim substituent will be discussed. There are 80 structures which contain *t*-butyl groups at the upper rim, 33 structures with unsubstituted upper rim and only two structures which contain other substituents at the upper rim.

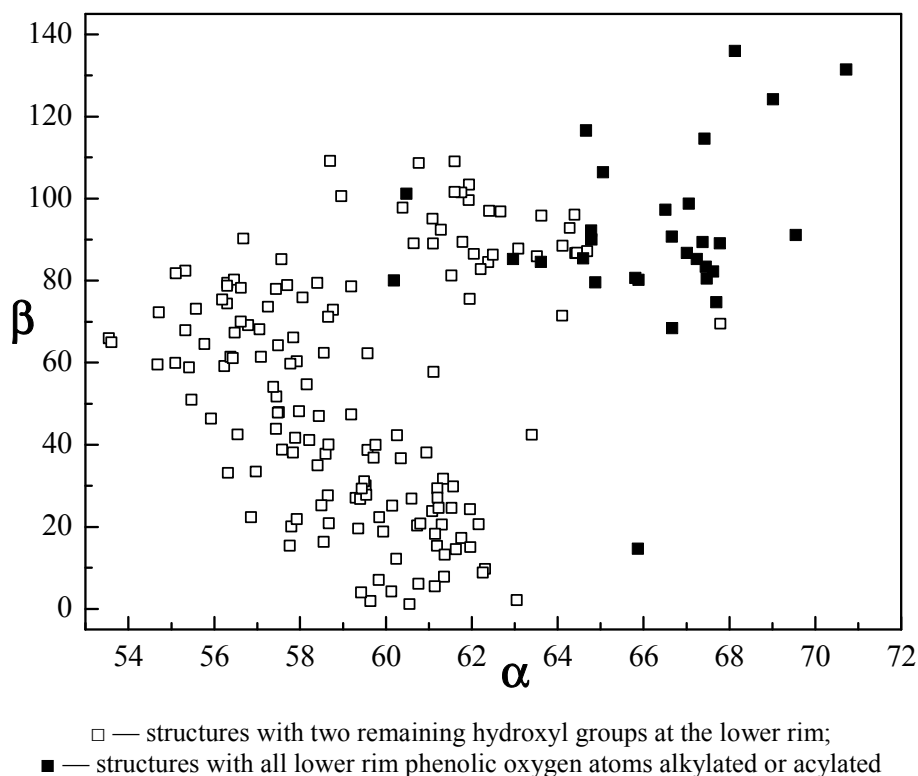


Figure 11. The effect of lower rim substitution on the symmetry of the calix[4]arene scaffold)

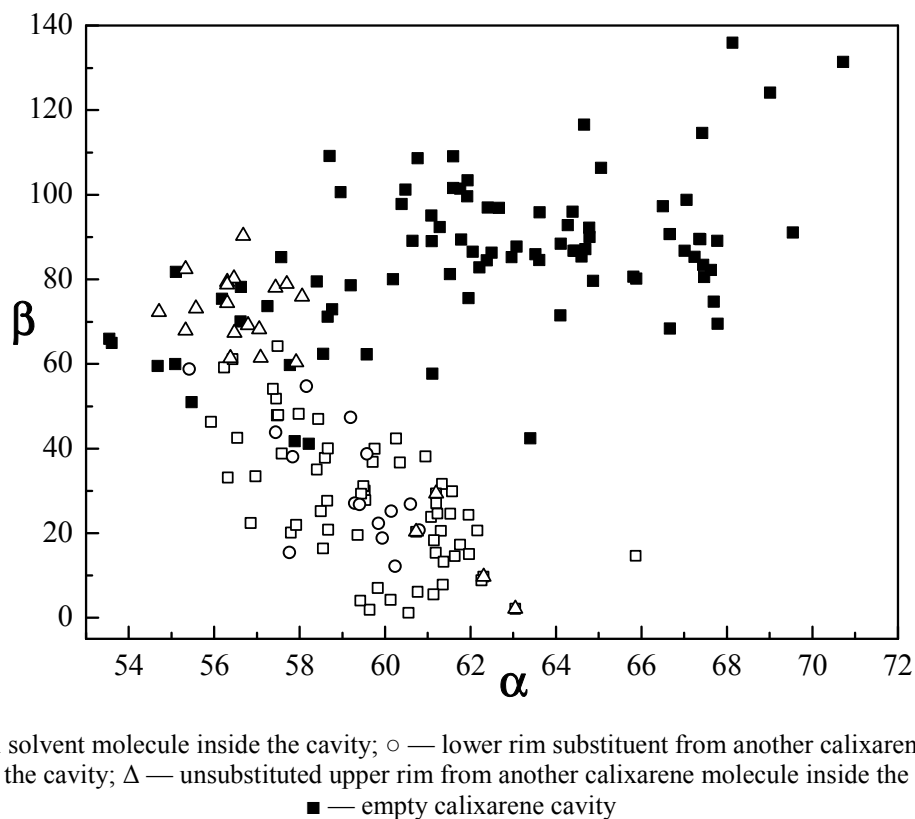


Figure 12. The effect of a filled/empty cavity on the symmetry of the calix[4]arene

The structures with unsubstituted upper rim have somewhat bigger flexibility due to lack of sterical hindrance at the upper rim. All these structures have $\alpha < 60^\circ$ and $\beta < 90^\circ$ and belong therefore to 'cluster' 8-II

in Figure 8. The parameter β seems to depend on the type of clathrate the structure belongs to (see Fig. S-5 in the Supplementary Materials), no dependence on the lower rim substituent was observed.

Similar dependence can be plotted for the group of upper rim *t*-butyl-substituted structures (Fig. 13). It can be seen that the group of calixarenes with empty cavity forms the majority of 'cluster' 8-I in Figure 8 (high α and β). Structures which have all lower rim hydroxyl groups alkylated or acylated belong entirely into this group along with some structures which are substituted on two distal hydroxyl groups only. On the other hand, clathrates belong entirely to 'cluster' 8-II with lower α and β in Fig. 8; clathrates which contain large and/or aromatic molecules inside the cavity tend to be more deformed towards C_{2v} symmetry than clathrates with small aliphatic molecules.

Since these structures contain bulky *t*-butyl groups at the upper rim, clathrates in which one upper rim of calixarene molecule reaches into the cavity of another calixarene molecule were not observed.

As in the group of upper rim unsubstituted calix[4]arenes, no distinct dependence of parameters α , β on the type and size of the lower rim substituents was observed for the group of upper rim *t*-butyl substituted structures.

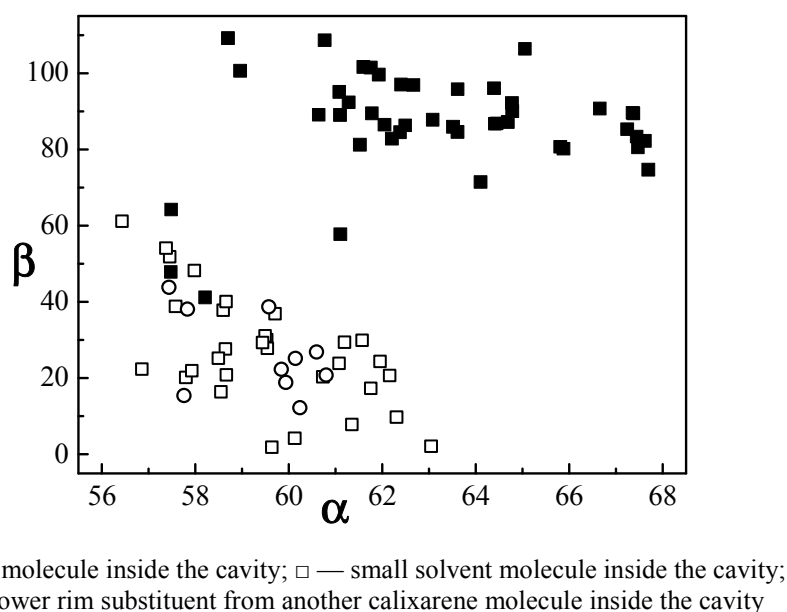


Figure 13. The dependence of the parameter β on the type of clathrate in upper rim *t*-butyl substituted structures

In the group of lower rim distally substituted, upper rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed calix[4]arenes, the vast majority of structures has $\delta < 25^\circ$ and is therefore little deformed towards C_s symmetry. However, there are five structures with $\delta > 30^\circ$; the C_s -deformation in these structures is caused by nonsymmetrical inter- and/or intramolecular CH- π and π , π -interactions (Fig. I-5).

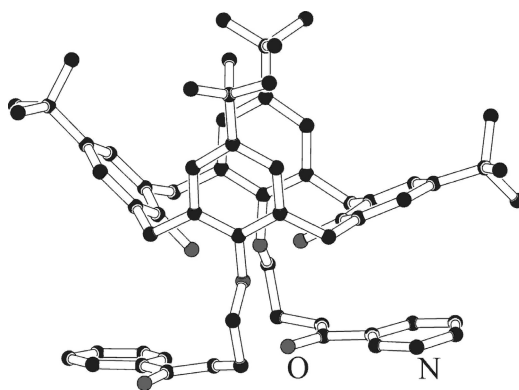
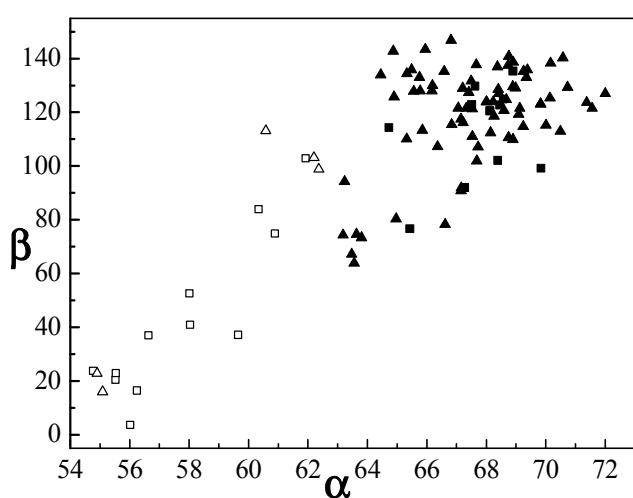


Figure I-5. C_s -deformed structure AZOMIL [7]

Upper rim distally substituted, lower rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed methylene-bridged cone calix[4]arenes

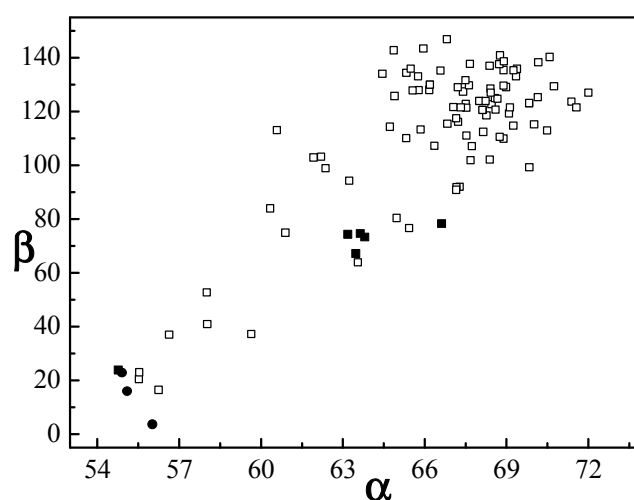
This group contains 89 cif files with 104 independent molecules. From Figure 8, it can be clearly seen that the vast majority of upper rim distally substituted, lower rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed *cone* calix[4]arenes tends to cluster at high α ($> 60^\circ$) and β ($> 80^\circ$). This result is no surprise because the vast majority of structures in this group has substituted all lower rim phenolic oxygen atoms. However, there are several structures with lower α and β and therefore less C_{2v} -deformed calixarene scaffold; these structures are clathrates and those with unsubstituted lower rim hydroxyl groups. Because of less symmetrical substitution and because the majority of the structures from this group contain polar substituents at the upper rim these effects are slightly blurred. Furthermore, all structures from this group have $\delta < 30^\circ$ (Fig. S-4) and are therefore little deformed towards C_s symmetry.

The above-mentioned effects of substitution and filled/empty cavity are summarized in Figures 14, 15. It is obvious that structures retaining lower rim hydroxyl groups and clathrates tend to have lower β , as observed for previously discussed groups.



□ — nonpolar groups at the upper rim, lower rim hydroxyl groups; ■ — nonpolar groups at the upper rim, substituted lower rim phenolic oxygen atoms; △ — polar groups at the upper rim, lower rim hydroxyl groups; ▲ — polar groups at the upper rim, substituted lower rim phenolic oxygen atoms

Figure 14. Effect of substitution on the geometry of the upper rim distally disubstituted, lower rim symmetrically tetrasubstituted calix[4]arenes



□ — no molecule inside the cavity; ■ — solvent molecule inside the cavity; ● — upper rim substituent inside the cavity

Figure 15. Effect of a filled/empty cavity on the geometry of the upper rim distally disubstituted, lower rim symmetrically tetrasubstituted calix[4]arenes

There are 11 structures in this group where two or more calixarene units are connected by covalent bonds: one lower rim — upper rim connected structure and 10 upper rim — upper rim connected structures. There are also 17 structures which contain a distal upper rim bridge. Linear dependence of the symmetry of the calix[4]arene scaffold on the length and rigidity of this bridge in structures containing aliphatic bridges is depicted in Figure 16. Short upper rim bridges force the calix[4]arene opposite phenyl rings closer and the structure is therefore significantly deformed towards C_{2v} geometry (large β).

The rest of this chapter deals with nonbridged structures. There are altogether eight clathrates in this group (structures in Figure 8 with $\alpha < 65^\circ$, $\beta < 80^\circ$). The rest of the structures contain no molecule in the calixarene cavity and are strongly deformed towards C_{2v} geometry ($\beta > 90^\circ$). The majority of these structures possesses polar upper rim substituents and have $\beta > 100^\circ$; however, in the case of nonpolar bulky substituents on the upper rim of the closer pair of the calixarene phenyl rings the resulting steric hindrance prevents these rings from coming to such a close proximity and the parameter β is usually between 90° and 100° in this type of structures.

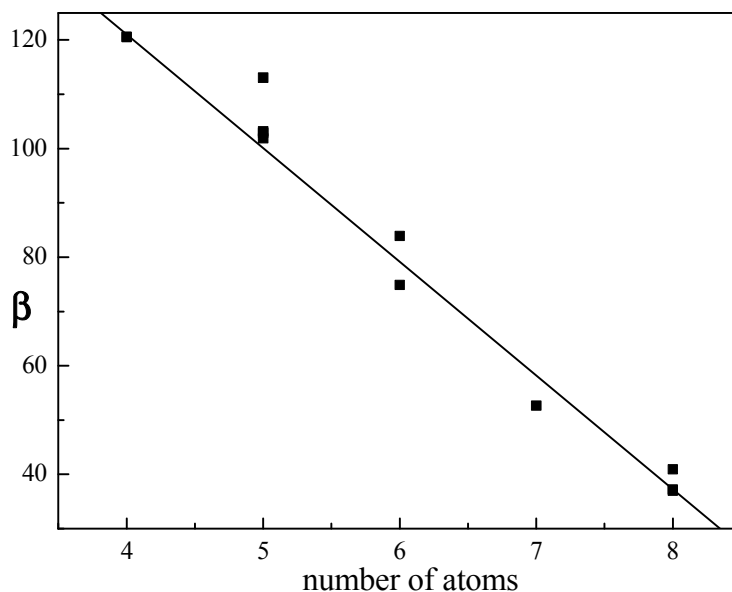


Figure 16. The dependence of parameter β on the length (number of atoms) of the upper rim distal bridge (aliphatic bridges only)

The majority of structures with $\beta > 90^\circ$ which are distally substituted on only one pair of upper rim *p*-positions have these substituents on the more distant pair of the calixarene phenyl rings which minimizes sterical hindrance at the upper rim (intramolecular π,π -interaction is present between the pair of upper rim unsubstituted calixarene phenyl rings); however, in the case of substituents capable of some interaction (NO_2 , COOH , $\text{C}=\text{C}$ etc.) these substituents may be present on the closer pair of the calixarene phenyl rings and further enhance the intramolecular π,π -interaction (see Fig. I-6).

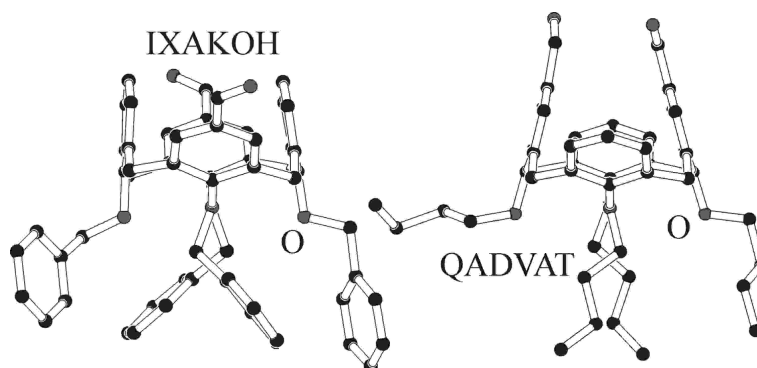


Figure I-6. Upper rim formyl-substituted structures IXAKOH ($\beta = 115^\circ$) and QADVAT ($\beta = 138^\circ$) [7]

There are altogether 39 structures with empty cavity ($\beta > 90^\circ$) which contain 1-propoxy groups at the lower rim; however, no correlation between parameters α , β and the type and size of upper rim substituents was found.

Uncomplexed methylene-bridged cone calix[4]arenes distally substituted at both rims

This group contains 34 hits with 39 independent molecules. As in the group of lower rim distally substituted, upper rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed *cone* calix[4]arenes, this group of structures tends to be somewhat more deformed in parameter β than the symmetrically tetrasubstituted group, probably because of less symmetrical substitution at the upper and lower rim. All structures from this group have $\delta < 20^\circ$ and are therefore little C_s -deformed.

From Figures 8 and S-4 it can be seen that this group is very diffuse (varying greatly in β) and does not form any distinct 'clusters' as observed in previous chapters.

There is one structure which contains two calix[4]arene units with covalently connected lower rims, one structure with covalently connected upper rims and one structure with two calix[4]arene units distally appended by their lower rims to another calix[4]arene upper rim. There are also four distally bridged structures: one at upper rim, one at lower rim and two at both rims (on the same phenyl rings).

The dependence of parameter β on the type of the clathrate in nonbridged structures is depicted in Fig. S-6 in the Supplementary Materials.

Since there are only a few structures in this group and these structures vary widely in substitution, no correlation between the size and type of upper/lower rim substituents and parameters α , β was found. However, structures with no solvent molecule inside the cavity and only one pair of upper rim *p*- positions substituted tend to have these substituents on the more distant pairs of calixarene phenyl rings and thus minimize sterical hindrance at the upper rim (see previous chapter).

An interesting effect was observed among structures with no solvent molecule inside the cavity. Structures with all lower rim hydroxyl groups substituted have $\beta > 105^\circ$ whereas structures with only one distal pair of hydroxyl groups substituted have $\beta < 95^\circ$ and less deformed calixarene base frame. Similar effect has been observed in the lower rim distally substituted, upper rim symmetrically tetrasubstituted group. It seems that although the cyclic array of lower rim hydrogen bonds in these structures is broken, its remnants in structures which retain some hydroxyl groups at the lower rim contribute to stabilization of the less deformed conformation.

Lower rim proximally substituted, upper rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed methylene-bridged cone calix[4]arenes

This group contains 28 cif files with 28 independent molecules. From Figures 8 and S-4 it can be seen that these structures form two very diffuse groups: one with $\beta < 40^\circ$ and the second one with $\beta > 60^\circ$. The structures in these groups vary widely in parameter α (especially in the second one). Molecules from the first group are mostly clathrates with less deformed calixarene base frame whereas molecules from the second group have usually empty cavity.

There is also a very large number (78 %) of lower rim proximally bridged structures (18 out of 23 complete cif files). Structures with short (one atom) proximal bridges tend to have $\alpha < 60^\circ$ compared to structures with longer aliphatic bridges which have $\alpha > 60^\circ$. The parameter β depends on whether the structure is a clathrate or not (clathrates usually have lower β) and is therefore not informative.

There are also 6 structures (26 % of complete cif files) with $\delta > 20^\circ$; it seems that less symmetrical proximal lower rim substitution is reflected in parameter δ as compared to the distal one. The structures with $\delta > 20^\circ$ display intermolecular π, π - or CH- π interaction between different calixarene molecules or intramolecular π, π -interaction between calixarene phenyl rings and lower rim aromatic substituents.

Lower rim mono/trisubstituted, upper rim symmetrically tetrasubstituted uncomplexed methylene-bridged cone calix[4]arenes

There are 39 cif files with 45 independent molecules in this group. In Figure 8, three distinct groups can be observed: 'cluster' 8-III at $\beta < 50^\circ$ and $\alpha \sim 58^\circ$ (14 cif files with 16 independent molecules, centered at [58.68; 20.55; 15.76], standard deviation of [2.44; 15.33; 7.27]), 'cluster' 8-IV at $\alpha < 55^\circ$ and $\beta > 50^\circ$ (14 cif files with 18 independent molecules, centered at [50.31; 78.34; 32.47], standard deviation of [2.02; 14.83; 9.83]) and 'cluster' 8-V at $\alpha > 60^\circ$ and $\beta > 70^\circ$ (11 cif files with 11 independent molecules, centered at [64.56; 90.71; 15.96], standard deviation of [2.57; 16.74; 9.81]).

'Cluster' 8-III is almost entirely formed by lower rim nonbridged clathrates; two types of clathrates (small aliphatic or aromatic organic molecules, aliphatic and aromatic lower rim substituents inside the cavity) fall into this group. Clathrates with aromatic molecules inside the cavity tend to have somewhat larger β ($\sim 40^\circ$) than those with aliphatic ones.

Structures which retain three hydroxyl groups at the lower rim tend to have more symmetrical conformation than those with three or all hydroxyl groups substituted because these structures retain most hydrogen bonds at the lower rim. Such structures usually belong to 'cluster' 8-III.

'Cluster' 8-V is formed by lower rim nonbridged structures with empty cavity. Structures with substituted three or all hydroxyl groups at the lower rim usually belong to this group. Since the majority of these structures has bulky *t*-butyl substituents at the upper rim, the parameter β tends to be somewhat lower (between 70° and 100°) because of sterical hindrance at the upper rim.

Lower rim single atom 'triple-bridged' structures form 'cluster' 8-IV. There is one monomeric structure with lower rim single atom 'triple bridge' (ABIHIC01 [7]) and two structures with a longer lower rim 'triple bridge' (ABOYAR(01), QIFHOC [7]). Structure ABIHIC01 has a very open cavity ($\alpha \sim 52^\circ$) because of the short bridge at the lower rim which forces it more open; however, structures with longer bridges which tend to be much more flexible do not fall into 'cluster' 8-IV and have $\alpha \sim 63^\circ$ (Fig. I-7).

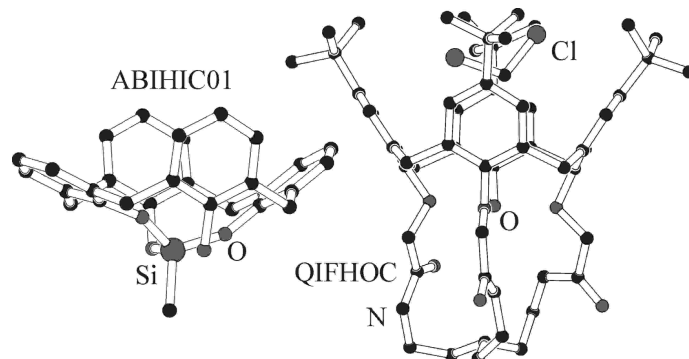


Figure I-7. Structures ABIHIC01, QIFHOC [7]

Other lower rim single atom 'triple-bridged' structures (13 cif files) belonging to 'cluster' 8-IV contain two calixarene units covalently linked by their lower rims as shown in Fig. I-8 (structure TAYJOS [7]); all these structures are clathrates (mostly with aromatic molecules). As shown in ABIHIC01, this type of bridge forces the structure more open and these structures have $\alpha < 55^\circ$.

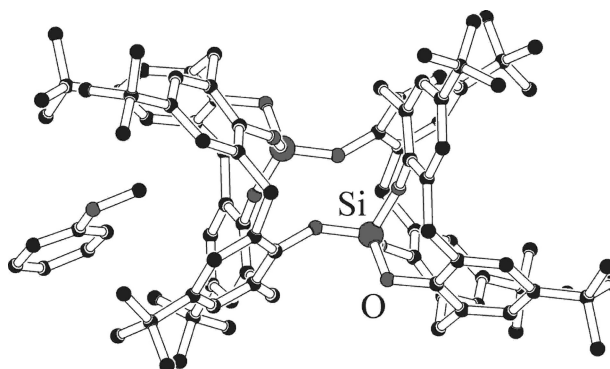


Figure I-8. Structure TAYJOS [7]

There are also two structures which contain two calixarene units covalently connected by one phenolic oxygen atom substituent of their lower rims. Both these structures have empty cavities and belong to 'cluster' 8-V.

There is a large number of structures with $\delta > 20^\circ$ in this group (49 %). All lower rim single atom 'triple-bridged' structures have increased δ which is probably imposed by the rigid nonsymmetrical bridge. Weak inter- and/or intramolecular interactions (CH- π ; π , π -) combined with less symmetrical substitution are behind increased δ in the rest of the structures.

Uncomplexed calix[4]arene molecules belonging to less symmetrical substitution patterns (70 cif files) are discussed in the Supplementary Materials.

Heteroatom-bridged cone calix[4]arenes

The group of *cone* heteroatom-bridged calix[4]arenes comprises of 115 cif files containing 137 independent molecules; symmetrically tetrasubstituted structures form more than 77 % of these hits (Table 3). The number of complexes in this group is relatively large (50 cif files with 66 independent molecules); one of the reasons being probably easy coordination on the heteroatom bridges. The vast majority of these complexes (3 exceptions only) belong to the symmetrically tetrasubstituted group. The only bridge groups that

occur in this group are S, SO (four structures) and SO₂ (seven structures). All structures containing other bridge than S are symmetrically tetrasubstituted; these structures are emphasized in text.

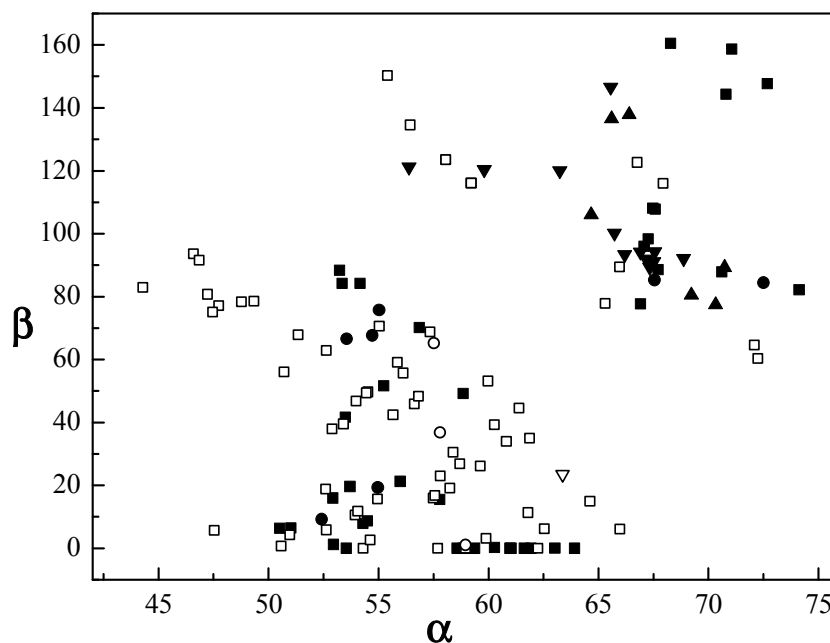
The α - β plot of the group of *cone* heteroatom-bridged calix[4]arenes is depicted in Figure 20. The α - β plot is depicted in Fig. S-16 in the Supplementary Materials. Complexes are denoted by hollow symbols in these plots (since there are relatively few hits in this group, complexes are not depicted separately).

From the α - β plot (Fig. 20), separation of the hits into two distinct groups can be observed. The group at lower α and β consists almost entirely of symmetrically tetrasubstituted structures whereas the one at higher α and β contains all uncomplexed lower rim distally and proximally substituted structures along with some symmetrically tetrasubstituted ones.

The groups of lower rim distally and proximally substituted structures differ significantly in the δ parameter which can be observed on the α - δ plot (Fig. S-16 in the Supplementary Materials). This plot is otherwise not informative.

Since the bonds C-heteroatom in bridges are usually longer than C-C bonds in the methylene-bridged group, the cavity of heteroatom-bridged calix[4]arenes is accordingly larger which is reflected in bigger flexibility of the calixarene base frame. The bigger flexibility of heteroatom-bridged calix[4]arenes is confirmed by wider range of parameters α , β (especially α) compared to the methylene-bridged group (see Fig. 20).

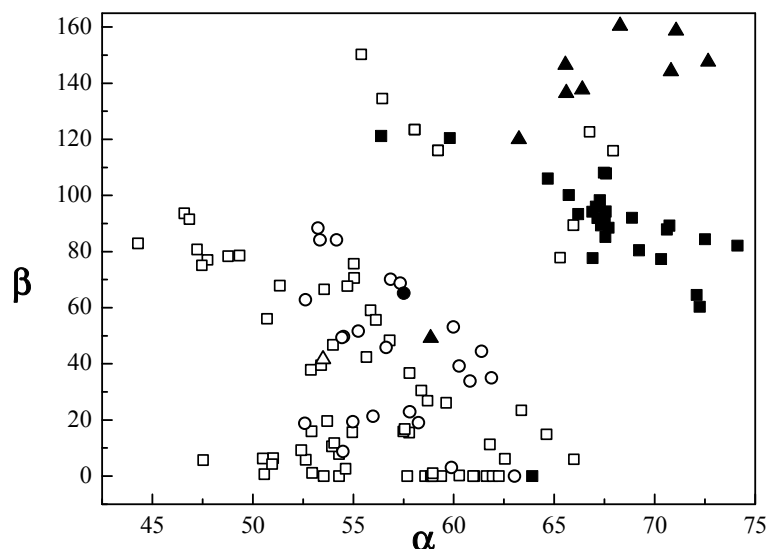
The role of the δ parameter is not so transparent; as in the methylene-bridged structures, this parameter tends to reflect weak inter- and intramolecular interactions present in the structure and is therefore more difficult to interpret. In the following text, this parameter will not be taken into account unless a clear correlation between δ and a structural effect is found.



■ □ — symmetrically tetrasubstituted; ▼ — distally substituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim; ▲ Δ — proximally substituted lower rim, symmetrically tetrasubstituted upper rim; ● ○ — other substitution patterns; uncomplexed structures have solid symbols, complexes have hollow symbols

Figure 20. The α - β plot of the group of *cone* heteroatom-bridged calix[4]arenes

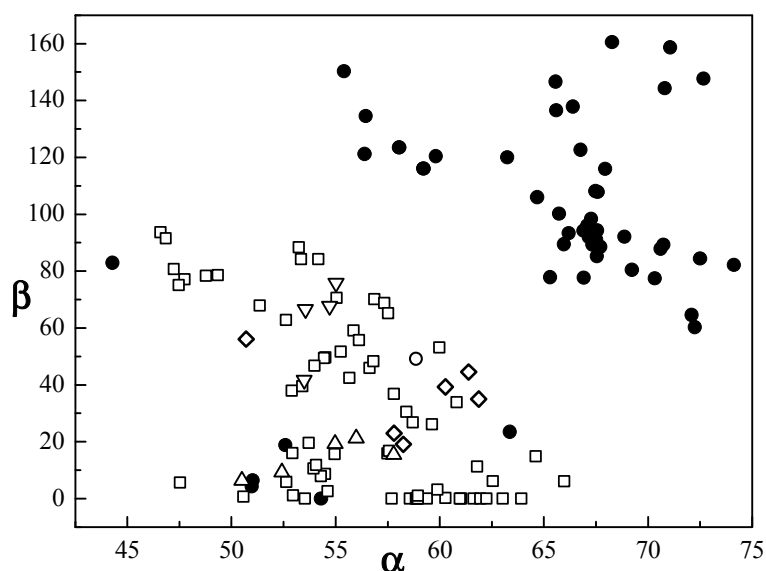
As in the group of the methylene-bridged structures, the role of upper/lower rim substitution of the calix[4]arene skeleton and the role of a filled/empty cavity can be evaluated. Figures 21, 22 depict the α - β plots of all *cone* heteroatom-bridged calix[4]arenes in dependence on these effects.



□ — nonpolar upper rim substituent, unsubstituted lower rim hydroxyl groups; ○ — polar upper rim substituent, unsubstituted lower rim; △ — unsubstituted upper rim, unsubstituted lower rim; ■ — nonpolar upper rim substituent, substituted lower rim hydroxyl groups; ● — polar upper rim substituent, substituted lower rim hydroxyl groups; ▲ — no upper rim substituent, substituted lower rim hydroxyl groups

Figure 21. The dependence of the symmetry on the substitution of the calix[4]arene scaffold

As can be seen from Figure 21, structures which retain some hydroxyl groups at the lower rim tend to be closer to C_{4v} geometry than those with these groups alkylated or acylated exactly as in the case of their methylene-bridged counterparts (Fig. 9). Structures with lower rim unsubstituted hydroxyl groups and $\beta \sim 80^\circ$ have these groups deprotonated and the stabilizing cyclic array of hydrogen bonds at the lower rim therefore nonexistent. Also, upper rim unsubstituted structures tend to reach higher β values than upper rim substituted ones because the π, π -interaction between two calixarene opposite phenyl rings is unhindered in this case (exactly as in the methylene-bridged structures). When compared to a similar plot for *cone* methylene-bridged calix[4]arenes, the bigger flexibility of heteroatom-bridged structures is confirmed.



● — no molecule inside the cavity; □ — solvent molecule inside the calixarene cavity;
○ — lower rim substituent inside the calixarene cavity; △ — upper rim substituent inside the calixarene cavity;
— unsubstituted upper rim from another calixarene molecule inside the cavity;
◇ — ligand from a complex inside the calix[4]arene cavity)

Figure 22. The dependence of the symmetry of the calix[4]arene scaffold on the effect of a filled/empty cavity

When compared to similar plot for the methylene-bridged *cone* structures (Fig. 10), it can be seen that these plots convey essentially the same information.

Next part of this chapter deals with the symmetry of the calix[4]arene base frame and the effects which cause its deformation. Since coordination can have a profound effect on the geometry of the calix[4]arene scaffold, complexes are discussed in a separate chapter.

Uncomplexed symmetrically tetrasubstituted heteroatom-bridged calix[4]arenes

There are two distinct groups of symmetrically tetrasubstituted uncomplexed structures in Figure 20 with $\alpha < 65^\circ$: 'cluster' 20-I with $\beta < 30^\circ$ and 'cluster' 20-II with $\beta > 40^\circ$.

'Cluster' 20-I contains 21 cif files with 21 independent molecules, is centered at [57.65; 4.90; 8.34] with a standard deviation of [4.21; 7.06; 11.34]. For the most part, these structures are clathrates of 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathiocalix[4]arene with various solvents (14 cif files). Clathrates with small symmetrical solvent molecules which have at least C_3 axis possess C_{4v} geometry. Larger and less symmetrical clathrate molecules such as 1,2-dichloroethane tend to produce slightly deformed calixarene base frames. Some of these molecules contain a disordered solvent molecule inside the calixarene cavity; since the cavity in these cases is C_{4v} -symmetrical ($\beta, \delta = 0^\circ$), we consider the disorder to be dynamic (see clathrates of 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butyl)-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene). Representative example is structure QIKSUY [7] (see Fig. I-17).

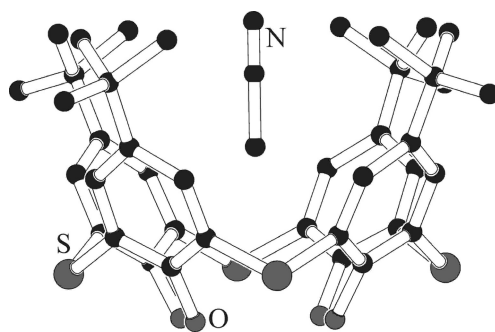


Figure I-17. Structure QIKSUY [7]

Apart from large, nonsymmetrical clathrate molecules, there is another possible type of deformation of the base 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathiocalix[4]arene skeleton: deprotonation. Monoanions of this calixarene (e.g. TETNAH [7]) have slightly increased δ ($18\text{--}38^\circ$) probably because of different arrangement of hydrogen bonds at the lower rim hydroxyl groups (see Fig. I-18). Similar effect has been already observed within the methylene-bridged group.

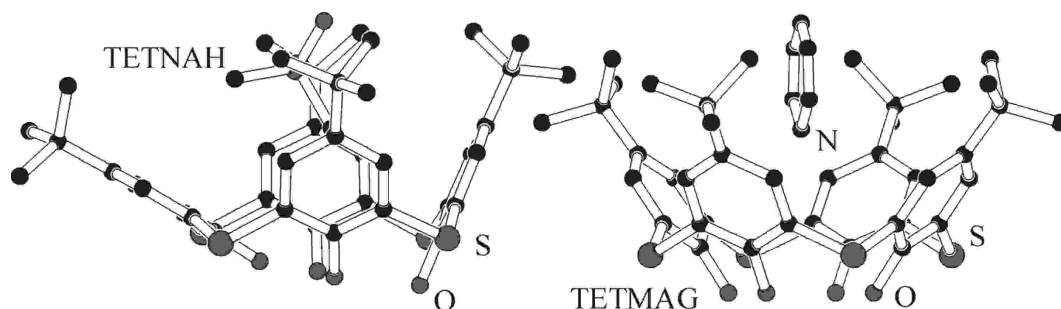


Figure I-18. Structures of monoanion TETNAH and completely protonated TETMAG [7]

Absence of any clathrate molecule inside the 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathiocalix[4]arene cavity does not have almost any effect on the symmetry of the calixarene scaffold thanks to a presence of a cyclic array of hydrogen bonds at the lower rim; slight deformation in δ parameter of the base skeleton in this case is caused by intermolecular CH- π interactions between calixarene molecules.

Another class of molecules with C_{4v} symmetry are clathrates of 5,11,17,23-tetra-sulfonato-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]arene. Small and symmetrical clathrate molecules tend to produce more symmetrical calixarene base frames (two structures) whereas large and flat aromatic clathrate molecules usually result in a β - and δ -deformation of the calixarene scaffold; such structures belong to 'cluster' 20-II (see similar effect in the group of *cone* symmetrically tetrasubstituted methylene-bridged calix[4]arenes).

In the case of long upper rim aromatic pendant arms, one of them can reach into the cavity of another calix[4]arene and form a 'clathrate'. The result is a slightly deformed C_{4v} conformation (structure VATJEG [7], Fig. I-19).

Bulky upper rim substituents (e.g. adamantyl) result in more open cavities with $\alpha \sim 52^\circ$ (the average α for *cone* heteroatom-bridged calix[4]arenes is 59° , see Table 4), the cause being probably sterical hindrance at the upper rim.

Since all above-mentioned structures in this group contain unsubstituted lower rim hydroxyl groups and therefore a cyclic array of hydrogen bonds at the lower rim, it is no surprise that the calixarene base frame has geometry close to C_{4v} which is unaffected even when no solvent clathrate molecule is present. Deformations to this conformation caused by weak intermolecular interactions or large unsymmetrical clathrate molecules are usually slight; more profound changes can be achieved by affecting the cyclic array of lower rim hydrogen bonds, e.g. by partial deprotonation.

The only structure with alkylated lower rim hydroxyl groups in 'cluster' 20-I is structure MAZNEG(01). The C_{4v} symmetry of the calixarene scaffold is probably caused by presence of solvate acetonitrile molecule inside the calixarene cavity. This structure contains four SO bridges, all oxygen atoms are arranged in equatorial positions with regard to the macrocycle.

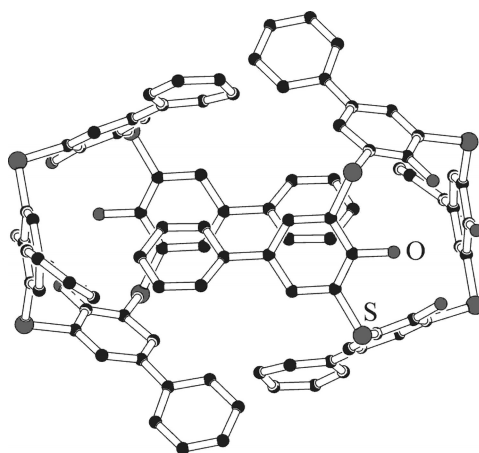


Figure I-19. Structure VATJEG [7]

'Cluster' 20-II contains 6 cif files with 7 independent molecules, is centered at [55.02; 67.05; 22.56] with a standard deviation of [1.97; 17.95; 15.02]. This group mostly contains clathrates of 5,11,17,23-tetrasulfonato-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathiacalix[4]-arene with large aromatic molecules (see above). Representative example of this group is structure FAZYAH [7], very large solvent molecule causes big deformation observable even in δ parameter (Fig. I-20).

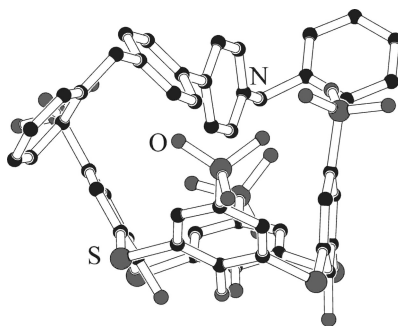


Figure I-20. Structure FAZYAH [7]

There are two distinct groups of symmetrically tetrasubstituted uncomplexed structures in Figure 20 with $\alpha > 65^\circ$: 'cluster' 20-III with $\beta < 110^\circ$ and 'cluster' 20-IV with $\beta > 140^\circ$.

'Cluster' 20-III contains 8 cif files with 8 independent molecules, is centered at [68.59; 93.32; 8.94] with a standard deviation of [2.36; 10.51; 9.89]. This group contains upper rim *t*-butyl-substituted structures with alkylated lower rim hydroxyl groups and empty cavity. Empty cavity enables energetically favorable π,π -interaction between two opposite calix[4]arene phenyl rings; relatively bulky *t*-butyl groups at the upper rim of all these structures do not allow the opposite rings to come to close proximity and the β parameter is therefore somewhat lower than in structures of 'cluster' 20-IV.

There is one SO-bridged structure in this group (LUXYAE [7]). All oxygen atoms are again in equatorial positions with regard to the macrocycle.

'Cluster' 20-IV contains 3 cif files with 4 independent molecules, is centered at [70.70; 152.77; 10.93] with a standard deviation of [1.57; 6.94; 11.41]. As in 'cluster' 20-III, these structures have substituted lower rim hydroxyl groups and no solvent inside the calix[4]arene cavity; however, molecules from 'cluster' 20-III have *t*-butyl at the upper rim whereas molecules from 'cluster' 20-IV have unsubstituted upper rim. No sterical hindrance at the upper rim in the second case allows the opposite phenyl rings to come to close proximity and the parameter β is therefore larger. Representative examples of 'clusters' 20-III and 20-IV are depicted in Fig. I-21.

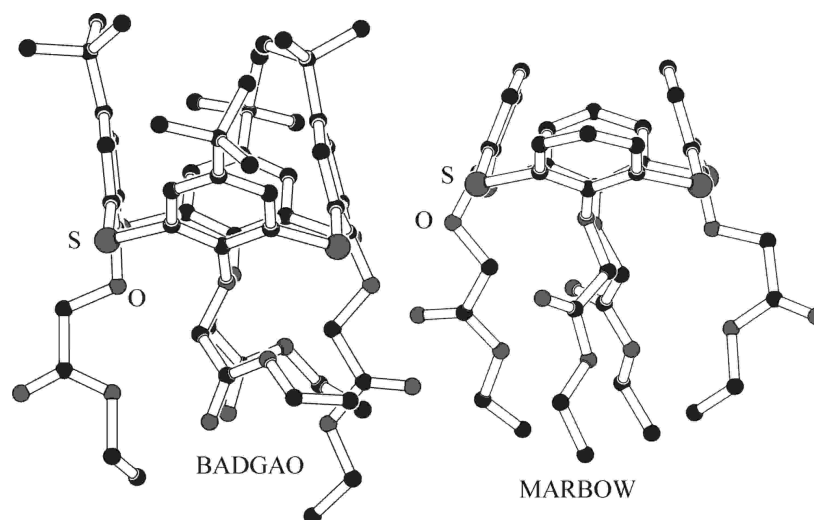


Figure I-21. Structures BADGAO, MARBOW [7]

Uncomplexed lower rim distally substituted heteroatom-bridged calix[4]arenes

All lower rim distally substituted uncomplexed calix[4]arenes with symmetrically tetrasubstituted upper rim (11 cif files, 13 independent molecules) belong to the group at higher α and β in Figure 20. These structures form a diffuse group in Fig. 20 ('cluster' 20-V, centered at [65.37; 103.76; 28.50], standard deviation [3.43; 16.91; 14.06]). The calix[4]arene cavities in all these structures are empty; all structures have hydrogen atoms or *t*-butyl groups at the upper rim; upper rim unsubstituted molecules tend to have larger β than upper rim *t*-butyl substituted molecules (the same reasons as for symmetrically tetrasubstituted molecules). Moreover, all structures have the bulkier lower rim substituents at the closer pair of the calixarene opposite phenyl rings which minimizes sterical hindrance at the lower rim. Since there are only a few structures in this group, no correlation between the parameters α , β , δ and type of the lower rim substituent was found; likewise, no correlation between parameter β and the number of remaining hydroxyl groups (two or none) at the lower rim as in the methylene-bridged group was observed.

Uncomplexed lower rim proximally substituted heteroatom-bridged calix[4]arenes

Lower rim proximally substituted structures have $\alpha > 65^\circ$ and $\beta > 75^\circ$ and form a diffuse 'cluster' 20-VI in Fig. 20, centered at [67.82; 104.57; 7.44] with standard deviation [2.37; 24.77; 2.33] (5 cif files containing 6 independent molecules). All structures in this group contain twice proximally bridged lower rim. All of them have also empty cavities and *t*-butyl groups at the upper rim; only structure QEXLUA [7] has

unsubstituted upper rim in this group (see Fig. I-22). The value of the β parameter is influenced by these effects just as in the previous cases; however, dependence on the length of the proximal bridge was also observed.

Structures with very short proximal bridge have lower α (short proximal bridge forces the structure more open in C_{2v} symmetry); structures with very long bridges have larger α because of steric hindrance caused by large substituents at the lower rim and therefore more closed cavity. Short bridge also causes marked deformation in the β parameter; deformation to C_{2v} geometry is further enhanced by the presence of π , π -stacking between the calixarene opposite phenyl rings. Upper rim *t*-butyl-substituted structure QEXLIO [7] displays lower β (106°) than its upper rim unsubstituted counterpart (QEXLUA, $\sim 135^\circ$) as discussed earlier.

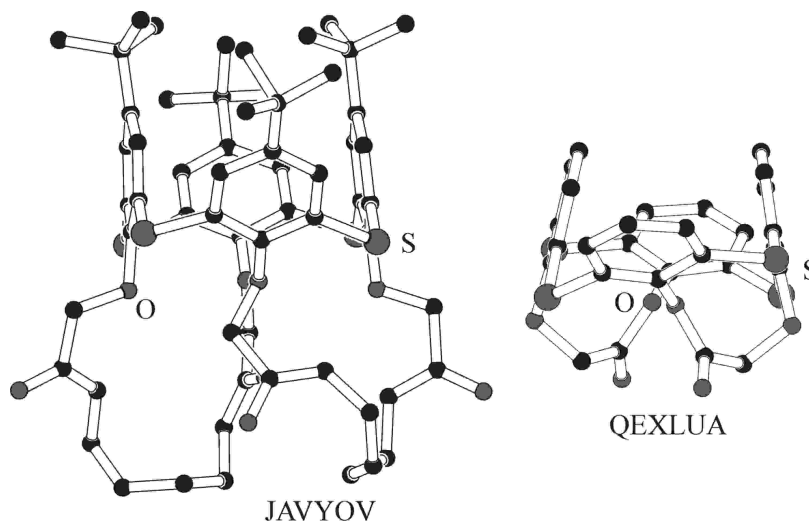


Figure I-22. Structures QEXLUA, JAVYOV [7]

Since other substitution patterns contain only a few structures each, they are not explicitly discussed.

Conclusion

The utility of parameters α , β , δ in describing the conformation of *cone* calix[4]arenes and the impact of inter/intramolecular interactions present in the structure on the symmetry of the *cone* calix[4]arene base frame has been evaluated.

Structures with C_{4v} symmetry in the *cone* group have both β and δ close to 0° . With deformation of the calix[4]arene scaffold symmetry towards C_{2v} (*flattened cone* structures), the β parameter increases. Deformation towards C_s symmetry is best reflected by increase of the parameter δ . Parameter α reflects the degree of 'opening' of the calix[4]arene cavity; structures with four OH groups at the lower rim tend to have lower α and therefore more open structure. The arrangement of four hydrogen bonds at the lower rim may have some impact on this behavior; the four hydrogen bonds may cause the lower rim phenolic oxygen atoms come closer to each other and therefore the cavity is more open. On the other hand, in structures with alkylated or acylated lower rim a certain degree of steric hindrance at the lower rim is present; the lower rim phenolic oxygen atoms therefore tend to „keep distance» from each other and the cavity is more closed. Structures with alkylated or acylated lower rim have therefore bigger α .

Among uncomplexed symmetrically tetrasubstituted structures in the methylene-bridged calix[4]arenes, the C_{4v} -symmetrical molecules are those with unsubstituted lower rim hydroxyl groups (stabilizing effect of a cyclic array of hydrogen bonds at the lower rim), bulky nonpolar upper rim substituents (such as *t*-butyl; steric hindrance at the upper rim) and cavity filled by small, symmetrical solvent molecules. Alkylation of all four lower rim hydroxyl groups, removal of *t*-butyl groups from the upper rim, introduction of polar groups to the upper rim, large (especially aromatic) clathrate molecules or missing clathrate molecules (empty cavity) all contribute to deformation towards C_{2v} geometry which is reflected by higher β .

Among the less symmetrically substituted uncomplexed molecules in the methylene-bridged calix[4]arenes, short distal upper rim bridge, short lower rim proximal bridges and lower rim single atom 'triple

bridges' are ways how to severely affect the calix[4]arene conformation towards *flattened cone* (C_{2v} -deformed) geometry and, at the same time, to prepare rigid structures.

Cone calix[4]arenes with heteroatom bridges that possess unsubstituted hydroxyl groups at the lower rim tend to have symmetrical C_{4v} conformation thanks to energetically favorable cyclic array of hydrogen bonds. Alkylation or acylation of these groups usually leads to a calix[4]arene scaffold deformed towards C_{2v} symmetry (see similar effects in the methylene-bridged group).

To sum up, when the lower rim phenolic oxygen atoms are substituted and thus energetically favorable array of hydrogen bonds thus disrupted deformation towards C_{2v} symmetry becomes much more feasible. Clathrates usually display more symmetrical arrangement of the calix[4]arene base frame whereas empty calixarene cavity enables π , π -interaction between two opposite calix[4]arene rings to come into play and the resulting calix[4]arene conformation is strongly deformed towards C_{2v} symmetry.

Since calix[4]arenes with heteroatom bridges are more conformationally flexible than their methylene-bridged counterparts, it is much more difficult to immobilize these molecules in the desired conformation [5]. One possibility to immobilize the calixarene in *flattened cone* conformation is lower rim double proximal bridge.

The effect of coordination at upper or lower rim substituents on the calixarene geometry will be discussed in the following part of this review.

Acknowledgements

We thank RNDr. Ivana Čiřařova, CSc. (Charles University, Faculty of Science, Department of Inorganic Chemistry) for the provision of CSD data. Access to the Cambridge Crystallographic Data Centre was sponsored by the Grant Agency of the Czech Republic (grant No. 203/99/0067).

Supplementary Materials

The Supplementary Materials to Part I consist of Figures S-1 to S-16 and discussion of the less symmetrical substitution patterns in the methylene-bridged *cone* calix[4]arenes.

References

- 1 Gutsche C.D. Calixarenes: Monographs in Supramolecular Chemistry / Ed. J.F. Stoddart. — Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1989; Gutsche C.D. // Top. Curr. Chem. — 1984. — No. 1. — P. 47; Shinkai S. // Tetrahedron. — 1993. — Vol. 49, No. 40. — P. 8933–8968 (and references therein).
- 2 Shinkai S., Ikeda A. // Chem. Rev. — 1997. — Vol. 97. — P. 1713–1734 (and references therein).
- 3 Macrocyclic Synthesis / Ed. D. Parker. — New York: Oxford University Press, 1996.
- 4 Konig B., Fonseca M.H. // Eur. J. Inorg. Chem. — 2000. — P. 2303–2310; Iki N., Miyano S. // J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem. — 2001. — Vol. 41. — P. 99–105; Takemura H. // J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem. — 2002. — Vol. 42. — P. 169–186.
- 5 Lhotak P. // Eur. J. Org. Chem. — 2004. — P. 1675–1692 (and references therein).
- 6 Beer P.D., Gale P. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2001. — Vol. 40. — P. 486–516 (and references therein).
- 7 CSD Version 2.3.6 (update August 2006). — Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).
- 8 Svozil D., Kalina J., Omelka M. and Schneider B. // Nucleic Acids Research. — 2008. — Vol. 36, No. 11. — P. 3690–3706.
- 9 Arnaud-Neu F., Collins E.M., Deasy M., Ferguson G., Harris S.J., Kaitner B., Lough A.J., McKervey M.A., Marques E., Ruhl B.L., Schwing-Weill M.J., Sewardt E.M. // J. Am. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 8681–8691.
- 10 Klimentova J., Vojtisek P. // Materials Struct. — 2005. — No. 12. — P. 151; Klimentova J., Vojtisek P. // J. Mol. Struct. — 2007. — Vol. 826, No. 1. — P. 48–63.
- 11 Morohashi N., Narumi F., Iki N., Hattori T., Miyano S. // Chem. Rev. — 2006. — Vol. 106. — P. 5291–5316 (and references therein).

Я. Климентова, М. Мадлова, П. Немечкова,
Л. Палатинусова, П. Войтишек, И. Лукеш

Каликс[4]арендердің конформациялары — CSD мәліметтеріне негізделген зерттеу. I-бөлім. Каликс[4]арендердің метилен- және гетероатомды-көпір тәрізді конусты конформерлері

Метиленді және гетероатомды көпіршелі каликс[4]арендердің конформациялары Кембридж құрылым банкінің (CSD) мәліметтері негізінде алдын ала енгізілген α , β және δ параметрлері арқылы зерттелді. Бұл параметрлердің жоғарыда көрсетілген қосылыстардың көмірсутекті негізгі құрылымының конформациясын зерттеудегі пайдасы көрсетілді. Құрылысындағы аралық және/немесе молекулаішілік әрекеттесулеріндегі бұл параметрлерінің тәуелділік көрсеткіштері каликс[4]ареннің геометриясының жоғарыда айтылған әсерлерге тәуелділігін анықтау үшін қарастырылды. Конустық топтағы C_{4v} симметриялы құрылыстар 0° жуық β және δ ие. Каликс[4]арен симметриясының C_{2v} қарай өзгеру кезінде β параметрі жоғарылайды. C_s симметриясына қатысты өзгеруі δ параметрлерінің жоғарылауымен айқын байқалады. α параметрі каликс[4]арен қуысының «ашылу» деңгейін көрсетті; төменгі шеңбер бойынша төрт ОН тобы бар құрылыстар төменгі α ие, сәйкесінше, айтарлықтай ашық құрылыста болады.

Кілт сөздер: каликс[4]арендер, конформация, торсионды бұрыш, бұрмалану параметрі, молекулаішілік әрекеттесулер.

Я. Климентова, М. Мадлова, П. Немечкова,
Л. Палатинусова, П. Войтишек, И. Лукеш

Конформации каликс[4]аренов — исследование, основанное на данных CSD. Часть I. Конусные конформеры метилен- и гетероатом-мостиковых каликс[4]аренов

Конформации каликс[4]аренов с метиленовыми и гетероатомными мостиками из Кембриджского банка структурных данных (CSD) были исследованы с помощью ранее введенных параметров α , β и δ . Была показана полезность этих параметров в описании конформации углеводородной основной структуры для указанных выше соединений. Зависимость значений этих параметров в меж- и/или внутримолекулярных взаимодействиях, присутствующих в структуре, была исследована для того, чтобы выяснить, как геометрия каликс[4]арена зависит от перечисленных выше эффектов. Структуры с C_{4v} симметрией в конической группе имеют β и δ , близкие к 0° . При деформации симметрии каликс[4]арена к C_{2v} (уплощенных конусных структур) параметр β возрастает. Деформация по отношению к симметрии C_s лучше всего отражается с увеличением параметра δ . Параметр α отражает степень «раскрытия» полости каликс[4]арена; структуры с четырьмя группами ОН по нижнему ободу, как правило, имеют более низкую α и, следовательно, более открытую структуру.

Ключевые слова: каликс[4]арены, макромолекулы, конформация, торсионный угол, параметр искажения, внутримолекулярные взаимодействия.

UDC 546.04

O.A. Golovanova

F.M. Dostoevsky Omsk State University, Russia
(E-mail: golovanoa2000@mail.ru)

Kinetic characteristics of crystallization in prototypes of human blood plasma

This paper presents the results of studies on the kinetics of nucleation and growth process of crystals in solutions simulating the composition of human blood plasma. By using optical density, conductivity and pH ranges of the identified properties of the system that simulates the blood plasma, depending on the supersaturation: 3–15, 15–30, 30–90. The order and the constant nucleation ($n = 1.6$; $k = 88.61$) calcium phosphate forming in model solution of blood plasma. A comparison of model types crystallization solutions for plasma systems with different initial supersaturation. And the presence of octocalciumphosphate calcium-deficient hydroxyapatite in the composition of the sediment was found. It was found that when the supersaturation changes the composition of the precipitate — calcium octophosphate in converted into hydroxyapatite. The influence of some inorganic (magnesium ions) and organic (alanine and glucose) additives on the crystallization kinetics of human plasma prototype was shown.

Keywords: kinetics of nucleation and crystal growth, solution of blood plasma, order and constant reaction, inorganic and organic additions, supersaturation, calcium phosphate.

Introduction

Crystallization processes of slightly soluble compounds have always attracted the attention of researchers [1, 2]. Interest in the study of these compounds due to the fact that they are part of the pathogenic and minerals are human diseases such as arteriosclerosis that is disease associated with the deposition of calcium salts in the blood vessels. This disease is the second of the prevalence of all sclerotic lesions of blood vessels after atherosclerosis. That's why researches of the Pathological Cardiovascular Deposits (PCD) possess high priority nowadays. Structure and chemical composition of PCD themselves have been already reported in a considerable amount of papers. It is common knowledge now that PCD consist of mineral and organic components [3–5]. Main mineral of the PCD is carbonated hydroxyapatite [5–11], but other minerals like Mg-containing whitlockite (β -TCMP) or calcite can also be presented [12]. PCD apatites as other biological apatites are non-stoichiometric, with high amount of Na^+ , Mg^{2+} and vacancies at Ca sites, carbonate- and hydrophosphate ions at PO_4^{3-} sites and with water at OH^- sites [4]. Their crystallite size are about 20–60 nm [5, 12].

Furthermore, the study of these compounds is of interest for the synthesis of the promising biomaterials [13]. Information about the crystallization of pathogenic and necessary for human body slightly soluble compounds from biological fluids is very few in number [14]. The main difficulty of the study of such systems is their composition. Biological fluids consist of inorganic and organic compounds [15].

For example, blood plasma is the link between all located outside the blood vessels fluids, that is why it was chosen as a model environment. Blood is liquid tissue in the body carries out transportation of chemicals. In addition, blood performs a protective, regulatory, and other thermoregulatory function.

The plasma occupies 55–60 % of blood volume. Plasma contains 90–91 % water and 9–10 % of dry substance. Low molar mass organic compounds (urea, uric acid, amino acids and so on) are very large and

complex structure of protein molecules, partially ionized inorganic salts is among the substances dissolved in the plasma [15].

Percentage of pathogenic mineral formation in the blood vessels and heart valves increased in recent years. This is due to several factors as exogenous and endogenous nature [1, 16]. Therefore, the study of the processes of crystallization of poorly soluble compounds formed in the human body for the purpose of prevention and disease prevention is a promising area of research.

The purpose of the research is to study the kinetics of crystallization from simulated solutions of human blood plasma under near physiological conditions.

Materials and methods

The solutions containing ions, which joint presence does not yield in slightly soluble compounds, were used to study the crystallization of a solution simulating the composition of human blood plasma [15].

The choice of the initial reagents and their ratio in the solution was determined so that the concentration of ions and the ionic strength of the solution were as close as possible to the given parameters of the simulation system. Supersaturation was obtained due to the chemical reaction (1), which was realized through mixing the solutions of slightly soluble compounds of calcium chloride and hydrophosphates of ammonium and potassium in a crystallizer.



The initial reagents were salts of analytical and reagent grades and distilled water. For each series of the experiments, the solutions containing cations and anions, which joint presence does not form slightly soluble compounds under these conditions, were prepared. In each series of the experiments, the pH values were corrected to physiological pH (from 7.0 to 8.0 ± 0.01) by adding a 20 % solution of NaOH (KOH) or HCl (concentrated). After mixing equivalent volumes of solution, the following parameters were determined: induction periods, optical density, electrical conduction and calcium concentration in solution. Following supersaturation: 5, 10, 20, 30, 40 were selected for kinetic studies. This is based on data obtained by determining the induction period. The pH was varied from 7.0 to 8.0 in increments of 0.1 during the subsequent experiments.

To study the influence of inorganic and organic compounds the following components were added to the simulation system (Table 1) in physiological concentrations and exceeding their pH.

Table 1

Concentrations of variation of the studied additions

Substance	Concentration, mmol/l		
	C_{phys}	$C_{\text{phys}} * 50$	$C_{\text{phys}} * 100$
Lactic acid	1.15	57.5	115
Glucose	4.55	227.5	455
Citric acid	0.125	6.25	12.5
Magnesium ions	$C_{\text{phys}} * 2$	$C_{\text{phys}} * 4$	$C_{\text{phys}} * 6$
	1.9	3,8	5.7
Substance	Concentration, mol/l		
	C_{phys}	$C_{\text{phys}} * 50$	$C_{\text{phys}} * 100$
Alanine	0.495	24.75	49.5
Glycine	0.250	12.5	25

The visual method to measure the induction periods was used to determine the parameters of nucleation. The regulation of the nucleation process was carried out by observing the uniformity of conditions of mixing. The time of the turbidity of solutions was determined with a stopwatch, 4–5 parallel measurements were performed for each concentration. The obtained data were processed using equation [17]. The dependence of the induction period on supersaturation enables to experimentally determine the free surface energy of the forming nucleus. The value σ was found by equation [17].

The crystallization rate was assessed by different methods (turbidimetric, potentiometric). The measurements were carried out with KFK-2, and distilled water was used as a blank reagent. The measurements of the optical density of solutions were made at a wavelength $\lambda = 670$ nm in Baly tubes with light path $l = 2.007$ cm. Three parallel measurements were made for each experiment. The error did not exceed 5 %.

The potentiometric method (ionomer «I-150-MI») was used to study partial dependencies of the kinetics of crystallization by deposit-forming ions (calcium ions). The calcium ions concentration in the crystallization process was determined by the direct potentiometry method using an ion-selective electrode. The crystallization was conducted in a temperature-controlled solution at 25 ± 0.5 °C. The potential in the sample solution was measured after certain time periods, and the concentration of Ca^{2+} ions was determined using the calibration curve. This experiment was repeated three times. The measurement error was 5–10 %.

In solid phase the end of the experiment filtered, dried and analyzed by X-ray diffraction analysis (XRD) qualitative and quantitative phase analysis. XRD was conducted with the Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (Germany) in monochromate Cu-k_α radiation. The qualitative analysis of the phase composition of the sample was carried out by comparing the experimental values of the interplanar spaces and relative intensities of the diffraction peaks with a set of corresponding values for each of the proposed phases in the international database obtained by powder diffractometry PDF-2. IR spectra of the precipitates were recorded on a spectrophotometer FSM-2202. The scanning range was $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$, the resolution was 8 cm^{-1} . The samples were prepared by compression into tablets with KBr. The surface morphology was studied using optical microscopes MBS-9.

The statistical data processing was carried out using software StatSoft Statistica 6.0.

Results and discussion

1. Nucleation parameters

As the result of the research of the dependence of the induction time on supersaturation (Fig. 1), it is established that the curves are not linear and consist of three parts: for higher supersaturations, the induction times are very small; for average supersaturations, the induction times range from several seconds to several minutes; and for small supersaturations, the induction times increase rapidly, tending to infinity. This regularity can be explained by the fact that with the increase of supersaturation, the concentration of deposit-forming ions increases. The obtained values of the induction periods were used to calculate the overall order of the reaction by the graphical method [18]. The value of the order indicates the number of particles that make up the composition of the nucleus, and the constant value e characterizes the total number of the formed particles [18].

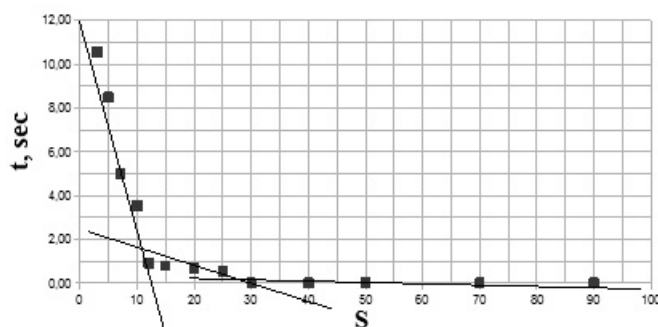


Figure 1. Dependence of the induction period on supersaturation in simulated solutions of blood plasma

In the first section of the induction time is changing quickly. In the third section the induction does not depend on the degree of supersaturation of the system and is practically unchanged.

Calculated overall reaction order is fractional and is equal to 1.62 ± 0.11 . The set value of the rate constant was $87.09 \pm 0.68\text{ mole}^{1-n}\text{s}^{-n}$. It is well known that a value of the order indicates the number of particles entering into the embryo, and the constant value describes the total amount of particles formed [17].

The specific surface energy was calculated according to the Gibbs-Volmer theory based on the data of dependence of the nucleation on supersaturation [19]. As a result, it was discovered that at low supersaturation, specific surface energy is low, and at high supersaturation, it increases (Table 2). This points to the fact that with the increase in supersaturation, the transition from heterogeneous nucleation of crystallites to a homogeneous one is observed. Herewith, a smaller value of the specific surface energy is «effective», reflecting the adhesion of the nucleus in the active centre.

Table 2

Dependence of the nucleation parameters from the supersaturation

S	Induction period, s	σ , mJ/m ²	R _{crit} , nm
3	Stable system	2.2	0.52
5	10.56		0.35
10	8.48		0.24
15	5.02		0.21
20	3.54		0.21
30	0.92	2.4	0.18
40	0.80		0.17
50	0.70	3.2	0.20
60	0.52		0.20
70	0.10		0.19
90	0.06		0.18

On the basis of the thermodynamic model of nucleation and the calculated value of the specific surface energy, the size of the critical nucleus can be calculated according to equation (4) [17]. The nuclei with a size greater than the critical one are capable of further growth since their free energy decreases.

$$r^* = \frac{2\sigma}{RT \ln S} \quad (2)$$

The obtained results show that the size of the critical nucleus for two systems is in the range of 3–20 μm , and with the increase of supersaturation in the solution, the size of the critical nucleus reduces, which is in agreement with the data reported in [17, 19].

It was found that in the simulated solution of blood plasma, the pH variation does not influence the induction periods. In our opinion, this is due to the presence of powerful buffer systems in the blood plasma-carbonate and phosphate. Additionally incorporated H⁺ and OH⁻ ions interact with the components of the buffer systems, and at that, no significant changes in the pH value and, therefore, in the properties of the system can be observed. The values of the constants are independent of pH both in the first and in the second regions. Thus, the change of pH in the range 7.0–8.0 is found to have no influence on the parameters of the process of crystallization of the simulated human blood plasma system.

It is known that inorganic and organic additions influence the processes of crystallization in biological matrixes [19]. In the study of the influence of magnesium ions on the stage of nucleation for two simulation solutions, it was found that the inhibitory effect of this additive increases as the ion concentration increases. Effect of the additions on the nucleation rate is shown in Table 3. It should be noted that for blood plasma, the influence of magnesium ions does not depend on supersaturation. The inhibitory effect of magnesium ions can be due to the formation of slightly soluble compounds of magnesium — Mg₃(PO₄)₂ (pPR=13).

Table 3

The magnitude of induction periods when various concentrations of additions (S = 10, pH = 7.4)

Substance	Concentration, mmol/l	Induction period, s	σ , mJ/m ²	R _{crit} , nm
1	2	3	4	5
Without additions	–	8.48	2.2	0.24
Magnesium ions	C _{phys.} *2	10.56	1,7	0.08
	C _{phys.} *4	15.52		0.08
	C _{phys.} *6	23.22		0.06
Lactic acid	C _{phys.}	5.24	3,2	–
	C _{phys.} *50	15.65		0.21
	C _{phys.} *100	no precipitation		0.17
Citric acid	C _{phys.}	10.26	2,5	–
	C _{phys.} *50	17.41		0.16
	C _{phys.} *100	no precipitation		0.14
Glucose	C _{phys.}	375.48	2,1	–
	C _{phys.} *50	461.94		0.14
	C _{phys.} *100	737.21		0.12

Continuation of Table 3

1	2	3	4	5
Glycine	$C_{phys.}$	365.24	0,6	—
	$C_{phys.} * 50$	368.32		0.37
	$C_{phys.} * 100$	365.94		0.31
Alanine	$C_{phys.}$	384.41	2,3	—
	$C_{phys.} * 50$	626.39		0.15
	$C_{физ.} * 100$	925.58		0.13

Thus, it is experimentally found that all of the selected additions effect on the nucleation step, namely, reduces the nucleation rate. By comparing the effect of additions, they can be ranked in a series to reduce the effect on the induction time: alanine > glucose > glycine > citric acid > lactic acid > magnesium ions.

In our opinion, organic supplements can provide two-way influence: organic molecules may adsorb on the surface of the formed crystals, thereby poisoning their growth and slowing growth; they can form sustainable integrated compound with calcium ions.

2. Kinetics of crystallization

To study the kinetics of crystal growth, a range of supersaturation was selected and the kinetic curves were taken (Fig. 2). In all the observed dependences for both considered systems, two distinct parts can be observed: first section corresponds to the increase in the number of particles in the volume; second section corresponds to the growth of the formed particles.

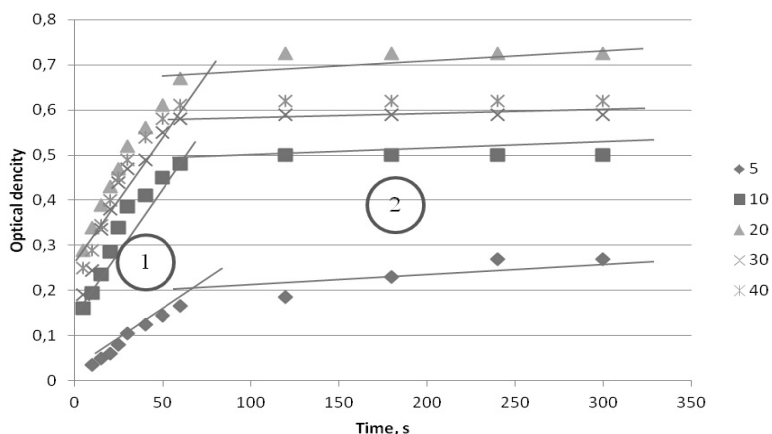


Figure 2. Example of the kinetic curves

The order reaction was determined by the graphical method for each of the sections (Table 4). Both for the first and for the second sections, the order is equal to zero which is characteristic of ion-exchange heterogenous reactions that occur in the solution.

Table 4

The crystal growth rate constants, depending on the pH and supersaturation

Section	Supersaturation	Order	$k * 10^3, \text{mole/l*s}$
1	5	0	18.36
	10		6.50
	20		6.60
	30		6.90
	40		6.85
2	5	0	4.45
	10		0.20
	20		0.25
	30		0.15
	40		0.15

The rate constants were found. The calculations showed that for the first section, the rate constant is by an order of magnitude greater than for the second section for all considered supersaturations. The observed dependences and statistical processing of data indicate that an increase in supersaturation over 10, it does not influence significantly the magnitude of the rate constant. In our opinion, this is due to the high content of deposit-forming components: their concentration is so high that the expenditure of concentration on the formation and growth of crystals does not affect their contents.

Experimental dependence and statistical processing of data indicate that the increase in supersaturation ceases to significantly influence the value of the constant. This, in our opinion, due to the high content of sediment-components: their concentration is so high that the rate of formation and the growth of crystals do not affect their concentration.

It is noted that the dependence of the constants on the pH, and the supersaturation but the order of the values of the constants are not much different.

In our view the pH dependence of the constants associated with finding a form of phosphate ions in the solution. Hydrogenphosphate and dihydrogenphosphate ions present in the range of pH 7 to 8, therefore calcium octophosphate (pH 5.5–7.0), calcium-deficient hydroxyapatite (pH = 6.5–9.5), and amorphous calcium phosphate (pH = 5–12) can crystallize in this pH range. This confirms the complexity of the processes.

To compare the crystallization processes that occur at different supersaturations, the value of the efficiency of the crystallization behavior (conversion α) was used [18]. The second section is of greatest interest in the study of kinetic curves (Fig. 2). It corresponds to the crystal growth, so it was used to calculate the basic kinetic characteristics. The order of the rate constant (for the second stage) obtained in the experimental data processing is shown in Table 5.

Table 5

Kinetic characteristics of the crystallization process in blood plasma

Supersaturation, S	Order	$R^2_{\text{tabl.}}$	$R^2_{\text{calc.}}$	$\lg K'$
5	0.59±0.12	0.514	0.6585	2.56±0.20
10	0.58±0.14		0.7641	2.01±0.35
20	0.46±0.11		0.8035	2.00±0.53
30	0.41±0.17		0.6367	2.04±0.58
40	0.32±0.09		0.8452	2.00±0.46

The analysis showed that the particular order by calcium ions for simulated systems does not exceed a unit; this value is typical of the systems where heterogeneous nucleation and further growth prevail. The solutions with supersaturation were used to study the influence of various additions on the stages of crystal growth: blood plasma S=10. The data processing showed that the order for the systems in the presence of additions, as well as for the system in the absence of additions is less than a unit. The value of the rate constant is less than that for the system in the absence of additions.

The constants of the order of the reaction and the rate is determined by the graphical method for obtaining kinetic curves. The equation for the second-order reaction describes the growth kinetics in studied system most adequately. Accordingly, the rate constant was calculated (Table 6).

Table 6

The rate constants of crystal growth in the presence of additions

Substance	Concentration	Rate constant, $1/s \cdot 10^{-3}$
Without additions	–	37800
Magnesium, mmol/l	$C_{\text{phvs.}} \cdot 2$	5.00
	$C_{\text{phvs.}} \cdot 4$	5.00
	$C_{\text{phvs.}} \cdot 6$	5.00
Alanine, mol/l	$C_{\text{phvs.}}$	2.50
	$C_{\text{phvs.}} \cdot 50$	3.33
	$C_{\text{phvs.}} \cdot 100$	5.00
Glucose, mmol/l	$C_{\text{phvs.}}$	1.67
	$C_{\text{phvs.}} \cdot 50$	3.33
	$C_{\text{phvs.}} \cdot 100$	16.7

Magnesium ions, at concentrations of five or ten times exceeding the value of biological pH, reduce the rate of crystallization proportionally to the increase in the content of this component, but herewith do not influence the corresponding constants and the order. If the concentration fifteen-fold increases, not only the rate of crystallization, but also the constants in each of the plots decrease. Glucose enhances the rate of crystallization in the simulated solution of saliva, and its effect appears for both studied stages. This may occur because of the formation of complex compounds of calcium ions with glucose.

For the simulated solution of blood plasma, it was found that the greater the concentration of glucose and alanine in the solution, the lower the concentration of calcium ions in solution.

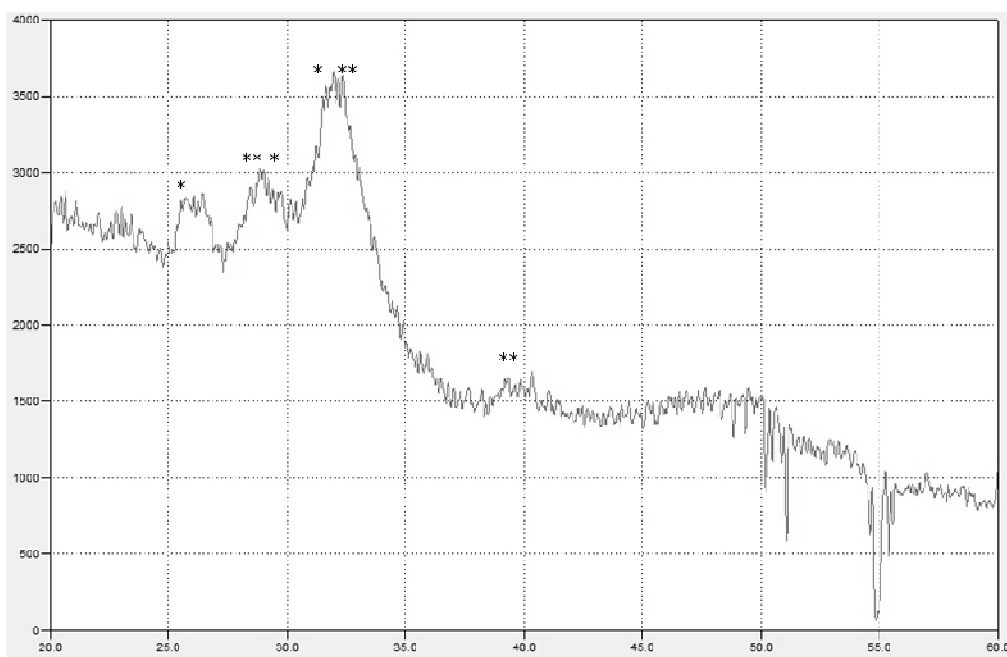
Comparing the influence of additions on the nucleation phases and on the crystal growth, it should be noted that the effect is more distinct at the stage of nucleation.

The pH of the solution plays an important role in the formation of a mineral component from the bioliquid prototypes. It is known [20] that in a three-component system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$, can be found eleven known unsubstituted calcium phosphate with atomic ratio of Ca/P in the range 0.5 and 2.0. The most important parameters are the value of the atomic ratio of Ca/P, basicity/acidity and solubility. These parameters strongly depend on the pH of the solution. The lesser the value of Ca/P, the more acidic and water-soluble calcium orthophosphate is. Due to the three-fold ionic equilibrium in the solution containing phosphate ions, the pH change leads to the change in relative concentrations of the four polymorphic forms of phosphoric acid, and hence, the chemical composition and the amount of calcium orthophosphate, which are formed as a result of direct deposition.

In the study of kinetic regularities depending on the pH, we found that as pH grows, the order and the constant of crystallization remain the same, but the rate of the deposit formation changes. Thus, at the $\text{pH}=6.80\pm 0.01$, the rate of crystallization in both regions for two systems is reduced on average by 1.3 times, while as pH increases to 7.10 ± 0.01 , the rate increases in both stages in 1.3–1.6 times that can be explained by the predominance of one of the forms of the phosphate ions in the solution.

3. The results of XPA and IR spectroscopy

X-ray diffraction analysis of the synthesized solid phases obtained from the simulated solution of the blood plasma showed that carbonated hydroxyl-apatite ($\text{Ca}_{10-x/2}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$) and whitlockite ($\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$) are found in the deposit. Low intensity and half-width of the diffraction reflections indicate low crystallinity of the obtained powders (Fig. 3). The crystallite size was estimated from the parameters of the most resolved peaks, it was 8.2 nm.

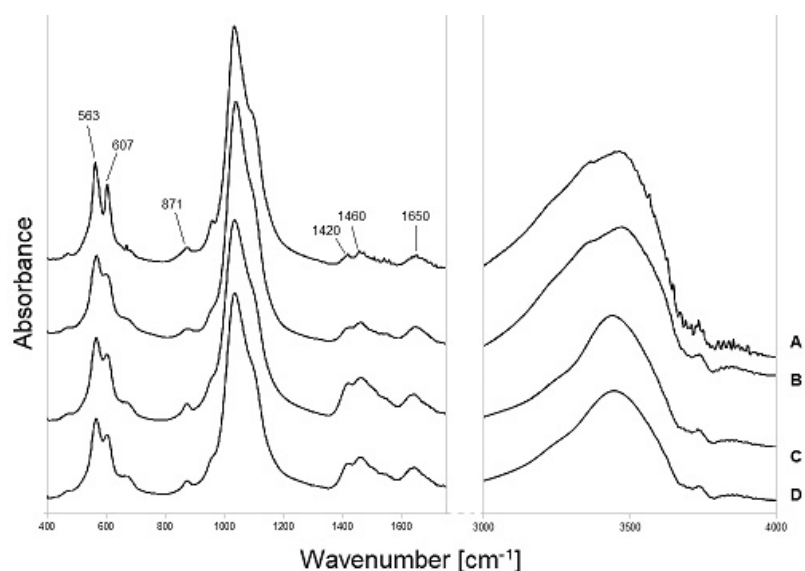


* — the peak of whitlockite; ** — the peak of carbonate hydroxylapatite

Figure 3. The results of X-ray phase analysis of sediments from supersaturation 10

The diffraction patterns of solid phases, synthesized in the presence of the investigated additions, were obtained, wherein the peaks on the diffraction patterns of the samples in the presence of additions become more fuzzy as the additive ratio increases. The size of the crystallites in the presence of additions and without them was calculated. It was found that the size of the crystallites in the presence of additions decreases by an order of magnitude. This may be due to the adsorption of molecules on the surface of the faces, crystal face poisoning and deceleration in growth of the rate of crystallites which is in agreement with the previously obtained kinetic data.

Examination of the samples by IR spectroscopy allows making adjustments to the composition and structure of the prepared samples. Interpretation of the data was carried out by qualitative identification of the absorption bands of oscillations groups in the IR spectra of the samples (Fig. 4).



Supersaturation — 50; experiment time, weeks: A — 2; B — 4; C — 10; D — 12

Figure 4. Typical IR-spectra of the synthesized apatites

Thus, the composition of the obtained solid phase is detected the mixture of whitlockite and carbonate hydroxylapatite A-type. It is known that whitlockite is a precursor of hydroxyapatite. Consequently phase mixture may be formed due to insufficient crystallization time.

The obtained results are confirmed by optical microscopy of the test solutions. With a large supersaturation inclusions of hydroxyapatite aggregates are well observed in the images (Fig. 5).

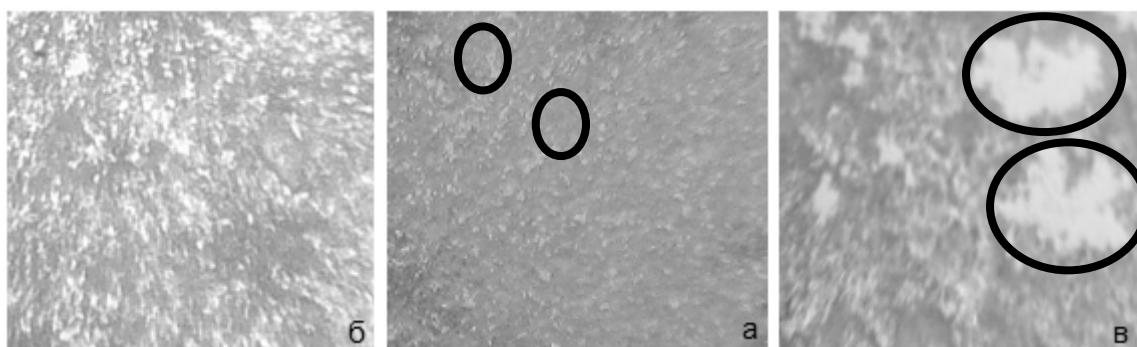


Figure 5. Optical microscopy results of supersaturation 5 (*a*) and 20 (*b*), 40 (*c*), increase $\times 120$

The obtained results are confirmed by optical microscopy of the test solutions. With a large supersaturation inclusions of hydroxyapatite aggregates are well observed in the images (Fig. 5).

Conclusion

As the result of this research, the crystallization process from solutions simulating the composition of human plasma under near physiological conditions is studied. The kinetic characteristics of the processes are obtained: defined order and constant of nucleation; found that with increasing supersaturation transition from heterogeneous nucleation of crystallites to a homogeneous is observed; estimate the critical size of nuclei; defined order and constant crystallization; at the nucleation stage and the stage of their growth $n = 0$.

The influence of a number of additions in biological fluids on the processes of crystallization in the prototype of blood plasma is found. By comparing the effect of additions, they can be ranked in a series to reduce the effect on the induction time: alanine > glucose > glycine > citric acid > lactic acid > magnesium ions.

In composition of the obtained solid phase is detected the mixture of whitlockite and carbonate hydroxylapatite A-type.

References

- 1 *Баринов С.М.* Тенденции в разработке керамических и композиционных материалов на основе фосфатов кальция // Рос. хим. журн. — 2009. — Т. LIII, № 2. — С. 123–130.
- 2 *Герк С.А., Голованова О.А., Клушин В.А.* Фазовый, элементный, аминокислотный и структурный состав физиогенных минералов // Бутлеровские сообщения. — 2012. — Т. 32, № 12. — С. 80–89.
- 3 *Le Geros R.Z.* Formation and transformation of calcium phosphates: relevance to vascular calcification // Zeitschrift fur Kardiologie. — 2001. — No. 3. — P. 116–124.
- 4 *Титов А.Т., Ларионов П.М., Зайковский В.И., Иванова А.С.* Гидроксилпатит в крови человека // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. — 2000. — № 7. — С. 66.
- 5 *Becker M., Epple K., Mueller M., Schmitz I.* A comparative study of clinically well-characterized human atherosclerotic plaques with histological, chemical and ultrastructural methods // J. of Inorganic Biochemistry. — 2004. — P. 2032–2038.
- 6 *Росеева Е.В., Николаев А.М., Морозов М.В., Франк-Каменецкая О.В., Ламанова Л.М.* Биоapatит кальцификатов сердечных клапанов // Материалы докл. годичного собрания РМО и Федоровской сессии. — 2012. — С. 306–308.
- 7 *Pigozzi F., Rizzo M., Fagnani F., Parisi A., Spataro A., Casasco M., Borriore P.* Endothelial (dys)function: the target of physical exercise for prevention and treatment of cardiovascular disease // J. Sports Med. Phys. Fitness. — 2011. — P. 260–267.
- 8 *Гилинская Л.Г., Григорьева Т.Н., Окунева Г.Н., Власов Ю.А.* Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. I. Химический и фазовый состав // Журн. структ. химии. — 2003. — Т. 44, № 4. — С. 678.
- 9 *Гилинская Л.Г., Окунева Г.Н., Власов Ю.А.* Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. II. ЭПР спектроскопия // Журн. структ. химии. — 2003. — Т. 44, № 5. — С. 882.
- 10 *Гилинская Л.Г., Рудина Н.А., Окунева Г.Н., Власов Ю.А.* Исследование минеральных патогенных образований на сердечных клапанах человека. III. Электронная микроскопия // Журн. структ. химии. — 2003. — Т. 44, № 6. — С. 1122.
- 11 *Gibson I.R., Bonfield W.* Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite // J. Biomed. Mater. Res. — 2002. — P. 697–708.
- 12 *Danilchenko S.N., Kuznetsov V.N., Stanislavov A.S., Kalinkevich A.N., Starikov V.V., Moskalenko R.A., Kalinichenko T.G.* The mineral component of human cardiovascular deposits: morphological, structural and crystal-chemical characterization // J. Cryst. Res. Technol. — 2013. — No. 3. — P. 153–162.
- 13 *Jono S., Shioi A., Ikari Y., Nishizawa Y.* Vascular calcification in chronic kidney disease // J. Bone Miner. Metab. — 2006. — P. 176–181.
- 14 *Голованова О.А.* Биоминеральные композиты из организма человека: теория, практика, перспективы // Бутлеровские сообщения. — 2011. — Т. 24, № 3. — С. 113–122.
- 15 *Голованова О.А.* Особенности патогенного минералообразования // Вестн. Томск. гос. ун-та. — 2008. — № 313. — С. 215–224.
- 16 Биохимия / Под ред. Е.С. Северина. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2003. — 356 с.
- 17 *Голованова О.А., Ачкасова Е.Ю., Пунин Ю.О., Желяев Е.В.* Основные закономерности кристаллизации оксалата кальция в присутствии аминокислот // Кристаллография. — 2006. — Т. 51, № 2. — С. 376–382.
- 18 *Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д.* Массовая кристаллизация из растворов. — Л.: Химия, 1984. — 232 с.
- 19 *Голованова О.А.* Патогенные минералы в организме человека. — Омск: Изд-во ОмГУ, 2007. — 396 с.
- 20 *Солоненко А.П., Голованова О.А.* Термодинамическое моделирование формирования ортофосфата кальция // Бутлеровские сообщения. — 2011. — № 2. — С. 106–112.

О.А. Голованова

Адам қаны плазмасының прототиптерінде кристалданудың кинетикалық сипаттамалары

Оптикалық тығыздық, электрөткізгіштік және рН көрсеткіштерінің көмегімен қан плазмасының құрамын үлгілеуші жүйесінің қасиеттерінің шамадан тыс қанықтырылуына байланысты өзгеру аралықтары 3–15, 15–30, 30–90 айқындалды. Қан плазмасының үлгі ерітіндісінде пайда болатын кальций фосфаттарының нуклеациясының тұрақтылығы және реттілігі ($n = 1.6$; $k = 88.61$) анықталды. Бастапқы шамадан тыс қанықтырулары әр түрлі жүйелер үшін қан плазмасының үлгі ерітінділерінің кристалдану түрлеріне салыстырулар жүргізілді, тұнбаның құрамында фосфаттың октокальцийі және тапшы-кальций гидроксипатиттің бар екендігі белгілі болды. Адамның қан плазмасының түптілгасының кристалдану кинетикасына кейбір бейорганикалық (магний иондарының) және органикалық (аланиннің және глюкозаның) қоспаларының әсері зерттеліп, көрсетілді.

Кілт сөздер: кристалдардың пайда болу және өсу кинетикасы, қан плазмасы ерітіндісі, реакция жылдамдығының реті және тұрақтылығы, бейорганикалық және органикалық қоспалар, шамадан тыс қанықтырылу, кальций фосфаты.

О.А. Голованова

Кинетические характеристики кристаллизации в прототипах плазмы человеческой крови

В статье представлены результаты исследований кинетики нуклеации и процесса роста кристаллов в растворах, моделирующих состав плазмы крови человека. С помощью оптической плотности, электропроводности и рН выявлены интервалы изменения свойств системы, моделирующей состав плазмы крови, в зависимости от пересыщения: 3–15, 15–30, 30–90. Определены порядок и константа нуклеации ($n = 1.6$; $k = 88.61$) фосфатов кальция, образующихся в модельном растворе плазмы крови. Проведено сравнение типов кристаллизации модельных растворов плазмы крови для систем с различным исходным пересыщением. В составе осадка обнаружено присутствие октокальцийфосфата и кальций-дефицитного гидроксипатита. Установлено, что при изменении пересыщения изменяется состав осадка — октофосфат кальция переходит в гидроксипатит. Показано влияние некоторых неорганических (ионов магния) и органических (аланина и глюкозы) добавок на кинетику кристаллизации протопита плазмы крови человека.

Ключевые слова: кинетика зародышеобразования и роста кристаллов, раствор плазмы крови, порядок и константа скорости реакции, неорганические и органические добавки, перенасыщение, фосфат кальция.

References

- 1 Barinov S.M. *Russian chemical Journal*, 2009, 2, p. 123–130.
- 2 Herk S.A., Golovanova O.A., Klushin V.A. *Butlerov Communications*, 2012, 32(12), p. 80–89.
- 3 Le Geros R.Z. *Zeitschrift fur Kardiologie*, 2001, 3, p. 116–124.
- 4 Titov A.T., Larionov P.M., Zaikovskiy V.I., Ivanova A.S. *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2000, 7, p. 66–73.
- 5 Becker M., Epple K., Mueller M., Schmitz I. *J. of Inorganic Biochemistry*, 2004, p. 2032–2038.
- 6 Rosseeva E.V., Nikolaev A.M., Morozov M.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Lamanova L.M. *Proceedings of the Annual Session combined with the Fedorov Session*, 2012, p. 306–308.
- 7 Pigozzi F., Rizzo M., Fagnani F., Parisi A., Spataro A., Casasco M., Borriore P. *Sports Med. Phys. Fitness*, 2011, p. 260–267.
- 8 Gilinskaya L.G., Grigor'eva T.N., Okuneva G.N., Vlasov Yu.A. *J. of Structural Chemistry*, 2003, 44, 4, p. 678.
- 9 Gilinskaya L.G., Okuneva G.N., Vlasov Yu.A. *J. of Structural Chemistry*, 2003, 44, 5, p. 882.
- 10 Gilinskaya L.G., Rudina N.A., Okuneva G.N., Vlasov Yu.A. *J. of Structural Chemistry*, 2003, 44, 6, p. 1122.
- 11 Gibson I.R., Bonfield W. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, P. 697–708.
- 12 Danilchenko S.N., Kuznetsov V.N., Stanislavov A.S., Kalinkevich A.N., Starikov V.V., Moskalenko R.A., Kalinichenko T.G. *Cryst. Res. Technol.*, 2013, 3, p. 153–162.
- 13 Jono S., Shioi A., Ikari Y., Nishizawa Y. *Bone Miner. Metab.*, 2006, p. 176–181.
- 14 Golovanova O.A. *Butlerov Communications*, 2011, 24, 3, p. 113–122.

- 15 Golovanova O.A. *Bulletin of the Tomsk State University*, 2008, 313, p. 215–224.
- 16 *Biochemistry*, Ed. by E.S. Severin, Moscow: GEOTAR-Media, 2003, 356 p.
- 17 Golovanova O.A., Achkasova E. Yu., Punin J.O., Zhelyaev E.V. *Crystallography*, 2006, 2, p. 376–382.
- 18 Todes O.M., Seballo V.A., Goltsiker A.D. *Mass crystallization from solutions*, Leningrad: Khimiya, 1984, 232 p.
- 19 Golovanova O.A. *Pathogenic minerals in the human body*, Omsk: OmGU Publ., 2007, 396 p.
- 20 Solonenko A.P., Golovanova O.A. *Butlerov Communications*, 2011, 2, p. 106–112.

O.A. Golovanova, E.S. Chikanova, V.G. Turmanidze

*F.M. Dostoevsky Omsk State University, Russia
(E-mail: golovanoa2000@mail.ru)*

The oral fluid chemical composition of professional sportsmen-badminton players

We have explored the oral fluid composition and the structural features of qualified sportsmen-badminton players after two interval trainings. It has been established that on all occasions, after the physical activity, the definite ($P = 0.95$) decrease of Ca^{2+} and glucose is present, the protein and orthophosphate content increases, alkalization of the saliva occurs, as well as its structural features worsen. We have pointed out that after the second training, there are more significant changes in the chemical composition, with that a sportsman's organism does not restore to originate level and, as consequence, needs appropriate restorative remediation.

Keywords: saliva, oral fluid, sportsmen-badminton players, calcium ions, total protein, glucose, micro-crystallization.

Introduction

It is known that the work-out session of a professional sportsman is always connected with growing physical activities. So that it is very important to conduct a package of restorative procedures in time to achieve high results. For the purpose it is necessary to diagnose regularly sportsman's organism state before and after physical activity. Since even small strain may cause disruption of the adaptative powers of organism, the diagnostic methodology should respond to changes in functional status at once.

In this regard, the saliva is the advanced diagnostic fluid in sports and restorative medicine. The oral fluid (saliva) is total secretion of all salivary glands, including also the microflora of the mouth cavity, periodontal pocket contents, crevicular fluids, waste products of soft calculus deposit microflora, the degradation of white blood cells migrated from mucous membrane and discharging with saliva, food debris and etc. It has a variety of advantages [1–3], in the oral fluid, it is possible to measure biomarkers reflecting influence of the stress and the physical activity of varying intensity.

The purpose of the scientific research — exploring of the oral fluid chemical composition and structural features of a group of sportsmen-badminton players before and after the training.

Experimental

Badminton players of age group of 20–25-year-old took part in the experiment: 4 girls and 6 boys; the athletic title — Master of Sport and Master of Sports of International grade. The experimental subjects' oral fluid was collected into a sterile test glass with close lid within two hours after meal and mouth rinsing with tap water and distilled water during two trainings: before and after strenuous exercise. In the obtained saliva samples we determined pH medium (pH-150МИ), content of calcium ions [4], orthophosphate-ions [5], protein [6], glucose [7], established type of microcrystallization in accordance with six-point scale (Fig. 1) [8].

The mathematical treatment of all data was carried out with the use of programmes Static2 and Statistica.10 from statistics package StatSoft.

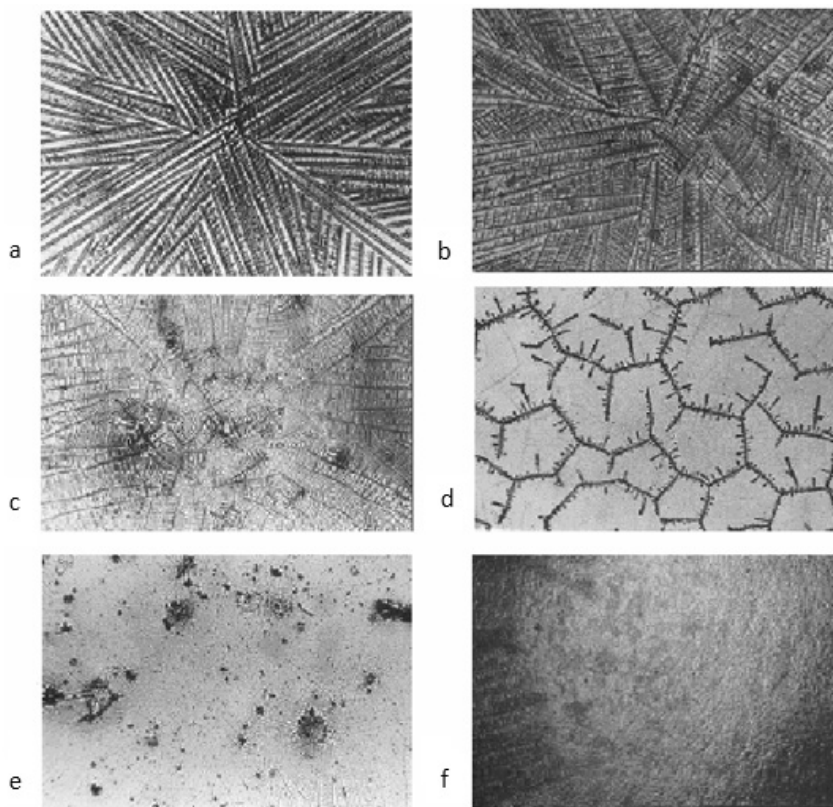
Results and Discussion

The quantitative characteristic analysis of the saliva composition of sportsmen who are Masters of Sport and Masters of Sports of International grade revealed significant differences in the content of defined components before and after physical activity (Tables 1 and 2).

So, in the course of the training there is alkalization of the saliva, decrease of calcium ions concentration. The decrease of calcium ions concentration is explained both with outwashing of calcium as a result of the fluid loss and with its direct involvement in energy processes. So, forming organic complexes, it takes part in nerve impulse conduction in muscle cells, and often it is an energy processes catalyst.

Besides, after training the content of orthophosphate-ions increases. Obtained results can be explained by the fact that during strenuous exercise the speed and quantity of oxidable adenosine triphosphoric acid increase, such that orthophosphate acid and large amount of energy product. All of this causes violation of the electrolytic composition of all organism, including the saliva, that has appropriate impact on the change

of Ca/P ratio. In this case it is necessary to elaborate recommendations for the sportsmen of the nutrition which supply the reservoirs of calcium and/or phosphorus next the training.



a — 5; b — 4; c — 3; d — 2; e — 1; f — 0 points respectively

Figure 1. Types of microcrystallization

Table 1

The oral fluid chemical composition of qualified competitive sportsmen (average among the group)

Criterion	Training 1		Training 2	
	Before	After	Before	After
pH	6.8 ±0.4	7.9 ±0.7	6.6 ±0.4	7.8 ±0.4
Ca ²⁺ , mmol/l	3.51 ±0.38	2.60 ±0.31	3.23 ±0.25	2.43 ±0.33
PO ₄ ³⁻ , mmol/l	2.20 ±0.22	3.82 ±0.25	2.00 ±0.22	3.59 ±0.27
Ca/P	1.61 ±0.14	0.68 ±0.09	1.63 ±0.15	0.68 ±0.09
Protein, mg/ml	0.88 ±0.09	1.69 ±0.10	0.89 ±0.10	1.78 ±0.13
Glucose, mmol/l	0.316 ±0.024	0.147 ±0.039	0.251 ±0.028	0.074 ±0.018

Table 2

Changing of basic biological criteria in the process of training, in %

Criterion	Training 1	Training 2
pH	+16.2	+18.2
Ca ²⁺	-25.9	-24.8
PO ₄ ³⁻	+73.6	+79.5
Ca/P	-57.8	-58.3
Protein	+92.0	+100.0
Glucose	-53.5	-70.5

Note. «+» — increase; «-» — decrease.

Also, after every activity the total protein content increases significantly, that is connected with remarkable fluid loss of organism.

It is interesting to monitor the change of content of such important carbohydrate as glucose in the course of training. It is known that the main role of the carbohydrates is determined with their energy function. The glucose is an immediate source of energy in organism.

The speed of glucose degradation and oxidation, as well as possibility of extraction from the glucose formation provide urgent mobilization of source of energy under condition of dramatically rising of energy costs, in the cases of emotional exiting, under condition of intense muscular loads and etc. The experimental data (Tables 1 and 2, Fig. 2) show that after significant physical activity the glucose concentrate in saliva decreases more than two times.

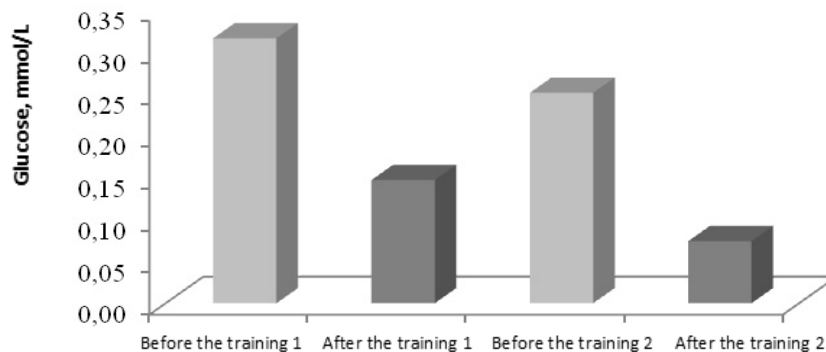
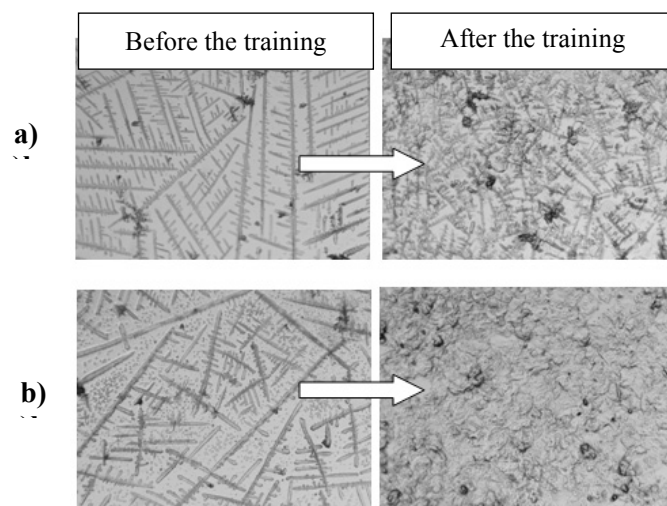


Figure 2. Diagram of glucose concentrate changing in the course of training for the group of competitive sportsmen

Especially significant change is in process of the second training. At this time, there is not original level restoring of glucose content which says about significant energy costs of a sportsman, for that reason it is necessary to supply carbohydrates.

The changes of the content of saliva main components before and after physical activity influenced type of microcrystallization of the oral fluid (Fig. 3–5).



a — training 1; *b* — training 2

Figure 3. The microcrystallization changing in the course of the trainings

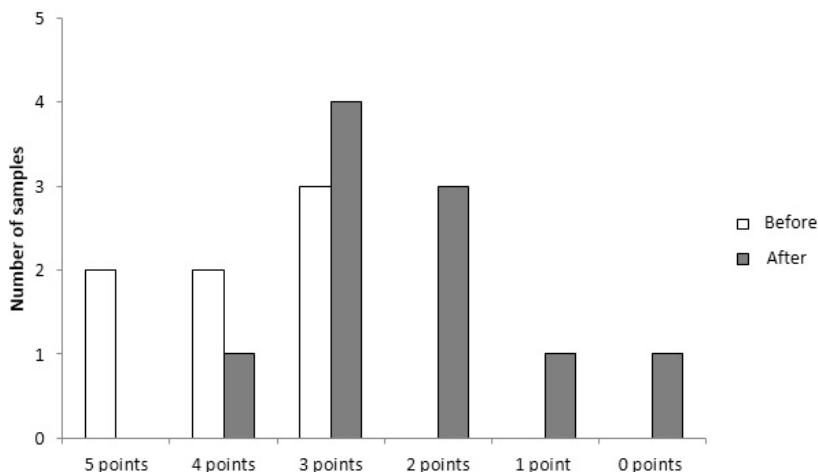


Figure 4. Diagram of type of microcrystallization changing in the course of the training 1

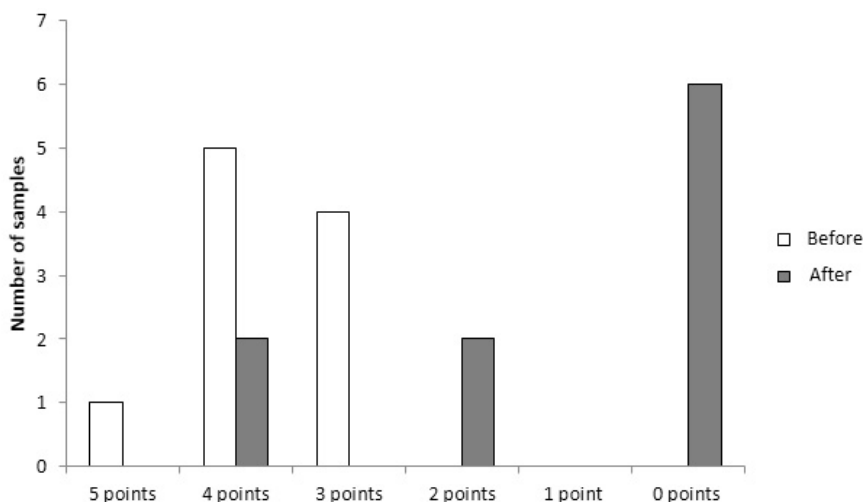


Figure 5. Diagram of type of microcrystallization changing in the course of the training 2

As part of the study, we have found out that after training the crystallization of the oral fluid in principle worsens. The dependences for two trainings are equal but after the second one the changes are more significant.

Conclusion

So, we have explored the influence of physical activity on the oral fluid composition and the structural properties of a sportsman-badminton player of high qualification. We have examined the perspectives of the use of the data about the composition of human saliva for diagnostic purposes. The possibility of the use of laboratory diagnostics of the physical activity level of human organism with the purpose of finding out of adaptedness level and the organism safety margin has been showed.

References

- 1 Чиканова Е.С., Голованова О.А., Турманидзе В.Г. Параметры микрокристаллизации ротовой жидкости спортсменов разных групп // Процессы самоорганизации в высыхающих каплях многокомпонентных жидкостей: эксперименты, теории, приложения: материалы II Междунар. конф. — Астрахань: Изд. дом «Астраханский ун-т», 2012. — С. 167–184.
- 2 Шатохина С.Н., Разумова С.Н., Шабалин В.Н. Морфологическая картина ротовой жидкости: диагностические возможности // Стоматология. — 2006. — № 4. — С. 14–17.
- 3 Ring C., Carroll D., Drayson M. et al. Effects of competition, exercise, and mental stress on secretory immunity // J. Sports Sci. — 2005. — Vol. 23, No. 5. — P. 501–508.

- 4 Леонтьев В.К., Петрович Ю.А. Биохимические методы исследования в клинической и экспериментальной стоматологии: метод. пособие. — Омск: Омск. гос. мед. ин-т им. М.И. Калинина, 1976. — С. 32–33.
- 5 Болың Д.М., Льюк Ч.Г. Колориметрические методы определения неметаллов / Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963. — 275 с.
- 6 Практикум по биохимии / Под ред. проф. Н.П. Мешковой и акад. С.Е. Северина. — М.: Изд-во МГУ, 1979. 430 с.
- 7 Thomas L. *Clinical Laboratory Diagnostics*. — 1st ed. — Frankfurt: TH-Books, 1998. — P. 131–137.
- 8 Голованова О.А. Биоминералогия мочевых, желчных, зубных и слюнных камней из организма человека: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — Омск, 2008. — 333 с.

О.А. Голованова, Е.С. Чиканова, В.Г. Турманидзе

Білікті спортшы-бадминтоншылардың ауыз сұйықтығының химиялық құрамы

Жұмыс барысында екі аралық жаттығудан кейінгі маманданған спортшы-бадминтоншылардың ауыз сұйықтықтарының химиялық құрылысы және құрамы ерекшеліктері зерттелді. Барлық жағдайда физикалық жүктемеден кейін Ca^{2+} , глюкозаның $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ концентрацияларының анық ($P = 0,95$) төмендегені байқалған, ортофосфаттардың, ақуыздардың құрамы жоғарылайтыны, сілекейдің сілтіленуі жүретіні, сонымен қатар оның құрылыстық қасиеттері нашарлайтыны анықталды. Екінші жаттығудан кейін химиялық құрамда едәуір өзгерістер жүретіні белгілі болды, алайда спортшының ағзасы бастапқыдай қалпына келмейді, сол себепті қалыпқа келу шараларын қажет етеді.

Кілт сөздер: сілекей, ауыз сұйықтығы, спортшы-бадминтоншылар, кальций иондары, ортофосфат-иондары, жалпы ақуыз, глюкоза, микрокристалдану.

О.А. Голованова, Е.С. Чиканова, В.Г. Турманидзе

Химический состав ротовой жидкости квалифицированных спортсменов-бадминтонистов

В ходе работы изучен химический состав и структурные особенности ротовой жидкости квалифицированных спортсменов-бадминтонистов после двух интервальных тренировок. Установлено, что во всех случаях после физической нагрузки наблюдается достоверное ($P = 0,95$) снижение концентрации Ca^{2+} , глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, увеличивается содержание ортофосфатов, белка, происходит подщелачивание слюны, а также ухудшаются ее структурные свойства. Отмечено, что после второй тренировки происходят более значительные изменения в химическом составе, при этом организм спортсмена не восстанавливается до первоначального уровня и, следовательно, нуждается в соответствующих восстановительных мероприятиях.

Ключевые слова: слюна, ротовая жидкость, спортсмены-бадминтонисты, ионы кальция, ортофосфат-ионы, общий белок, глюкоза, микрокристаллизация.

References

- 1 Chikanova E.S., Golovanova O. A., Turmanidze V.G. *Processes of self-organization in the drying drops of compounding fluids: experiments, theories, appendices*: Proceedings of the II International Conference, Astrakhan: Astrakhan University Publ., 2012, p. 167–184.
- 2 Shatohina S.N., Razumova S.N., Shabalin V.N. *Stomatology*, 2006, 4, p. 14–17.
- 3 Ring C., Carroll D., Drayson M. et al. *J. Sports Sci.*, 2005, 23, 5, p. 501–508.
- 4 Leontiev V.K., Petrovich Yu.A. *Biochemical diagnostic techniques in the clinical and experimental stomatology*: Method book, Omsk: M.I.Kalinin Omsk State Med. Univ. Publ., 1976, p. 32–33.
- 5 Bolts D.M., Liuk Ch.G. *Colorimetric methods of finding out of non-metals*: transl. from English, Moscow: Inostrannaya literatura, 1979, 275 p.
- 6 *Workshop on the biological chemistry*, Ed. by Prof. N.P. Meshkova and by Academician S.E. Severin, Moscow: Publ. house of MSU, 1979, 430 p.
- 7 Thomas L. *Clinical Laboratory Diagnostics*, 1st ed., Frankfurt: TH-Books, 1998, p. 131–137.
- 8 Golovanova O.A. *Biomineralogy of urolith, cholelith, dental calculus, salivary calculus from human organism*: Thesis ... of Doctor of Geologic and Mineralogic Science, Omsk, 2008, 333 p.

Ә.С. Жолболсынова¹, А.Ә. Бектемісова¹, Д.Е. Серғалиева¹, А.Т. Қажмұратова²

¹М. Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Петропавл, Қазақстан;

²Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан

(E-mail: kazhmuratova@mail.ru)

Беттік белсенді заттардың α-казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануына әсері

α-Казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануына беттік белсенді заттардың әсері ақуыз концентрациясына, беттік белсенді заттардың (ББЗ) мөлшері мен табиғатына тәуелділігі зерттелген. Анионды ББЗ α-казеиннің сулы ерітінділерінің қоймалжыңдануын тездететіні, іркілдектерді беріктендіретіні белгілі болды. Анионды ББЗ мөлшері, молекулалық массасы артқан сайын және құрылысы күрделенген сайын құрылымдаушы әсері күшейетіні анықталды.

Кілт сөздер: құрылымдану, беттік белсенді заттар, α-казеин, іркілдек, беріктік, қоймалжыңдану уақыты, молекулалық масса.

α-Казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануын әр түрлі қосымшалардың, жеке алғанда, беттік белсенді заттардың (ББЗ) көмегімен реттеуге болады. ББЗ технологиялық үрдістерді қарқындату мақсатында және өнеркәсіптің барлық салалары мен ауылшаруашылығында өнімнің сапасын арттыруда кең қолдау тауып отыр [1].

ББЗ ерітінділері тіпті аз концентрацияда тұтқыр-созылмалы қасиет танытады. ББЗ әсер етуінің маңызды механизмдерінің бірі — олардың макромолекулаларының ерітінді көлемінде және фазалардың бөліну бетінде тіпті салыстырмалы жоғары емес беттік белсенділікте цилиндрлі мицеллалардан тұратын кеңістіктік торлар түзуге қабілеттілігі. ББЗ-дың түрлері көптеп кездеседі: аниондық, катиондық, амфолитті, ионогенді емес, тағы басқа атаулары белгілі [2].

Біз α-казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануына ақуыз концентрациясына, ББЗ мөлшері мен табиғатына тәуелді ББЗ әсерін зерттедік. α-Казеин казеиннің негізгі құрам бөлігі (75 %) болып табылады. Казеиннің басқа, ол құрам бөліктерінен лизин, аспарагин қышқылы, тирозиннің мөлшерінің көбірек, лейцин, пролин, фенилаланиннің азырақ болуымен, цистеиннің мүлде болмауымен ерекшеленеді [3].

ББЗ-ның құрылымдаушы агенттер ретінде қолданылуының айқындалған физика-химиялық принциптері тұрғысынан түпкілікті әдеби талдау және алдын ала жасалған тәжірибелер біздің мақсатымыз үшін ББЗ шеңберін тарылтуға және тек суда ерігіштігімен шектелуге мүмкіндік берді [4–9]. Сондықтан біз анион-белсенді: натрийдің олеинаты, пальмитаты, стеараты және ОП-7 (ионогенді емес, формуласы $O(CH_2-CH_2-O)_nCH_2-CH_2-OH$) ББЗ алдық. Ионогенді ББЗ енгізгенде, казеин ерітіндісінің рН-ы өзгертіндіктен, барлық анықтаулар сәйкес буферлерде өткізілді.

Қосымшалардың әсер ету тиімділігін анықтайтын алдын ала өлшеулер ретінде зерттелуші жүйелердің құрылымдану уақыты анықталды (1-кесте).

1 - кесте

**α-Казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдану уақытының ОП-7 концентрациясына тәуелділігі,
C_{каз}=26 %; рН=12,9; T=20 °C**

ОП-7 концентрациясы, %	0	2,6	6,5	13	19,5	26
τ, мин	880	1126	1170	1242	1290	1302

Сонымен, ОП-7 α-казеин сулы ерітінділерінің құрылымдануын біршама баяулатады және құрылымданудың маңызды шарты боп табылатын ауыспалы концентрациясын төмендетпейді. Осылайша, α-казеин ОП-7 жүйелерінде құрам бөліктердің арақатынасын 1:1-ден 1:10-ға дейін кең ауқымда өзгерткенде α-казеиннің концентрациясы 1–16 % аралығында құрылымдану жүрмейді. Бірақ қоймалжыңдану уақытын анықтау аталған үрдістің шын мәнісіндегі механизмін бейнелемейді, сондықтан ББЗ-ның жүйелердің тұтқырлығы мен беріктігіне әсері зерттелді (2-кесте).

2 - кесте

 α -Казеиннің сулы ерітінділерінің ОП-7-нің әр түрлі мөлшерінде салыстырмалы тұтқырлығы өзгерісінің жылдамдығы, $C_{\alpha\text{-каз}}=2\%$; $\text{pH}=12,9$; $T=20\text{ }^\circ\text{C}$

ОП-7 концентрациясы, %	Салыстырмалы тұтқырлық, $\eta_{\text{сал}}$; τ , тәулік				
	0	1	2	3	4
0,00	1,50	1,48	1,47	1,46	1,45
0,25	1,53	1,52	1,51	1,50	1,49
0,50	1,57	1,56	1,53	1,52	1,51
1,00	1,64	1,63	1,58	1,57	1,56
5,00	2,19	2,07	1,97	1,95	1,94

α -Казеиннің сулы ерітінділерінің тұтқырлығы ОП-7-нің мөлшері артқан сайын өсетіні көрініп тұр. Ерітінділердің тұтқырлығы уақыт өткен сайын біршама азаятыны байқалады, ол α -казеиннің өзінің макромолекулаларының ерітіндіде дезагрегирленуімен түсіндіріледі.

α -Казеиннің іркілдектерінің беріктігіне ОП-7-нің әсері болмашы ғана (3-кесте).

3 - кесте

 α -Казеин іркілдектерінің максималды беріктігінің ОП-7-нің мөлшеріне тәуелділігі, $C_{\alpha\text{-каз}}=20\%$; $\text{pH}=12,9$; $T=20\text{ }^\circ\text{C}$

ОП-7 концентрациясы, % (казеиндікінен)	0	25	50	75	100
Жылжуының шекті кернеуі (Pm), кг/м ²	1050	1092	1111	1143	1162

Анионды ББЗ: натрийдің олеинаты, пальмитаты, стеараты ионогенді емес ББЗ-дан ерекшелігі, α -казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдануын жылдамдатады (4, 5-кесте).

4 - кесте

 α -Казеиннің сулы ерітінділерінің қоймалжындану уақытының натрий олеинатының концентрациясына тәуелділігі, $C_{\text{каз}}=26\%$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$

Натрий олеинатының концентрациясы, %	0	0,3	3,0	15,2	22,8	30,4
Құрылымдану уақыты, τ , мин	880	827	513	421	413	404

5 - кесте

 α -Казеиннің сулы ерітінділерінің құрылымдану уақытының натрий пальмитаты мен стеаратының концентрациясына тәуелділігі, $C_{\text{каз}}=26\%$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$

ББЗ	Құрылымдану уақыты, τ , мин $C_{\text{ББЗ}},\%$				
	0	0,125	0,250	0,375	0,500
Натрий пальмитаты	880	821	768	648	600
Натрий стеараты	880	811	747	613	560

Натрийдің пальмитатымен салыстырғанда натрий стеараты қатысында құрылымдану уақыты біршама қысқарады. Ионогенді емес ББЗ ОП-7-ден ерекшелігі — анионды ББЗ енгізгенде олардың әсері салыстырмалы аз мөлшерінен-ақ бірден байқалады және ББЗ концентрациясы мен гидрофобты тізбегінің ұзаруымен күшейеді. Осылайша, α -казеиннің сулы ерітінділері құрылымдарының беріктігі артады.

Сонымен қатар α -казеиннің іркілдектері беріктігінің ББЗ концентрациясына, сулы ерітінділерінің салыстырмалы тұтқырлығының анионды ББЗ мөлшеріне тәуелділігі зерттелді (6, 7-кесте).

α -Казеиннің сұйытылған ерітінділерінің тұтқырлығы осы ББЗ қатысында 1:1 арақатынасына дейін төмендейді.

α-Казеиннің іркілдектерінің беріктігінің ББЗ концентрациясына тәуелділігі, C_{каз}=20 %, T=20 °C

ББЗ концентрациясы, %	Pm, кг/ м ²		
	Натрий олеинаты	Натрий пальмитаты	Натрий стеараты
0	1400	1400	1400
0,125	1440	1450	1480
0,250	1480	1500	1550
0,375	1530	1570	1620
0,50	1570	1630	1700

α-Казеиннің сулы ерітінділерінің салыстырмалы тұтқырлығының анионды ББЗ мөлшеріне тәуелділігі, C_{α-каз}=2 %; T=20 °C

ББЗ концентрациясы, %	Салыстырмалы тұтқырлық, η _{сал}		
	Натрий олеинаты	Натрий пальмитаты	Натрий стеараты
0	1,50	1,50	1,50
0,125	1,45	1,48	1,46
0,250	1,41	1,45	1,43
0,375	1,38	1,44	1,39
0,50	1,33	1,41	1,35

ББЗ әсері оның молекуласының гидрофобты бөлігінің өлшемімен анықталатындықтан, олар ақуызбен байланысады деп болжау қиын емес.

Әдеби мәліметтерге сай, детергенттер олардың гидрофобты тізбектері ақуыздың осындай үлескілері арасына енуі арқасында, ақуыз макромолекулаларын жартылай тарқатады [10]. Сондықтан ББЗ ақуыздарда конформациялық өзгерістер алу үшін ең ыңғайлы реагенттер ретінде қарастырылады.

Сонымен, анионды ББЗ α-казеиннің сулы ерітінділерінің қоймалжыңдануын тездетеді, іркілдектерді беріктендіреді. Беттік белсенді заттардың мөлшері, молекулалық массасы артқан сайын және құрылысы күрделенген сайын, құрылымдаушы әсері күшейеді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Абрамзон А.А., Гаевой Г.М.* Поверхностно-активные вещества. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
- 2 *Плетнев М.Ю.* Поверхностно-активные вещества и композиции: справ. — М.: ИД «Косметика и медицина», 2002. — 752 с.
- 3 *Остроумова Т.А.* Химия и физика молока: учеб. пособие. — Кемерово: Кемеровский технол. ин-т пищ. пром., 2004. — 196 с.
- 4 *Измайлова В.Н., Ребиндер П.А.* Структурообразование в белковых системах. — М.: Наука, 1984. — 268 с.
- 5 *Урьев Н.Б.* Структурированные дисперсные системы // Соросовский образовательный журн. — 1998. — № 6. — С. 42–47 с.
- 6 *Трапезников А.А.* Реология и структурообразование в 3- и 2-мерных системах // Физ. химия. — 1982. — Т. 44, № 3. — С. 916–930.
- 7 *Гуревич И.Я.* Структура и свойства студнеобразного состояния полимеров // Высокомолек. соед. А. — 1985. — Т. 2, № 3. — С. 823–825.
- 8 *Mitsuhiro S.* Formation and properties polymer gels. Thermodynamical and molecular theory // J. Cos. Rubber. Ind., Jap., 1993. — P. 222–236.
- 9 *Кулезнев В.Н.* Химия и физика полимеров. — М.: Колос, 2007. — 367 с.
- 10 *Валевский В.И.* Исследование прочности дисперсных систем методами реологии // Физико-химическая механика дисперсных структур. — Киев: Наук. думка, 1983. — С. 180.

А.С. Жолболсынова, А.У. Бектемисова, Д.Е. Сергалиева, А.Т.Кажмуратова

Влияние поверхностно-активных веществ на структурирование водных растворов α -казеина

Изучено влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структурирование водных растворов α -казеина в зависимости от концентрации белка, содержания и природы ПАВ. Установлено, что анионные ПАВ ускоряют процесс застудневания водных растворов α -казеина и упрочняют студни. С возрастанием количества, молекулярной массы ПАВ и усложнением строения структурирующее действие усиливается.

Ключевые слова: структурообразование, поверхностно-активные вещества, α -казеин, студень, прочность, время студнеобразования, молекулярная масса.

A.S. Zholbolsynova, A.U. Bektemisova, D.E. Sergaliev, A.T. Kazhmuratova

Influence of surface-active substances on the structuring of aqueous solutions of α -casein

The influence of surfactants on the structuring of aqueous solutions of α -casein depending on the protein concentration, content and nature of the surfactant. It is established that anionic surfactants accelerate the gelling of aqueous solutions α -casein and strengthening the jellies. With the increase in the number, molecular weight surfactants and complexity of the structure of the structuring effect is amplified.

Keywords: structuring, surfactants, α -casein, jelly, solidity, time derivation jelly, molecular weight.

References

- 1 Abramzon A.A., Gayevoy G.M. *Surface-active substances*, Leningrad: Khimiya, 1979, 376 p.
- 2 Pletnev M.Yu. *Surface-active substances and compositions: Directory*, Moscow: Publ. house «Cosmetics and Medicine», 2002, 752 p.
- 3 Ostroumova T.A. *Chemistry and physics of milk: Textbook*, Kemerovo: Kemerovo Technological Institute of Food Industry, 2004, 196 p.
- 4 Izmailova V.N., Rebinder P.A. *Structurization in protein systems*, Moscow: Nauka, 1984, 268 p.
- 5 Uriev N.B. *Soros Educational Journal*, 1998, 6, p. 42–47.
- 6 Trapeznikov A.A. *Phys. Chemistry*, 1982, 3, 44, p. 916–930.
- 7 Gurevich I.Ya. *Polymers A*, 1985, 2, 3, p. 823–825.
- 8 Mitsuhiro S. J. *Cos. Rubber. Ind., Jap.*, 1993, p. 222–236.
- 9 Kuleznev V.N. *Chemistry and physics of polymers*, Moscow: Kolos, 2007, 367 p.
- 10 Valevskiy V.I. *Physico-Chemical Mechanics of Disperse Structures*, Kiev: Naukova Dumka, 1983, p. 180.

А.К. Сви́дерский¹, Ш.Ш. Хамзина², А.В. Сидоренко²,
О.С. Танабаев², Д.К. Маусымбаева², Б.К. Дюсеналин²

¹Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, Казахстан;

²Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан
(E-mail: katsostud@rambler.ru)

Сравнение адсорбции фенола на различных породах древесины

В статье изучена адсорбция фенола на различных породах древесины. Для проведения эксперимента использовались такие древесные породы, как лиственница, вяз, клен, береза, сосна, тополь, ветла и осина. В результате проведенных экспериментов было выявлено, что большинство пород древесины поглощает воду в большем количестве, чем фенол, и, вследствие этого, концентрация фенола в исходном растворе возрастает. Из исследуемых пород древесины лучшие результаты по сорбции фенола показала сосна. Авторами представлена сравнительная характеристика адсорбционных способностей исследованных пород древесины. Результаты исследования направлены на очистку сточных вод нефтеперерабатывающих заводов и, как следствие, на улучшение экологической ситуации в Павлодарском регионе. Научной новизной настоящего проекта является разработка метода адсорбции фенола из сточных вод нефтехимической промышленности на древесине с последующей его поликонденсацией.

Ключевые слова: адсорбция, фенол, хроматография, концентрация, древесина, сточные воды, микроструктура, сосна, сорбционная емкость, замачивание.

Фенол относится к экологически опасным соединениям, так как приводит к нарушению функций нервной системы. Отравление фенолом проявляется в резком кратковременном возбуждении с последующим угнетением, судорогами и параличом дыхательного центра [1].

Спуск в водоемы и водостоки фенольных вод резко ухудшает их общее санитарное состояние, оказывая влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных элементов и растворенных газов (кислорода, углекислого газа). ПДК фенола для водоемов санитарно-бытового пользования составляет 0,001 мг/дм³ по органолептическому показателю [2].

Кроме того, фенол является предшественником более опасных соединений. При хлорировании воды он способен образовывать галогенсодержащие соединения, обладающие высокой биологической активностью, что способствует развитию злокачественных опухолей, генетических болезней [1, 3].

Адсорбция фенола на поверхности лиственной и хвойной древесины исследована в работах Н.А. Мамлеевой [4]. В качестве опытных образцов использовались опилки (фракция 0,315–0,63 мм) пород древесины осины (*Populus tremula*) и сосны (*Pinus silvestrus*) при температуре 25 °С. Значения удельной поверхности и избыточной удельной адсорбции фенола для образцов осины составили 45 м²/г и 180×10⁶ моль/г и сосны — 85 м²/г и 360×10⁶ моль/г.

Для древесины сосны и осины сорбция фенола осуществляется на доступных участках поверхности вследствие взаимодействия π-системы фенола с π-системами ароматических структур лигноуглеводного комплекса, а также диполь-дипольных взаимодействий с гидроксильными группами углеводов [4].

Сделан вывод о том, что различие адсорбционных характеристик образцов осины и сосны обусловлено особенностями микроструктуры лиственной и хвойной древесины [5].

Для определения концентрации фенола в растворе после замачивания необходимо построить график корреляции площади пика от концентрации фенола. В связи с этим было решено провести серию заколов стандартных проб раствора фенола.

Работы по определению концентрации фенола проводились на жидкостном хроматографе «Люмахром», оснащенном спектрофотометрическим детектором СФД 3220 с установленной длиной волны 248 нм. Подвижная фаза подавалась шприцевым насосом Н 1730 через предколонку KromasilC18 10×2,1 и колонку KromasilC18 120×2,1 [6]. В качестве подвижной фазы была выбрана смесь воды, ацетонитрила и фосфорной кислоты в объемном соотношении 79,9:20:0,1 [7]. Для построения кривой зависимости концентрации фенола в растворе от площади пика были проведены анализы результатов заколов стандартных растворов фенола с концентрациями от 0,001 до 5 %. Полученный график предпо-

лагается использовать для определения концентрации фенола после адсорбции на древесных брусках. В таблице 1 приведены результаты хроматографического анализа стандартных растворов фенола.

Т а б л и ц а 1

Результаты хроматографического анализа стандартных растворов фенола

Концентрация фенола, %	№ закола	Площадь пика, мАУ·с	Среднее арифметическое площади пика, мАУ·с	Стандартное отклонение	Доверительный интервал при доверительной вероятности 95 %
0,1	1	18763,93	19280,70	612,40	18587,71;19973,68
	2	19121,05			
	3	19957,11			
0,3	1	42037,44	42256,52	858,81	41284,71;43228,34
	2	43203,65			
	3	41528,48			
0,5	1	55189,71	55041,77	1585,71	53247,40;56836,14
	2	53387,27			
	3	56548,33			
0,7	1	67111,98	66299,82	676,46	65636,90;66962,74
	2	65807,34			
	3	65681,96			
	4	66598,00			
1	1	81778,98	83661,19	1518,69	82168,32;85144,90
	2	83678,32			
	3	85498,65			
	4	83670,50			
3	1	127531,37	125644,75	2059,17	123314,62;127974,88
	2	123448,17			
	3	125954,72			
5	1	154327,09	155727,19	1279,36	154279,49;157174,90
	2	156835,35			
	3	156019,14			

Путем анализа полученных экспериментальных данных с помощью алгоритмов построения нелинейных математических моделей посредством сведения их к линейному виду была получена приближающая степенная функция вида $y = 74500,2435 \cdot x^{0,5205}$, где x — значение площади фенольного пика, а y — концентрация фенола в растворе. Кривая, построенная на основе эмпирических данных, и кривая приближающей функции показаны на рисунке 1.

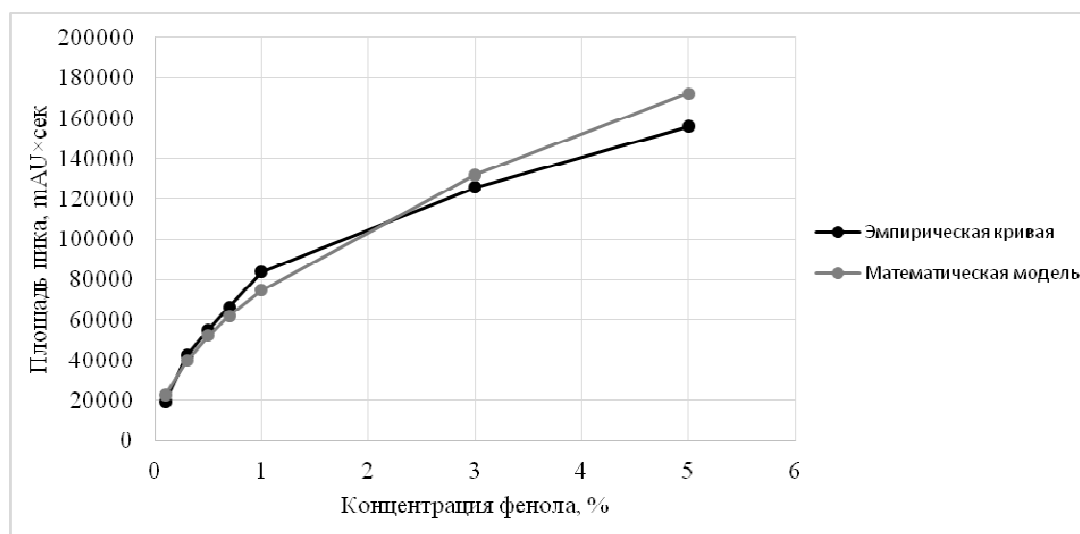


Рисунок 1. График зависимости площади пика от концентрации фенола в растворе

Параллельно с составлением графика зависимости площади пика от концентрации фенола в растворе проводились опыты по анализу сорбционных свойств древесных пород методом броматометрического титрования. Полученные результаты показали снижение расхода тиосульфата натрия, что могло быть вызвано либо повышением содержания фенола в растворе, либо экстрагированием органических веществ из древесины в раствор, которые вызвали серьезные отклонения в результатах эксперимента. Сравнение показателей расхода тиосульфата натрия на титрование стандартных растворов фенола и растворов фенола после адсорбции на древесине приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Сравнение показателей расхода тиосульфата натрия на титрование стандартных растворов фенола и растворов фенола после адсорбции на древесине

Опыт	Расход тиосульфата натрия на титрование, мл		Порода дерева
	1 % раствор фенола	Раствор после замачивания	
1	11,8	7,8	Клен
2	11,2	8,2	Тополь
3	11,6	8,3	Осина
4	9	7,7	Ветла
5	11,6	7,6	Вяз
6	12	7,6	Береза
7	12,6	6,2	Сосна
8	13,2	5,3	Лиственница

Для выяснения причины отклонения результатов опыта было решено проводить методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Для анализа адсорбционных свойств различных пород древесины бруски объемом 100 см³ погружались на сутки в 200 см³ раствора фенола концентрацией 0,1 %. Для проведения эксперимента использовались такие древесные породы, как лиственница, вяз, клен, береза, сосна, тополь, ветла и осина. Как видно из рисунка 2, результаты показали, что древесина лиственных пород в большем количестве сорбирует воду, чем фенол, в итоге концентрация фенола в растворе возросла.

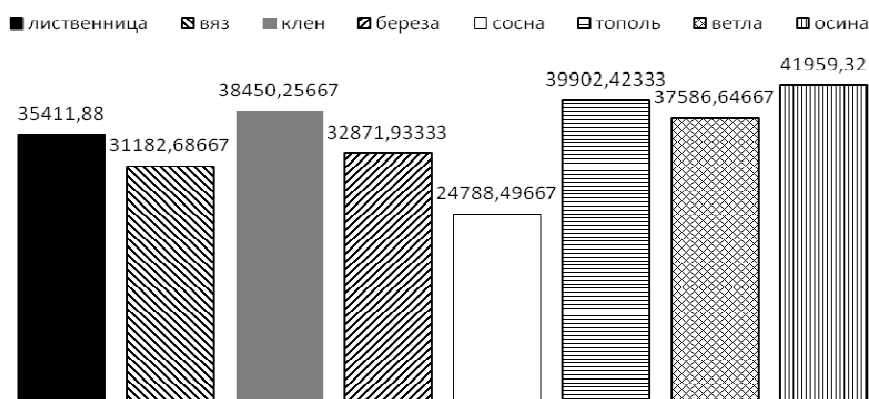


Рисунок 2. Диаграмма измерений площади пика фенола после погружения брусков в 0,1 % раствор фенола

В таблице 3 приведены результаты измерений площади пика фенола после погружения брусков в 0,1 % раствор фенола.

Т а б л и ц а 3

Результаты измерений площади пика фенола после погружения брусков в 0,1 % раствор фенола, mAU·с

Опыт	Лиственница	Сосна	Вяз	Клен	Береза	Тополь	Ветла	Осина
1	33558,55	25669,65	30646,83	38392,31	32170,92	39615,16	37334,73	42130,3
2	36433,49	24141,74	31440,11	38502,07	33044,41	39860,11	37771,92	41912,99
3	36243,6	24554,1	31461,12	38456,39	33400,47	40232	37653,29	41834,67
Ср. арифм.	35411,88	24788,5	31182,69	38450,26	32871,93	39902,42	37586,65	41959,32

Результаты проведенных исследований позволили вычислить сорбционную емкость каждой древесной породы по фенолу, константы адсорбционного равновесия и степень очистки модельных растворов фенола. Данные приведены в таблице 4. Несмотря на указанные в таблице величины степени очистки модельных растворов, древесные бруски поглощают также большое количество воды из раствора, в результате чего концентрация фенола в растворе возрастает. Только в случае с брусками сосны наблюдалось уменьшение концентрации фенола в растворе после проведения процесса адсорбции.

Т а б л и ц а 4

Характеристика адсорбционных способностей различных древесных пород

Показатели	Лиственница	Сосна	Вяз	Клен	Береза	Тополь	Ветла	Осина
Масса бруска, г	62,26	45,43	68,96	68,47	61,14	47,24	36,92	44,28
Сорбционная емкость, мг/г	0,63	1,14	0,80	0,59	0,73	0,45	0,31	0,29
Константа сорбционного равновесия	0,48	1,24	0,69	0,41	0,60	0,30	0,22	0,18
Степень очистки, %	29,53	38,99	35,77	30,17	33,55	21,40	11,49	12,71

Из исследуемых пород древесины лучшие результаты по сорбции фенола показала сосна. В дальнейшем эксперименты по адсорбции фенола из сточных вод будут проводиться в основном с использованием этой древесной породы. Для улучшения адсорбционных свойств планируются исследования при низких температурах, воздействии магнитного и электромагнитного поля, ультразвуковых волн. Полученная в результате методика определения фенола будет совершенствоваться в зависимости от состава исследуемых растворов. В дальнейшем предполагается провести хромато-масс-спектрометрический анализ древесины с целью исследования спектра веществ, участвующих в хемосорбции фенола.

Следующим этапом научной работы является модификация древесины путем поликонденсации адсорбированного фенола с формальдегидом. Образующиеся в результате фенолформальдегидная смола упрочнит структуру дерева и позволит использовать ее в качестве конструкционного материала.

Список литературы

- 1 *Беляева О.В., Голубева Н.С.* Использование новых углеродных адсорбентов для очистки воды от фенола // Техника и технология пищевых производств. — 2012. — № 4. — С. 14–18.
- 2 Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования / Федеральный закон Российской Федерации «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения». — [ЭР]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901862249>.
- 3 *Мазаев В.Т., Королев А.А., Шлепнина Т.Г.* Коммунальная гигиена. — М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005. — С. 101–105.
- 4 *Мамлеева Н.А., Лунин В.В.* Адсорбция фенола на поверхности лиственной и хвойной древесины // Физикохимия растительных материалов: материалы VI Междунар. конф. — Архангельск: Изд. дом им. В.Н. Булатова, 2015. — С. 206–209.
- 5 Руководство по эксплуатации жидкостного хроматографа «Люмахром» 32900.00.00.00.00 РЭ. — С.: Люмэкс, 2013. — 18 с.
- 6 *Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В.* Хроматографические методы анализа: метод. пособие для спец. курса / Отв. ред. чл.-корр. РАН, проф. О.А. Шпигун. — М.: Изд. МГУ, 2007. — 109 с.
- 7 *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический анализ. — М.: Высш. шк., 1989. — С. 24–31.

А.К. Свидерский, Ш.Ш. Хамзина, А.В. Сидоренко,
О.С. Танабаев, Д.Қ. Маусымбаева, Б.Қ. Дюсеналин

Фенолдың түрлі ағаш сүректерінде адсорбциялануын салыстыру

Мақалада фенолдың түрлі ағаш сүректерінде адсорбциялануы зерттелген. Адсорбциялық қасиеттерін анықтау үшін түрлі ағаш сұрыптарының көлемі 100 см³ болатын тақтайшалары бір тәулікке концентрациясы 0,1 % болатын 200 см³ фенол ерітіндісіне зерттелді. Экспериментті өткізу үшін

балқарағай, шегірішін, үйеңкі, аққайын, қарағай, терек, боз тал және ырғай сияқты ағаш сұрыптары қолданылды. Өткізілген зерттеу нәтижесінде ағаш сүректерінің көп түрі, фенолға қарағанда, суды көбірек сіңіреді де, осының салдарынан бастапқы ерітіндіде фенолдың концентрациясы өсетіні анықталды. Зерттелген сүрек сұрыптарының ішінде ең жақсы адсорбциялық қасиетке қарағай ие болды. Авторлар ағаш сүректерінің адсорбциялық қасиеттерінің салыстырмалы сипаттамасын берген. Қолжеткізілген нәтижелері мұнай өңдеу зауыттарының ағымды суын тазартуға, сонымен қатар Павлодар аймағының экологиялық жағдайын жақсартуға бағытталды. Нақты жобаның ғылыми жаңалығы — мұнай өңдеу өнеркәсібінің ағымды суларын фенолдан ағаш сүрегіне адсорбциялау және оны поликонденсациялау арқылы тазарту.

Кілт сөздер: адсорбция, фенол, хроматография, концентрация, ағаш сүрегі, ағын сулар, микроқұрылым, қарағай, сорбциялық сыймдылық, ылғалдау.

A.K. Svidersky, Sh.Sh. Khamzina, A.V. Sidorenko,
O.S. Tanabayev, D.K. Mausymbaeva, B.K. Dyusenalin

Comparison of phenol adsorption on different wood species

The article studied the adsorption of phenol on the different types of wood. For the analysis of the adsorption properties of different wood bar types with volume of 100 cm³ were immersed for a day in the 200 cm³ solution with phenol concentration of 0.1 %. For the experiment were used tree species such as larch, elm, maple, birch, pine, poplar, willow and aspen. The experiments revealed that the majority of wood species to absorb water in greater quantities than phenol, and phenol concentration in the initial solution is increased. The best result of phenol sorption showed pine. The article presents a comparative description of the adsorption capacity of the studied species of wood. Results of research focused on the treatment of refineries wastewater, and consequently to improve the environmental situation in the Pavlodar region. Scientific novelty of this project is to develop a method of adsorption of phenol from petrochemical industry wastewater on wood with its subsequent polycondensation.

Keywords: adsorption, phenol, chromatography, concentration, wood, waste water, microstructure, pine, sorption capacity, soaking.

References

- 1 Belyaeva O.V., Golubeva N.S. *Engineering and technology of food production*, 2012, 4, p. 14–18.
- 2 Hygienic standards HS 2.1.5.1315–03. «Maximum allowable concentrations of chemicals in water bodies drinking and cultural and community water use», Federal Law of Russian Federation «On sanitary and epidemiological welfare of population», <http://docs.cntd.ru/document/901862249>.
- 3 Mazaev V.T., Korolev A.A., Shlepnina T.G. *Communal Hygiene*, Moscow: GEOTAR-Media, 2005, p. 101–105.
- 4 Mamleeva N.A., Lunin V.V. *Physical chemistry of plant material*: Proc. of the VI International Conf., Arkhangelsk: V.N. Bulatov print house, 2015, p. 206–209.
- 5 Operating manual of liquid chromatograph «Lumachrom» 32900.00.00.00.00 OM, S.: Lumex, 2013, 18 p.
- 6 Shapovalova E.N., Pirogov A.V. *Chromatographic methods of analysis*: Toolkit for special course, Ed. by corr. of Rus. Acad. of Sci., Prof. O.A. Shpigun, Moscow: Moscow State University Publ., 2007, 109 p.
- 7 Vasiliev V.P. *Analytical chemistry. Gravimetric and titrimetric analysis*, Moscow: Vysshaya shkola, 1989, p. 24–31.

А.К. Свидерский¹, Ш.Ш. Хамзина², А.В. Сидоренко²,
О.С. Танабаев², Д.К. Маусымбаева², Б.К. Дюсеналин²

¹Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, Казахстан;

²Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан
(E-mail: katsostud@rambler.ru)

Разработка метода определения низких концентраций фенола в сточных водах жидкостной хроматографией

Экспериментально разработана методика определения фенола на хроматографе «Люмахром». В качестве детектора использован спектрофотометрический детектор СФД 3220. В результате разработки метода были определены оптимальные условия проведения хроматографического анализа: длина волны спектрофотометрического детектора — 248 нм, скорость подачи подвижной фазы — 100 мм³/мин, состав подвижной фазы — вода, ацетонитрил и фосфорная кислота в соотношении 79,9:20:0,1. Среднее время проведения анализа — 30 мин. Данная методика подходит для определения концентрации фенола вплоть до 0,01 мг/см³ при температуре 20 °С в присутствии экстрагированных из древесины веществ. Анализ полученных данных проведен с помощью программного обеспечения «МультиХром». Полученная методика была использована для определения концентрации фенола после адсорбции на брусках лиственных и хвойных древесных пород, таких как лиственница, вяз, клен, береза, сосна, тополь, ветла и осина.

Ключевые слова: фенол, подвижная фаза, сточные воды, хроматографический метод анализа, ацетонитрил, древесина, спектрофотометрический детектор, длина волны, разделение пиков, экстрагированные вещества.

Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий от фенола является актуальной проблемой Павлодарского региона в связи с нахождением на территории области Павлодарского нефтехимического завода. Для последующих исследований в области очистки сточных вод требовалось провести точные анализы проб фенола.

Исследования по определению концентрации фенола проводились на жидкостном хроматографе «Люмахром». Подвижная фаза подавалась шприцевым насосом Н 1730 через предколонку KromasilC18 10×2,1 и колонку KromasilC18 120×2,1. В качестве детектора был использован спектрофотометрический детектор СФД 3220. Для обработки результатов анализов применялось программное обеспечение «МультиХром» [1].

На хроматографе «Люмахром» была экспериментально разработана методика определения фенола. Проведение ряда экспериментов показало, что наиболее оптимальной длиной волны спектрофотометрического детектора СФД 3220 является 248 нм.

В качестве подвижной фазы (ПФ) была выбрана смесь воды (В), ацетонитрила (А) и фосфорной кислоты (ФК) в объемном соотношении 29,9:70:0,1 [2]. Хроматографический анализ раствора фенола при составе подвижной фазы В:А:ФК = 29,9:70:0,1 показан на рисунке 1.

Определение содержания фенола в растворе осложнялось присутствием примеси, которая представляет собой растворенные в воде низкомолекулярные фрагменты древесины, продукты частичного гидролиза и экстрактивные вещества. При определении концентрации фенола один из пиков данных веществ накладывался на фенольный пик. Для улучшения разделения пиков скорость подачи подвижной фазы была последовательно снижена со 100 мм³/мин до 20 мм³/мин. Проводилось три анализа на данном хроматографе с каждым изменением скорости подачи подвижной фазы. На рисунке 2 приведен хроматографический анализ раствора фенола при составе подвижной фазы В:А:ФК = 29,9:70:0,1.

По хроматограмме видно, что на пик фенола (рис. 1, пик 11 и рис. 2, пик 13) накладывается пик экстрагированного вещества. Так как понижение скорости подачи подвижной фазы не способствовало разделению пиков, для решения данной проблемы необходимо было изменить состав подвижной фазы. При применении подвижной фазы В:А:ФК = 69,9:30:0,1 наблюдалась заметная дифференциация пиков, но полного разделения пиков не произошло (рис. 3).

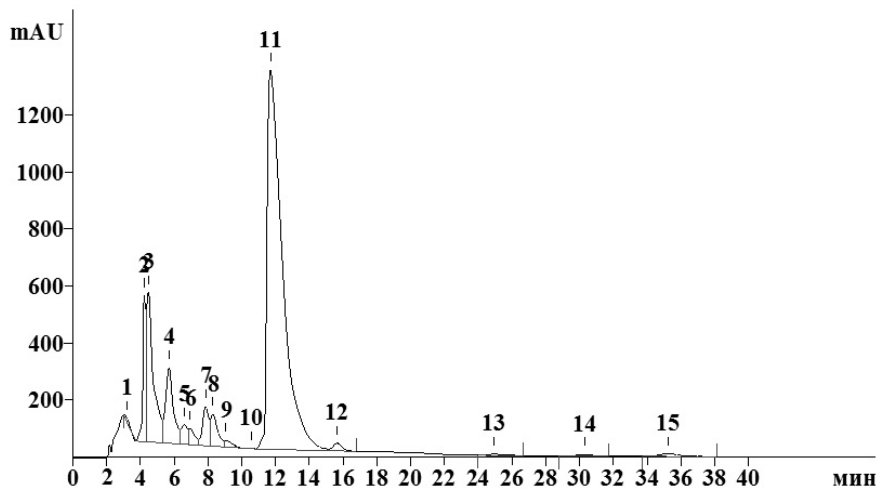


Рисунок 1. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при скорости подачи 100 мм³/мин (ПФ В:А:ФК = 29,9:70:0,1)

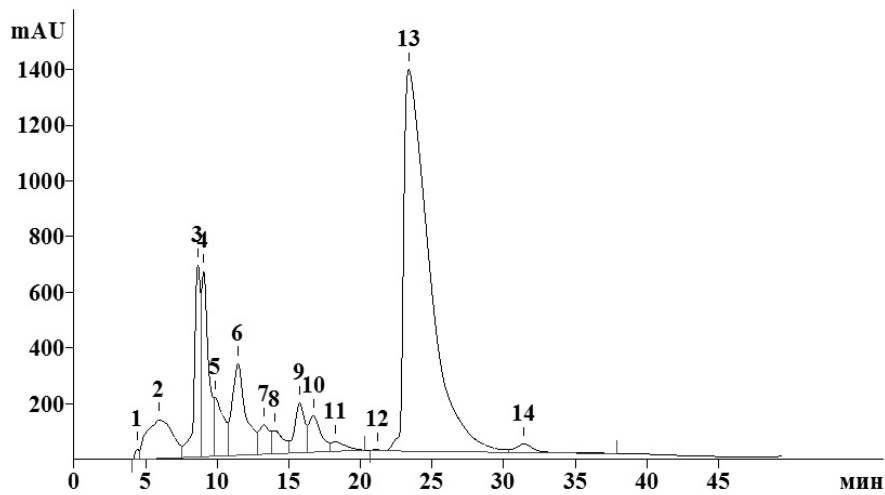


Рисунок 2. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при скорости подачи 50 мм³/мин (ПФ В:А:ФК = 29,9:70:0,1)

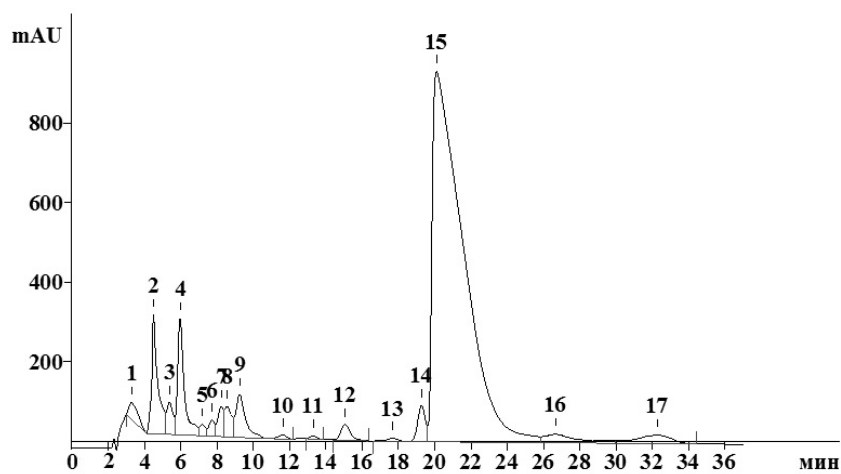


Рисунок 3. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 69,9:30:0,1 и скорости подачи 100 мм³/мин

На рисунке 4 показан хроматографический анализ раствора фенола при скорости подачи $50 \text{ мм}^3/\text{мин}$.

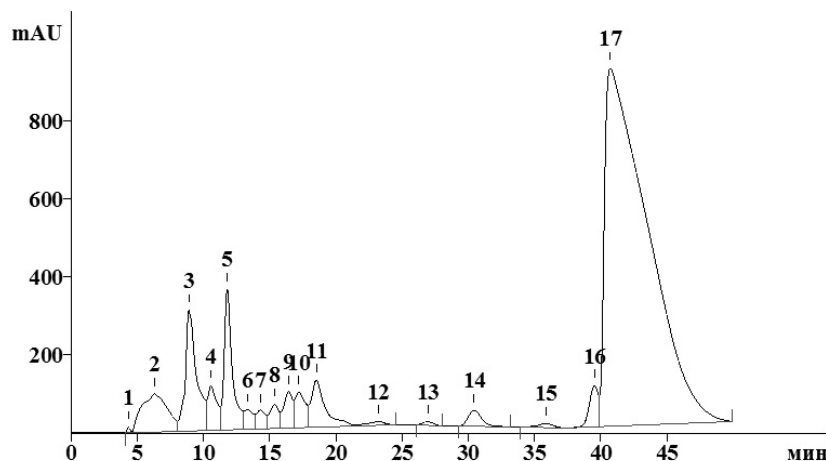


Рисунок 4. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 69,9:30:0,1 и скорости подачи $50 \text{ мм}^3/\text{мин}$

Оптимальное разделение пиков произошло при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 79,9:20:0,1. Данный состав подвижной фазы позволил вернуться к первоначальной скорости подачи $100 \text{ мм}^3/\text{мин}$. Такая методика проверялась для анализа растворов фенола после процесса адсорбции на древесине. Был проведен хроматографический анализ девяти подобных растворов фенола по три пробы (рис. 5). Во всех случаях наблюдалось полное отделение фенольного пика на хроматограмме.

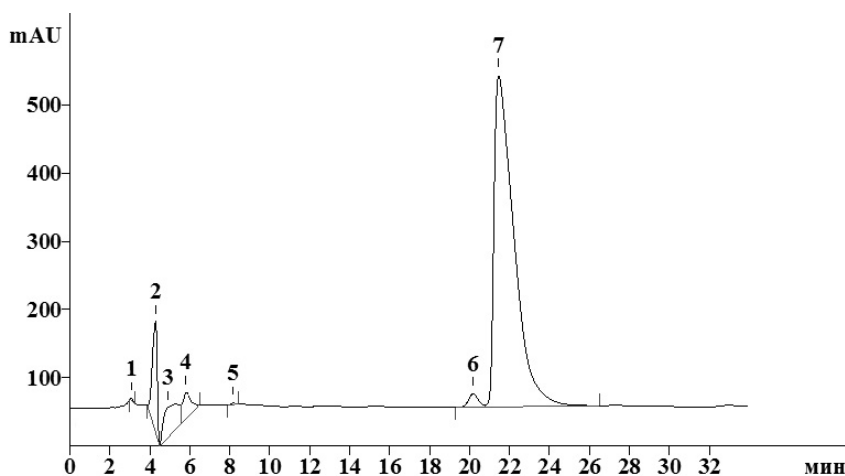


Рисунок 5. Хроматографический анализ раствора фенола после замачивания в нем бруска лиственницы при применении подвижной фазы состава В:А:ФК = 79,9:20:0,1 и скорости подачи $100 \text{ мм}^3/\text{мин}$

В результате разработки метода были определены оптимальные условия проведения хроматографического анализа: длина волны спектрофотометрического детектора — 248 нм, скорость подачи подвижной фазы — $100 \text{ мм}^3/\text{мин}$, состав подвижной фазы — вода, ацетонитрил и фосфорная кислота в соотношении 79,9:20:0,1. Среднее время проведения анализа — 30 мин. Данная методика подходит для определения концентрации фенола вплоть до $0,01 \text{ мг}/\text{см}^3$ при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии экстрагированных из древесины веществ. Настоящая методика используется для определения концентрации фенола после адсорбции на древесных брусках.

Список литературы

- 1 Руководство по эксплуатации жидкостного хроматографа «Люмахром» 32900.00.00.00.00 РЭ. — СПб.: Люмэкс, 2013. — 76 с.
- 2 Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. — М.: Изд-во МГУ, 2007. — 204 с.

А.К. Сви́дерский, Ш.Ш. Хамзина, А.В. Сидоренко,
О.С. Танабаев, Д.К. Маусымбаева, Б.К. Дюсеналин

Ағымды сулардағы фенолдың төмен концентрацияларын сұйықтықтық хроматографиямен анықтау әдісін қалыптастыру

Эксперименталдық түрде фенолды «Люмахром» хроматографында анықтау әдісі қалыптастырылды. Детектор ретінде СФД 3220 спектрофотометрлік детектор қолданылды. Әдісті қалыптастыру нәтижесінде хроматографиялық талдауды өткізудің оңтайлы шарттары анықталды: спектрофотометрлік детектордың толқын ұзындығы — 248 нм, қозғалмалы фазаны беру жылдамдығы — 100 мм³/мин, қозғалмалы фазаның құрамы — сәйкесінше 79,9:20:0,1 қатынасындағы су, ацетонитрил және фосфор қышқылы. Талдау өткізудің орташа уақыты — 30 мин. Аталмыш әдіс фенолдың концентрациясы до 0,01 мг/см³ болғанға дейін температура 20 °С жағдайында ағаш сүрегінен экстракцияланған заттарды анықтауға жарайды. Алынған нәтижелерді талдау «МультиХром» бағдарламалық жабдығының көмегімен өткізілді. Әдістеме балқарағай, шегіршін, үйенкі, аққайын, қарағай, терек, боз тал және ырғай сияқты жапырақты және қылқан жапырақты ағаш сұрыптарынан жасалған тақтайшаларға ағымды судан адсорбцияланған фенолдың концентрациясын анықтауға пайданылды.

Кілт сөздер: фенол, қозғалмалы фаза, ағымды сулар, талдаудың хроматографиялық әдісі, ацетонитрил, ағаш сүрегі, спектрофотометрлік детектор, толқын ұзындығы, шыңдардың бөлінуі, заттардың экстракциялануы.

A.K. Svidersky, Sh.Sh. Khamzina, A.V. Sidorenko,
O.S. Tanabayev, D.K. Mausymbaeva, B.K. Dyusenalin

Development of method for determining low concentrations of phenol in wastewater by liquid chromatography

Experimentally developed the method of determining phenol on «Lumachrom» chromatograph. As a detector was used spectrophotometric detector SFD 3220. As a result of method development were determined the optimal conditions for the chromatographic analysis: spectrophotometric detector wavelength — 248 nm, mobile phase flow rate — 100 mm³/min, mobile phase — water, acetonitrile and phosphoric acid in a ratio of 79.9: 20: 0.1. The average time of analysis — 30 min. This method is suitable for determining the phenol concentration up to 0.01 mg/cm³ at 20 °C in the presence of substances extracted from the wood. Data analysis was performed using the software «MultiChrom». The resulting technique is used for determining the phenol concentration after adsorption onto the bars of deciduous and coniferous tree species such as larch, elm, maple, birch, pine, poplar, willow and aspen.

Keywords: phenol, mobile phase, waste water, chromatographic analysis method, acetonitrile, wood, spectrophotometric detector, wavelength, separation of the peaks, extracted substance.

References

- 1 «Lumachrom» liquid chromatograph operating manual 32900.00.00.00.00 OM, Saint Petersburg: Lumex, 2013, 76 p.
- 2 Shapovalova E.N., Pirogov A.V. *Chromatographic methods of analysis*, Moscow: MSU Publ., 2007, 204 p.

ӘОЖ 662, 642:678, 742

М.И. Байкенов, З.С. Халикова, Е.В. Кочегина,
З.Б. Әбсәт, А.Б. Каримова, Н.Ж. Рахимжанова

*Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан
(E-mail: kochegina79@mail.ru)*

Этанол ортасындағы антраценнің каталитикалық гидрогенизациясы

Катализатор қатысында этанол ортасында антраценнің гидрогенизациясын жүргізу нәтижелері келтірілді. Катализатор негізінде никель және темір көмірлі микросфераларына қондырылған темір және мыс наноөлшемді ұнтақтары қолданылды. Салыстырмалы катализатор негізінде жоғары дисперсті темір тотығы — гетит β -FeOOH алынды. Тәжірибелер жоғары қысымды реакторда жүргізілді. Шикізаттың конверсия дәрежесі қалдықты антрацен бойынша бағаланды. Темірдің наноұнтағының 1,5 бөлшегін енгізу барысында аз мөлшерде каталитикалық әсер байқалды.

Кілт сөздер: антрацен, көмірлі микросфералар, гидрогенизациялау, каталитикалық әсер, темір наноұнтағы, салыстырмалы катализатор.

Кіріспе

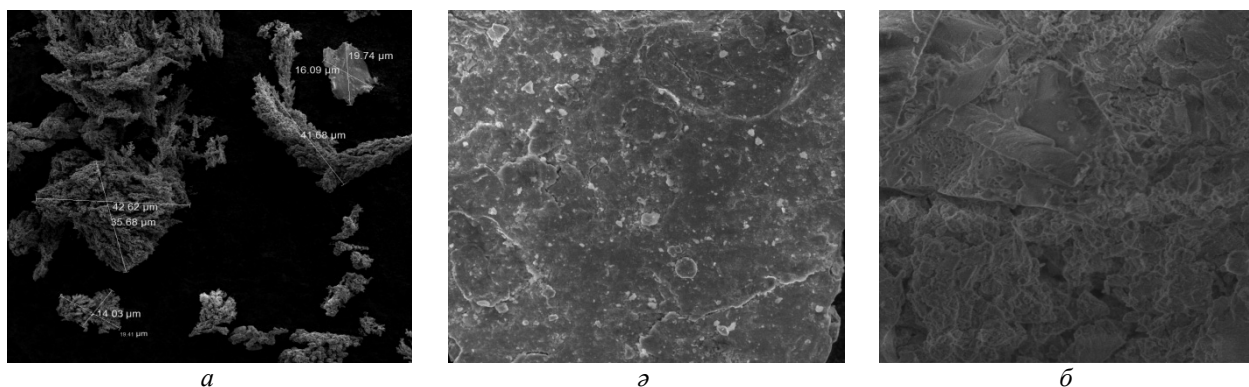
Әлемдік мұнай өңдеу және көмірхимия өндірісіндегі басты тенденциясы ол жоғары сапалы мақсатты өнімдердің өндірісі үшін көмірсутекті шикізатты (көмір, шымтезек, шайырлар, ауыр мұнайлар, ауыр мұнай қалдықтары және т.б.) максималды пайдалану үшін жаңа технологияларды енгізу болып табылады. Заманауи зерттеулер төмен молекулалы салмақты ароматты қосылыстардың максималды шығымын алуға мүмкіндік беретін, қасиеттерінің тиімді үйлесімділігімен сипатталатын көпфункционалы катализаторларды іздеуге бағытталған.

Сутегі доноры қатысында ауыр көмірсутек шикізатының гидрогенизациялау механизмін, катализатор таңдамалылығы мен белсенділігін зерттеу мақсатында модельді қосылыс — антрацен алынды, ол көмірдің органикалық массасын аздап сипаттауға мүмкіндік береді. Осыған байланысты көмірді сұйылту үрдісі мен алынған сұйық өнімдерді гидротазалаудың ғылыми негізі — полициклді ароматты қосылыстардың гидрогенизациясын зерттеу және осы жұмыста этанол ортасында антраценнің гидрогенизациясына катализатордың таңдамалылығына зерттеу жүргізілді.

Тәжірибелік бөлім

Антраценнің гидрогенизация үрдісінде келесідей каталитикалық жүйелер зерттелді: Cu және Fe наноұнтақты өлшемдері; Ni, Fe сфералық катализаторлары және салыстырма үшін β -FeOOH катализаторы. [1] әдебиетте көрсетілген наноөлшемді катализаторлар келесі әдістеме бойынша алынды және шикізатқа 1–2 % мөлшерде енгізілді. Белсенді компонент күлдің таралған бөлігінен алынған көмірлі микросфераларға енгізілді. Микросфералар 10 %-ды тұз ерітіндісімен өңделіп, кептіріліп, 600 °C (60 мин) температурада күйдірілді. Этанол ортасындағы антраценнің гидрогенизациясы катализаторсыз және сутексіз ортада жүргізілді. Салыстырма үшін катализатор ретінде темірдің жоғары дисперсті гидрототығы — гетит (β -FeOOH) алынды. Шикізаттың конверсия дәрежесі қалдықты антрацен бойынша бағаланды. Еріткіш ретінде этанол алынды.

Модельді үлгінің гидрогенизациясы бойынша тәжірибе 0,05 л көлемді жоғары қысымды реакторда жүргізілді. Алғашқы компоненттері (антрацен — 2 г және этанол — 5 г) алдын ала араластырылып, содан кейін барып реакторға енгізілді. Автоклав жабылып, сутегімен үрленіп, 2,0 МПа артық қысымға дейін сутегімен үрленді. Қоспа қажетті температураға дейін қыздырылды (320 °С). Қыздырылу жыдамдығы — 10 °С/мин. Изотермиялық қыздырылу ұзақтығы — 240 мин, содан кейін автоклав бөлме температурасына дейін суытылып, гидрогенизацияның сұйық өнімдері зерттелді.



a — Cu; *ә* — Fe; *б* — β -FeOOH

1-сурет. Катализатор бетінің микросуреттері

Антраценнің гидрленуінің өнімдер құрамы хромато-масс-спектрометрия (ХМС) әдісімен «Аджилент» фирмасының HP 5890/3972 MSD қондырғысында DB-5MS, 30 м×0,25 мм×0,5 мкм капиллярлы бағанында зерттеліп және «Кристаллюкс 4000М» хроматографында ПИД детекторымен, ZB-5 30 м×0,32 мм×0,5 мкм капиллярлы бағанында ГСХ әдісімен 60–300 °С аралығындағы температура бағдарламамен 15 °С/мин жылдамдықпен жүргізілді. Катализаторлар Miра 3LM қондырғысындағы электронды микроскоппен зерттелді. 1-суретте катализатор бетінің микрофото-лары көрсетілген.

Нәтижелерді талдау

Антраценнің гидрогенизациясы гидрлеу (гидроантрацендер) және гидрогенолиз (нафталиндер) өнімдерін түзу арқылы сатылы жүретіндігі белгілі [2]. Алдымен антраценнің ди-, тетра- және октагидроантрацендерге дейін гидрленуі жүреді. Гидроантраценнің циклогександы сақиналары бес мүшелі сақиналарда дейін изомерленіп, әрі қарай нафталиндерге дейін крекингтеледі. Нафталиндер өз тараптарынан гидрленіп, изомерленеді де, әрі қарай сақиналардың біреуі алкилбензолға дейін крекингтеледі. Тәжірибе барысында алынған гидрогенизат негізінен гидрлеу және гидрогенолиз өнімдерінен тұратын алкилароматты қосылыстардан тұрады (1-кесте).

1 - кесте

Түрлі катализаторлар қатысындағы антраценнің гидрогенизациясының өнімдер құрамы, %

Компонент	Кат-сыз*	H ₂ -сіз	Cu — 1,0 %	Ni _{сф} — 1,0 %	Fe _{сф} — 1,0 %	FeOOH — 1,0 %	Fe — 1,0 %	Fe — 1,5 %	Fe — 2,0 %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нафталин	1,08	0,77	0,83	0,58	1,15	1,07	0,99	1,52	1,03
Тетрагидронафталин	—	—	0,33	—	—	0,09	—	—	0,04
1-Метилнафталин	4,10	1,34	1,51	1,93	4,30	4,09	4,15	5,63	3,74
1-Этилнафталин	4,58	1,04	1,80	2,10	4,33	4,68	4,71	6,82	4,38
2,3-Диметилнафталин	0,44	0,17	0,08	0,26	0,49	0,45	0,49	0,36	0,44
2-Этилнафталин	0,42	—	0,19	0,19	0,42	0,48	0,41	0,40	0,40
1-Метил-2-фенил-метилбензол	5,07	1,33	2,08	2,85	4,55	4,87	4,94	9,61	5,30
2-Бутилнафталин	1,39	0,24	1,70	0,99	1,13	1,83	1,31	2,69	1,59
2-Метил-1,1-дифенил	5,39	1,47	3,05	2,61	5,26	4,80	5,43	5,54	5,01
2-Этилдифенил	14,10	2,07	6,96	8,71	12,6	13,67	11,85	13,14	14,34

1 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Дигидроантрацен	14,16	10,20	8,29	13,22	13,9	14,45	11,69	19,07	15,76
Октагидроантрацен	0,12	—	0,13	0,11	0,62	0,02	0,10	—	0,03
Тетрагидроантрацен	15,11	2,76	12,8	13,1	12,82	17,16	14,40	24,71	17,34
Фенантрен	1,22	0,34	0,68	0,64	1,21	0,22	1,06	0,29	1,29
Антрацен	22,67	71,78	49,65	39,91	25,6	18,42	24,88	7,96	18,00
Анықталынбаған өнімдер	10,142	6,53	9,92	12,87	11,5	13,7	13,60	2,27	11,32

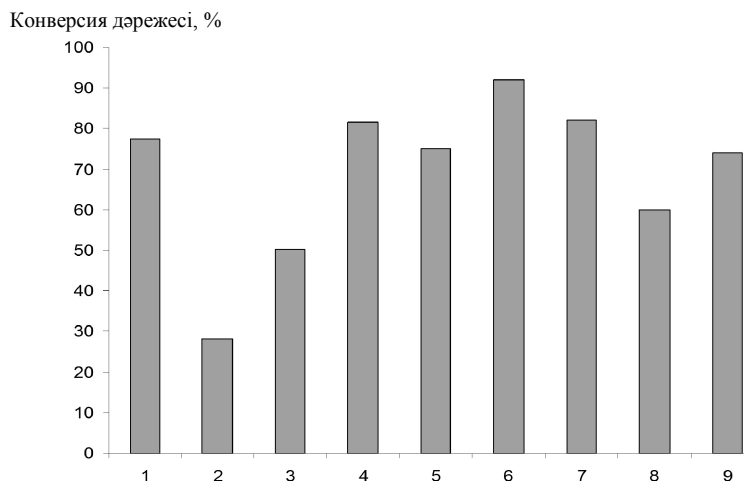
*Ескерту. Сутегінің бастапқы қысымы 2 МПа.

Гидрлену жеңілдігі бензол < толуол < антрацен қатарында жоғарлайды. Полиарендердің бензолмен салыстырғандағы сутегенің жоғары қысымындағы гидрлену жылдамдығының жоғары болуы қысым жоғарлаған сайын сутегімен орын басылған катализатор бетінің үлесі жоғарлайды да, сутегі барлық қысқартылған байланыстар үшін қолжетімді болып қалады.

Түрлі катализатор қатысында алынған гидрогенизаттың компонентті құрамы өте ұқсас. Алайда аз мөлшердегі мыс катализаторларында (0,325 %) және темір катализаторларында (β -FeOОН және Fe — 2,0 %) тетрагидронафталин пайда болады (1-кесте).

Әдебиеттерден белгілі болғандай [3, 4], төмен молекулалы спирттер гидрогенизациялау үрдісінде Н-донорлық қабілеттілікке ие болады. Алифатты спирттердің тұрақтандырғыш қасиеті рекомбинацияға кедергі келтіретін белсенді радикалды орталықтармен әрекеттесу қабілетіне негізделген. Тұрақтандыру сутегі атомымен қатар гидрлену салдарынан жүреді. Спирттер сәйкес альдегид және кетонға дейін, [3, 4] жұмыстарда дәлелдегендей, тотығады. Спирттерді пайдалану катализатор және молекулалы сутегі қатысынсыз сұйық өнімдерді алуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты антраценнің гидрогенизациясы осы жағдайларда жүргізілді.

Сутегі қатысынсыз антраценнің гидрленуі өте әлсіз жүреді: гидроантрацен және нафталиннің (антраценнің терең гидрокрекингісінің өнімдері) шығымы өте аз, антраценнің гидрленуінің өнімі — гидроантраценнің (сутегінің ішкі қорының болуынан деп жобаланады) түзілуі байқалады (1-кесте). Төмен қысымды жағдайларда полиароматты қосылыстардың гидрленуі қиындалады, ол антраценнің жоғары шығымы (71,78 %) мен гидроантраценнің аз шығымымен дәлелденеді. Шикізаттың конверсия дәрежесі аталған жағдайларда өте аз (2-сур.).



1 — катализаторсыз; 2 — сутексіз; 3 — Cu — 1,0 %; 4 — β -FeOОН — 1,0 %; 5 — Fe — 1,0 %; 6 — Fe — 1,5 %; 7 — Fe — 2,0 %; 8 — Ni_{сф} — 1,0 %; 9 — Fe_{сф} — 1,0 %

2-сурет. Антраценнің конверсия дәрежесіне катализатордың әсері

Хромато-масс-спектрометрия әдісі арқылы газды фазаның құрамы анықталды, оның ішінде басым көпшілігі CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ болып келеді. Жеңіл көмірсутекті компоненттер крекинг барысында түзіледі. Газды фазадағы CO₂ бар болуы спирттердің деструкциясы барысында түзілетін CO және H₂O әсерлесуінен пайда болады деп жобаланды.

Антраценнің гидрогенизациясына темір негізіндегі катализаторлардың үлесін атап кету қажет (1,0 %). Катализдік әсері аз пайыздермен өлшенеді (2-сур.), ол гидрогенизация үрдісін төмен молекулалы спирттер қатысында және катализатор қатысынсыз жүргізуге мүмкіндік береді, яғни этил спирті қос байланыстарды гидрлейді. Барлық зерттелген катализаторлар үшін бірдей мөлшерде фенантреннің түзілуі байқалады (1-кесте), ол изомеризация салдарынан пайда болады, ал алынған нәтижелер аталған катализаторлардың бірдей изомерлену қабілетіне байланысты деп айтуға болады.

Шикізаттың жоғары конверсия дәрежесі β -FeOОН — 1,0 % катализаторын қолдану барысында байқалады, яғни ол кездегі гидрлену өнімі (31,91 %) мен гидрогенолиздің (34,87 %) жоғары шығымы алынады, бұл басқа катализаторлардың 1,0 % шамасында немесе катализатор қатысынсыз алынған нәтижелерден жоғары болып келеді (2-кесте). Ең нашар нәтижелер спирттердің дегидрленуі барысында белсенділік көрсететін Cu — 1,0 % катализаторы қатысында байқалады: конверсияның төмен дәрежесі, гидрлеу (21,55 %) және гидрогенолиз (17,37 %) барысындағы өнімінің төмен шығымы байқалады.

Гидрлену (26,19 және 31,91 % сәйкесінше) және гидрогенолиз (33,29 және 34,87 % сәйкесінше) барысында алынған бірдей мөлшердегі өнімдер Fe — 1,0 % және β -FeOОН — 1,0 % катализаторлары үшін алынды. β -FeOОН — 1,0 % және Fe — 2,0 % катализаторлар жақын каталитикалық белсенділік көрсететін бірдей шикізаттың конверсия дәрежесімен сипатталады (2-сур.). Катализдің бірдей нәтижелерін көмірдің микросферасына жағылған (Fe — 1,0 %) және Fe_{сф.} — 1,0 % наноұнтақты темір береді.

2 - к е с т е

Гидрогенизаттың топтық құрамына катализатордың әсері

Катализатор	Компоненттер, %				Гидрлеу өнімдері, %	Гидрогенол өнімдері, %	Анықталынбаған өнімдер, %
	Нафталиндер	Гидро-антрацендер	Антрацен	Дифенилдар			
Кат-сыз	12,02	29,69	22,67	19,49	29,69	36,62	10,42
H ₂ -сіз	3,55	12,94	71,78	3,54	12,94	8,42	6,25
Fe — 1,0 %	12,05	26,19	24,88	17,28	26,19	33,29	13,60
Cu — 1,0 %	6,15	21,22	49,65	10,0	21,55	17,37	9,92
β -FeOОН	12,59	31,63	18,42	18,47	31,91	34,87	13,70
Fe — 1,5 %	17,4	43,78	7,96	18,68	43,77	44,18	2,27
Fe — 2,0 %	11,61	33,13	18,0	19,35	33,17	35,20	11,32
Ni _{сф.} — 1,0 %	6,05	26,38	39,91	11,32	26,38	19,63	12,87
Fe _{сф.} — 1,0 %	11,82	27,34	25,67	17,9	26,79	33,13	11,50

Ni_{сф.} — 1,0 % катализаторы өзінің белсенділігі бойынша мыстың наноұнтағына (1,0 %) жақын (2-сур.). Шикізаттың жоғары конверсия дәрежесі Fe — 1,5 % (92 %) катализаторын енгізу барысында байқалады, яғни гидрлену (43,77 %) және гидрогенолиз (44,18 %) өнімдерінің шығымы жоғары болғанда орындалады. Мыс катализаторының қатысында (1,0 %), керісінше, антраценнің конверсия дәрежесі төмендейді.

Антраценнің гидрлену барысындағы катализаторлардың белсенділігі келесі қатар бойынша жоғарлайды: Cu — 1,0 % < Ni_{сф.} — 1,0 % < Fe_{сф.} — 1,0 % < Fe — 1,0 % < β -FeOОН < Fe — 2,0 % < Fe — 1,5 %.

Қорытынды

Каталитикалық әсер енгізілетін катализатор мөлшеріне байланысты. Темір негізіндегі катализаторды (1,0 %) енгізу барысында едәуір тиімділік байқалады. Шикізаттың жоғары конверсия дәрежесі 1,5 % мөлшерде наноөлшемді темір катализаторын енгізу барысында байқалады. β -FeOОН және Fe — 1,0 % катализаторлары аталған үрдісте бірдей каталитикалық белсенділік көрсетеді. Сұйық өнімдердің сапалық құрамы аз мөлшерде өзгертіндігі анықталды.

Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде этанолдың Н-донорлық функциясы көрсетілді. Гидрленудің газтәрізді өнімдері спирттің деструкциясы барысында алынатын СО және H₂O әсерлесуі кезінде түзілетін көміртегі диоксидінен тұрады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Ибишев С.К., Каргина Н.А., Югай Н.В. т.б. // Научное и творческое наследие академика Е.А. Букетова: Халықарал. конф. материалдары. — Қарағанды: ҚарМУ баспасы, 2005. — 208-б.
- 2 Калечиц И.В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. — М.: Химия, 1973. — 336 с.
- 3 Тегай Ф., Алиулина В.В., Пловский Е.Я. т.б. // ХТТ. — 1983. — № 5. — С. 92.
- 4 Губин С.П., Меньшов В.И., Кирилец В.М. т.б. // КСРО ФА Хабаровшысы. Хим. сер. — 1983. — № 12. — 2835-б.

М.И. Байкенов, З.С. Халикова, Е.В. Кочегина,
З.Б. Абсат, А.Б. Каримова, Н.Ж. Рахимжанова

Каталитическая гидрогенизация антрацена в среде этанола

В статье приведены результаты гидрогенизации антрацена в среде этанола. В качестве катализатора были использованы нанокатализаторы — железо и никель, которые были введены в микросферу угля. В качестве сравнительного катализатора применен высокодисперсный гидроксид железа — гетит β -FeOOH. Опыты были проведены в реакторе высокого давления. Степень конверсии оценивали по остаточному антрацену. Небольшой каталитический эффект наблюдался при введении 1,5 наночастиц железа.

Ключевые слова: антрацен, железные микросферы, гидрогенизация, каталитическое воздействие, нанопорошки железа, сравнительный катализатор.

M.I. Baikenov, Z.S. Khalikova, E.V. Kochegina,
Z.B. Absat, A.B. Karimova, N.Zh. Rakhimzhanova

Catalytic hydrogenation of anthracene in ethanol medium

The article presents the results of the hydrogenation of anthracene in ethanol medium. As a catalyst nanocatalytic agents used were iron and nickel, which were introduced in microspheres of coal. The benchmark of catalyst used was highly dispersed iron hydroxide — getit β -FeOOH. Experiments were conducted in high pressure reactor. The degree of conversion was estimated by residual anthracene. A small catalytic effect is observed with the introduction of 1,5 nanoparticles of iron.

Keywords: anthracene, iron microspheres, hydrogenation, catalytic effect, iron nanopowders, benchmark catalyst.

References

- 1 Ibishev S.K., Kargina N.A., Yugay N.V. et al. *The scientific and creative heritage of academician E.A. Buketov*: Proc. of the internat. conf., Karaganda: KSU Publ., 2005, p. 208.
- 2 Kalechits I.V. *Chemistry of hydrogenation processes in the processing of fuels*, Moscow: Khimiya, 1973, 336 p.
- 3 Tegai F., Aliulina V.V., Plopsy E.Ya. et al. *Solid Fuel Chem.*, 1983, 5, p. 92.
- 4 Gubin S.P., Menchov V.I., Kirilets V.M et al. *Bull. of the Academy of Sciences of the USSR. Chem. ser.*, 1983, 12, p. 2835.

N.I. Kopylov¹, Kh.B. Omarov², Z.B. Absat², S.K. Aldabergenova²,
N.Zh. Rakhimzhanova², M.B. Abeldinova², G.A. Meirbekova²

¹*Institute of solid state and mechanochemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia*

²*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan*

(E-mail: zaure.absat.76@mail.ru)

Thermodynamic systems analysis Cr–As–H₂O based on E–pH diagrams

After studying the problem of environmental pollution, it was found that the most dangerous contaminant is arsenic. Due to the fact that the properties arsenates little studied, the analysis of published data showed that a growing need for thermochemical data from each year for new manufacturing processes involving arsenic compounds. This article first introduced the E–pH diagram of the system Cr–As–H₂O at standard conditions (25 °C and 1 atm. Total pressure), where the range of existence of arsenate chromium, considered the chemical and electrode reactions produce chromium arsenate compounds of chromium and arsenic. The outcome of the conclusion about the possibility of the use of chromium compounds to output arsenic from solution in the form of a soluble, stable chromium arsenate.

Keywords: thermodynamic systems, diagrams, copper, hydrometallurgical, arsenates, chromium arsenate.

Today copper-concentrating and metallurgical enterprises are serious polluters of the environment in particular, and the hydrosphere. Some of the most dangerous pollutants are arsenic, that exists in the form of arsenates, wherein the trivalent form of arsenic compounds are the most toxic and widespread in nature [1].

In the extraction, enrichment and metallurgical processing of copper sulphide ores, arsenic is concentrated in waste of production, especially in a copper electrolyte, used during the refining copper and wastewater [2]. Due to the small demand for arsenic it's necessary to excrete it to low-toxic and poorly soluble forms, that useful for disposal or recycling.

During the burial there is a risk of toxicants entering the groundwater and surface water. In open water, located in areas of occurrence of buried waste content of toxic arsenic compounds can reach several milligrams per liter units, and in groundwater — tens and even hundreds of milligrams.

At the present time, experimentally established the enthalpy of formation, combustion heat, Gibbs energy, entropy and other thermodynamic characteristics of many, but not all chemical compounds. The number of experimental thermochemical work from year to year increases significantly, but to an even greater extent there is growing need for thermochemical data for new technological production processes and to settle other issues [3].

The gap between the required and available type of this information constrains not only development of the synthesized compounds, but also the development of many of the theoretical sections of chemistry, especially the theory of the structure of relationships and properties of substances. This leads to an increase in the role of computational methods that are based on are based on a small number of experimental sufficiently reliable data allow us to calculate the thermodynamic characteristics for other compounds in the same class.

The aim of this study is to prove the existence of the thermodynamic insoluble precipitate chromium arsenate (CrAsO₄) and determination of the region of stability of the compound.

In accordance with the objectives of the study purpose of this system were as follows:

- calculation based on thermodynamic data, according to a known method described in [4], participating in the system of ions and molecules of redox potential using the Nernst equation;
- building on the basis of the calculated data chart E–pH Cr–As–H₂O system.

Thus, the object of study is the system Cr–As–H₂O, and the subject of study evaluation thermodynamically probable behavior of the chemical elements and their compounds, including the minerals in contact with aqueous solutions, setting the limits of capacity and pH, in which the compound element must be sustainable, identify the chemical nature of the oxidation products.

Application of thermodynamic analysis, including charts and E–pH in the research process for the hydrometallurgical production and experimental validation of the results, given the development of a new scientific direction in the field of heterogeneous systems.

In this case, the system chosen for the thermodynamic study of the possible deposition of copper electrolyte in the form of soluble arsenic, chromium oxide stable compound (III).

In the figure first presented diagram E–pH of system Cr–As–H₂O under standard conditions (25 °C and 1 atm. of total pressure) by combining the private diagram of system As–H₂O [5] with private diagram of system Cr–H₂O [6].

All the lines on the diagram E–pH of system Cr–As–H₂O strictly correspond to the numbers of chemical equations, listed in table.

Table

Calculated equations diagrams reactions E–pH of system Cr–As–H₂O

No.	Chemical reaction	Electrode reaction
1	$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(l)} + 4e$	$E = 1.23 - 0,059\text{pH}$; $P_{\text{O}_2} = 1\text{atm}$.
2	$\text{H}_{2(g)} = 2\text{H}^+_{(l)} + 2e$	$E = -0.059/2\lg P_{\text{H}_2} - 0.059\text{pH}$; $P_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$.
3	$\text{Cr}_{(s)} = \text{Cr}^{2+}_{(l)} + 2e$	$E = -0.913 + 0,0295\lg[\text{Cr}^{2+}]$
4	$\text{Cr}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = -0.654 - 0,059\text{pH}$
5	$\text{Cr}^{2+}_{(l)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+_{(l)} + e$	$E = -0.136 - 0,059\lg[\text{Cr}^{2+}] - 0,177\text{pH}$
6	$\text{Cr}^{2+}_{(l)} - e = \text{Cr}^{3+}_{(l)}$	$E = 0.4 + 0,059\lg[\text{Cr}^{3+}] - 0,059\lg[\text{Cr}^{2+}]$
7	$\text{Cr}^{3+}_{(l)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{H}^+_{(l)}$	$\lg K = \lg[\text{Cr}^{3+}] - 3\text{pH}$; $\text{pH} = 1.2$
8	$\text{HCrO}_4^-_{(l)} + \text{H}^+_{(l)} = \text{CrO}_4^{2-}_{(l)}$	$\lg K = \lg[\text{CrO}_4^{2-}] - \lg[\text{HCrO}_4^-]$
9	$\text{H}_2\text{CrO}_{4(s)} = \text{HCrO}_4^-_{(l)} + \text{H}^+_{(l)}$	$\lg K = \lg[\text{HCrO}_4^-] - \lg[\text{H}_2\text{CrO}_4]$; $\text{pH} = 0.75$
10	$\text{AsH}_{3(g)} = \text{As}_{(s)} + 3\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = -0.24 - 0,059\text{pH}$
11	$\text{H}_3\text{AsO}_{4(l)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(l)} + \text{H}^+_{(l)}$	$\lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] / \lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 2.2 - \text{pH}$; $\text{pH} = 2.2$
12	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(l)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(l)} + \text{H}^+_{(l)}$	$\lg[\text{HAsO}_4^{2-}] / \lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 7.0 - \text{pH}$; $\text{pH} = 7.0$
13	$\text{HAsO}_4^{2-}_{(l)} = \text{AsO}_4^{3-}_{(l)} + \text{H}^+_{(l)}$	$\lg[\text{AsO}_4^{3-}] / \lg[\text{HAsO}_4^{2-}] = 11.54 - \text{pH}$; $\text{pH} = 11.54$
14	$\text{CrAsO}_{4(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{AsO}_4^{3-}_{(l)} + \text{CrO}_4^{2-}_{(l)} + 8\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = 2.32 - 0.097\lg[\text{CrO}_4^{2-}] - 0.097\lg[\text{AsO}_4^{3-}] - 0.157\text{pH}$
15	$\text{CrAsO}_{4(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(l)} + \text{CrO}_4^{2-}_{(l)} + 7\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = 2.09 - 0.097\lg[\text{CrO}_4^{2-}] - 0.097\lg[\text{HAsO}_4^{2-}] - 0.138\text{pH}$
16	$\text{CrAsO}_{4(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(l)} + \text{CrO}_4^{2-}_{(l)} + 6\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = 1.96 - 0.097\lg[\text{CrO}_4^{2-}] - 0.097\lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 0.118\text{pH}$
17	$\text{CrAsO}_{4(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(l)} + \text{HCrO}_4^- + 5\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = 1.83 - 0.097\lg[\text{HCrO}_4^-] - 0.097\lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 0.098\text{pH}$
18	$\text{CrAsO}_{4(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{AsO}_{4(l)} + \text{HCrO}_4^- + 4\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = 1.79 - 0.097\lg[\text{HCrO}_4^-] - 0.097\lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] - 0.079\text{pH}$
19	$\text{CrAsO}_{4(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{AsO}_{4(l)} + \text{H}_2\text{CrO}_{4(l)} + 3\text{H}^+_{(l)} + 3e$	$E = 1.86 - 0.097\lg[\text{H}_2\text{CrO}_4] - 0.097\lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] - 0.059\text{pH}$
20	$\text{As}_{(s)} + \text{Cr}(\text{OH})_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CrAsO}_{4(s)} + 2\text{H}^+_{(l)} + 2e$	$E = -0.06 - 0.059\text{pH}$
21	$\text{As}_{(s)} + \text{Cr}^{3+}_{(l)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CrAsO}_{4(s)} + 8\text{H}^+_{(l)} + 5e$	$E = 0.12 + 0.0118\lg[\text{Cr}^{3+}] - 0,094\text{pH}$

Diagram analysis of E–pH system Cr–As–H₂O can draw the following conclusions. Arsenic in the oxidation area is advantageously in the form of arsenic acid and its derivatives, which are also quite stable compared to arsenous acid and in the area of water sustainability, but in reducing area it's occupies by solid arsenic and arsenic.

From the chromium compounds in the field of oxygen stability coexist H₂CrO₄ (line 9), HCrO₄[–] (line 8), CrO₄^{2–} (line 13), that is most stable valence of chromium compounds (VI). In the water area chromium is predominantly as hydroxide (Cr(OH)₃), which can also exist in the reducing region, while metallic chromium (line 4) and ion Cr³⁺ (line 6), is stable only in the reducing region.

How can be seen from the chart at standard conditions, as chromium arsenate is stable mostly in water and oxidizing environment (In the ranges of potential from –0.7 to 1.8). In an environment of stability oxygen chromium arsenate is decomposed into arsenic acid and its derivatives (H₃AsO₄ (line 18), H₂AsO₄[–] (line 17), HAsO₄^{2–} (line 15), AsO₄^{3–} (line 14)) and chromic acid and its derivatives (H₂CrO₄ (line 19), HCrO₄[–] (lines 18, 17), CrO₄^{2–} (lines 16, 15, 14)). Nevertheless, it should be noted that a test compound may also be marginally stable in a reducing environment. In hydrogen the chromium arsenate mainly decomposes into elemental arsenic and chromium oxide (III) (line 20) and in the acidic into an ion Cr³⁺ (line 21). pH medium does not affect the stability of the chromium arsenate, which occupies a large pH range (0 to 14).

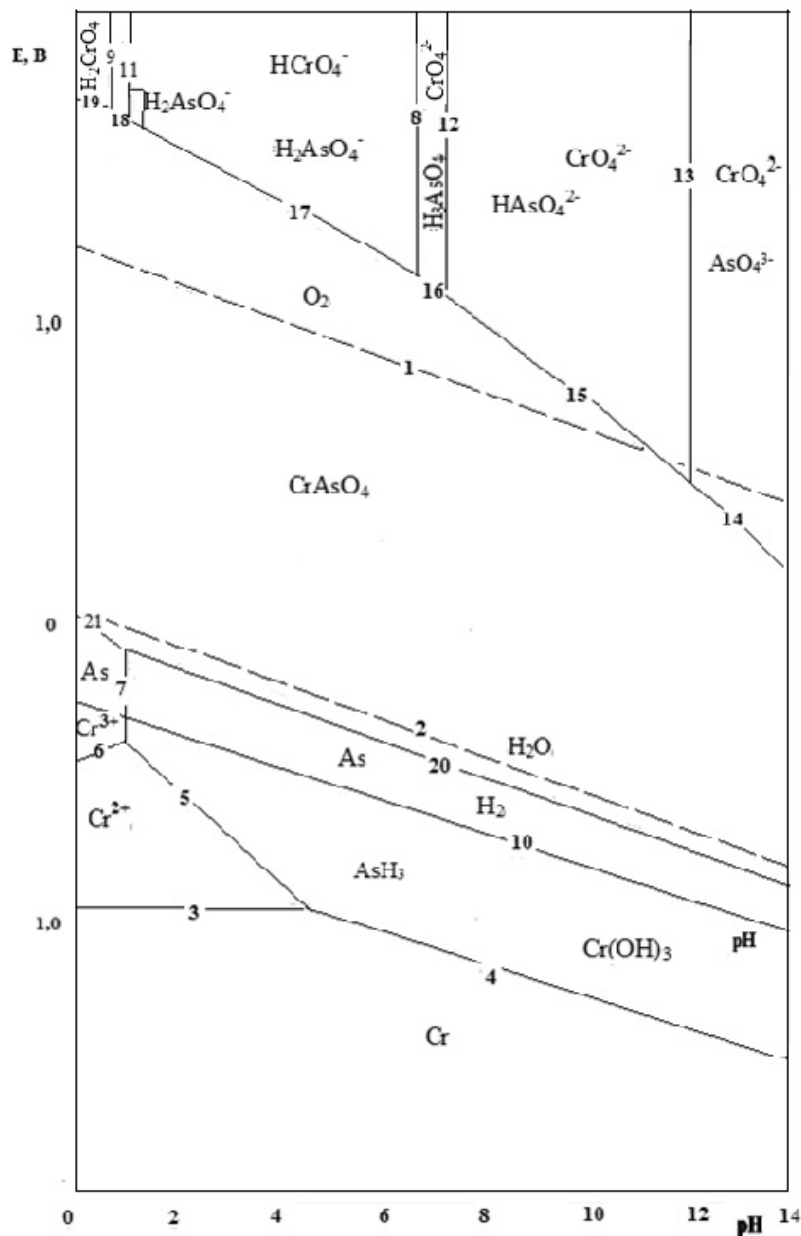


Figure. Diagram E–pH system Cr–As–H₂O at 25 °C and 1 atm.

Thus, the thermodynamic analysis system Cr–As–H₂O under diagram E–pH can be concluded that secreted arsenate chromium exhibits stability over a wide pH and potential range, and allows the use of chromium oxide (Cr₂O₃) as a precipitant arsenic and consequently dispose acid solutions of copper production.

References

- 1 Копылов Н.И. Проблемы мышьяксо­дер­жащих отвалов / Под ред. Г.А. Толстикова. — Новосибирск: Гео, 2012. — 182 с.
- 2 Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. — Новосибирск: Гео, 2006. — 169 с.
- 3 Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашилкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. — Алматы: Рауан, 1994. — 126 с.
- 4 Гаррелс Р.И., Крайст И.А. Растворы, минералы, равновесие. — М.: Мир, 1968. — 386 с.
- 5 Жамбеков М.И. E–pH диаграмма системы As–H₂O // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 1997. — № 3. — С. 106–108.
- 6 Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. — Л.: Наука, 1965. — Т. 3. — 1008 с.

Н.И. Копылов, Х.Б. Омаров, З.Б. Әбсәт, С.К. Алдабергенова,
Н.Ж. Рахимжанова, М.Б. Абельдинова, Г.А. Мейрбекова

Е–рН диаграмма негізінде Cr–As–H₂O жүйесінің термодинамикалық талдауы

Қоршаған ортаның ластану мәселесін зерттеу барысында негізгі ластаушылардың бірі күшәла екендігі анықталды. Арсенаттардың қасиеттері аз зерттелгендіктен, әдеби шолу жүргізу кезінде күшәла қосылыстары қатысындағы жана өндірістік үрдістерге термохимиялық нәтижелер қажет екендігі белгілі болды. Мақалада алғаш рет стандартты жағдайларда (25 °С және 1 атм. жалпы қысымда) Cr–As–H₂O жүйесінің Е–рН диаграммасы тұрғызылып, хром арсенатының тұрақтылық аймағы, хром және күшәла қосылыстарынан хром арсенатын алудың химиялық және электродтық реакциялары зерттелді. Нәтижесінде күшәланы хром тотығын пайдалану арқылы ерітінділерден қиын ерігіш, тұрақты хром арсенаты түрінде алуға болатындығы туралы қорытынды жасауға болады.

Кілт сөздер: термодинамикалық жүйелер, диаграммалар, мыс, гидрометаллургия, арсенаттар, хром арсенаты.

Н.И. Копылов, Х.Б. Омаров, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова,
Н.Ж. Рахимжанова, М.Б. Абельдинова, Г.А. Мейрбекова

Термодинамический анализ систем Cr–As–H₂O на основе диаграмм Е–рН

Изучена проблема загрязнения окружающей среды. Установлено, что наиболее опасным загрязнителем является мышьяк. В связи с тем, что свойства арсенатов мало изучены, в результате анализа литературных данных выявлено, что с каждым годом растет потребность в термохимических данных для новых производственных процессов с участием соединений мышьяка. В статье впервые представлена диаграмма Е–рН системы Cr–As–H₂O при стандартных условиях (25 °С и 1 атм. общего давления), где определена область существования арсената хрома, рассмотрены химические и электродные реакции получения арсената хрома из соединений хрома и мышьяка. По итогам работы сделан вывод о возможности использования соединений хрома для вывода мышьяка из растворов в виде труднорастворимого, устойчивого арсената хрома.

Ключевые слова: термодинамические системы, диаграммы, медь, гидрометаллургия, арсенаты, арсенат хрома.

References

- 1 Kopylov N.I. *Problems of arsenic containing dumps*, Ed. by acad. G.A. Tolstikov, Novosibirsk: Geo, 2012, 182 p.
- 2 Bortnikova S.B., Gas'kova O.L., Bessonova Ye.P. *Geochemistry of technogenic systems*, Novosibirsk: Geo, 2006, 169 p.
- 3 Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. *Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy*, Almaty: Rauan, 1994, 126 p.
- 4 Garrels R.I., Christ I.A. *Solutions, minerals, equilibrium*, Moscow: Mir, 1968, 386 p.
- 5 Zhabekov M.I. *Bull. of Karaganda University. Chemistry ser.*, 1997, 3, p. 106–108.
- 6 Reference of chemist, Ed. by B.P. Nikolsky, Leningrad: Nauka, 1965, 3, 1008 p.

ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

ӘОЖ 372.854

С. Йылмаз, Г.С. Бекенова

*Сүлеймен Демирел атындағы Университеті, Қаскелен, Қазақстан
(E-mail: halit.yilmaz@sdu.edu.kz)*

Химия пәнін кейстік әдіспен оқыту тәсілдері

Мақалада проблемалық оқыту технологиялары, соның ішінде кейстік оқытудың тиімділігі көрсетілген. Аталмыш әдіс медицина, құқық және басқа да әлеуметтік-гуманитарлық салаларда жиі қолданылса, керісінше, жаратылыстану ғылымдарын оқытуда өте сирек пайданылады. Осыған орай орта мектептерде кейстік оқыту әдісін жаратылыстану саласында қолдануды кеңейту мақсатында зерттеулер жүргізілді. Химия пәнінің мұғалімдеріне көмек мақсатында кейстік оқыту әдісі химиялық периодтылық тақырыбы үлгісінде көрсетілді. Кейсті дайындау, толықтыру, талқылау және шешім табу кезеңдеріне тоқталып, оқушылармен бірге жұмыс жасаудың үлгісі теориялық және практикалық тұрғыдан баяндалды. Бұрынғы дәстүрлі сабақ үлгілері мұғалімге және оның қызметінің белсенділігі мен басымдылығына бағытталса, оқыту технологиясы ретінде проблемалық оқыту, соның ішінде кейстік әдісті қолдану оқушының оқу-танымдық қызметінің белсенділігін арттыруға, олардың білімді өз бетімен ізденуіне негізделіп, ойлау қабілетін дамытты. Осы әдіс оқушылардың өзін-өзі дамытуға, білім негіздерін терең игеруіне, пәнге деген қызығушылығын арттыруға игі әсерін тигізді. Зерттеу нәтижесінде химия пәні үлгісінде жаратылыстану пәндерін оқытуда абстрактылы ұғымдарды меңгеруге болатындығы анықталды.

Кілт сөздер: кейс технологиялары, проблемалық оқыту, периодтық кесте, ойлау қабілетін дамыту, өзіндік жұмыс, абстрактылы ұғымдар.

Kipicne

Дәстүрлі оқыту жүйесі бойынша оқушы мұғалімнің берген білімін сол қалпында өзгеріссіз қабылдауға дағдыланады. Яғни оқушының жеке белсенділігі байқалмайды. Бұл қазіргі оқытудың талабына сәйкес келмейді. Бүгінгі күні ізденімпаз, өзіндік жұмыстарға бейім және алған теориялық білімін практикада қолдана білетін оқушыларға басымдық беріледі. Мұғалімнің сабақта өзінің ғана түсіндіргені тиімсіз. Егер мұғалім сабақты оқушылардың сабақ үстінде белсенді қатысуын ұйымдастыру арқылы өткізсе, ол тиімді нәтижеге әкелетіні сөзсіз.

Әлемнің көптеген мемлекеттерінің білім беру ұйымдарында тиімді, әрі озық оқыту жүйелері қолданылады. Соның ішінде кең тараған проблемалық оқыту технологиясы, ал соның ішіндегі әдістердің бірі — кейстік оқыту. Проблемалық оқытудың мақсаты оқушы мен оқытушының іс-әрекеті, мәселені түсіне білуі, шешім үрдісінде біріге алуы болып саналады. Мұнда оқушының тек білімінің, іскерлігінің, дағдысының жүйелілігін ғана емес, ақыл-ойының жоғары дәрежеде қалыптасуына, өз бетінше білімін тереңдетуге септігін тигізеді [1; 70]. Барлық деңгейдегі педагогтардың инновациялық іс-әрекетке даярлығын қалыптастыру стратегиясын тұлғаны дамыту және өзін-өзі дамыту тұжырымдамасын анықтайды [2; 5]. Проблемалық оқыту технологиясы аясында кейстік оқыту оқушыны тұлға ретінде дамытуға апаратын.

Кейс әдісі нақты ахуалдың жазбасын көрсететін техникалық оқытуды немесе ахуалдарды талдауға көмектесуді көздейді. Аналитикалық шешілуі мүмкін емес күрделі құрылымсыз

проблемаларды шешуге үйрету — кейс әдісінің негізгі функциясы. Кейс технологиялары келесі шеберлікті дамытады:

- мәселені талдау және тұрақтандыру;
- өзінің көзқарасын нақты тұжырымдау, айту және дәлелдеу;
- тілдесу, пікірталастыру, вербалды және вербалды емес ақпаратты қабылдау және бағалау;
- нақты жағдайларды ескерумен шешімдер қабылдау және нақты ақпараттың болуы.

Кейстік оқыту әдісі оқытушы тарапынан дайын ақпаратты жеткізудің орнына оқушылардың өзін-өзі тануына басымдық береді және олардың белсенділігін ескереді.

Кейстер нақты жағдайды сипаттайды, шешілуі қиын мәселелер кешенін қамтиды. Әрбір кейстік тапсырма оқушыны проблема бойынша шешім қабылдаушының рөлін атқаруға және дұрыс шешім шығаруға ұмтылатындай етіп құрылады [3; 1]. Кейстік әдіс бойынша нақты іс жүзіндегі деректерге негізделген кешенді проблемалар қарастырылады. Олар алдын ала сыныпта мұғалімнің ұйымдастыруымен оқушылардың талқылауын және бірлесіп талдауын қамтамасыз ететіндей әзірленуі керек болады. Оқыту процесінде оқу мақсаттарына қолжеткізу үшін оқушылардың деректерді талдауымен ықтимал шешімдерді жасауына бағытталған жұмыс жасалады. Оқушылар кейстер мен онда көрсетілген нақты жағдайдың мәнін түсініп, шешімін тауып, шығарған шешімдерді дәлелдер келтіре отырып, түсіндіреді. Кейстер студенттердің теориялық білімін толықтыруға, талдау қабілетін, ұжыммен бірлесіп жұмыс атқара алу және коммуникативтік дағдыларын дамытуға мүмкіндік береді. Кейстер арқылы кешенді проблемаларды студенттердің талдауы мен алынған түрлі нәтижелерді ашық көрсете отырып, кейін тағы да қолдануға болады.

Химия пәні бойынша оқытудағы кездескен проблемаларға байланысты дайындалатын кейстермен оқыту әдісі оқушылардың химиялық білімдерін деңгейлі түрде меңгеруіне көмектеседі. Себебі оқытудың мұндай әдісі оқушылардың танымдық қабілеттерін жақсартады. Мұның ең бастысы «ойлау қабілетін дамыту» болып табылады. Оқыту әдісі оқушылардың және мұғалімдердің оқытудың мақсатына жетуге бағытталған іс-әрекеттерінің жиынтығына негізделеді. Мұғалімнің алдында тұрған үлкен міндеттердің бірі — оқушыға оқу материалын меңгерудің ыңғайлы тәсілдерін көрсетумен қатар, оған өзіндік ой-пікірі бар тұлға екенін сезіндіру, ізденіс барысында туындаған мәселе бойынша пікірталас туғызып, оқушыға дұрыс бағыт көрсету. Кейстік әдіс мұғалімнің осы міндетін орындауына көмектеседі.

Кейстік әдіс алған білімді іс жүзінде қолдануға көмектеседі, студенттердің қызығушылығын арттырып, нысаналы оқыту үшін пайдаланылады. Осы әдіс студенттерді сыни тұрғыдан ойлауға ынталандырып, негізгі ұғымдарды түсінетіндей етіп, алған білімін нығайту үшін қолданылады. Кейбір студенттер теория мен шынайы өмірдегі жағдайларды ұштастыруға қиналады. Аталған әдіспен оқыту осы проблеманы да шеше алады. Кейс әдісі практикалық мәселелерді шешуге теориялық білімді қолдануға мүмкіндік беретін құрал болып табылады.

Химиялық кейстер арқылы оқыту процесінің оқытушы және оқушылар үшін тиімді жақтарының біріншісі — бірлесіп жұмыс атқару. Қазіргі таңда білім беру үрдісінде интерактивті жаңаша әдістерді қолданып, мұғалімнің рөлін ұйымдастырушы ретінде күшейту қажеттігі белгілі. Ұйымдастырушылық жұмыс көп жағдайда жауапкершілікті талап етеді, өйткені оқыту үрдісінде оқушы мен оқытушы арасындағы қарым-қатынас ізденушілікке негізделеді. Мұндай жағдайда мұғалім түсіндіруші ғана емес, бағыттаушы, бақылаушы және бірлесіп жұмыс атқарушының рөліне көшеді. Осыған байланысты кейстік әдіспен оқыту мұғалімнің оқушыны бағыттап оқытуына мүмкіндік береді. Оқушылардың бірлесіп жұмыс жасауы арқылы олар оқу материалын сапалы меңгереді, олардың логикалық ойлау, ұйымдастырушылық қабілеті артады, мұғалім мен оқушының өзара байланысы мен қарым-қатынасы жақсарады, оқушылар өздігінен қорытынды жасауға, ізденуге жаттығады. Бірігіп жұмыс жасаудың бір тәсілі — топтық химиялық жұмыстар. Топтық жұмыстарды ұжымдық еңбек деп атауға да болады [4; 289]. Тұлға педагогикасы теорияларының рухында ұйымдастырылған оқыту үрдісіндегі негізгі ауырлық мұғалімнің қызметінен оқушының іс-әрекетіне ауысады, бірақ педагогтың жетекші рөл атқаруы сақталады [5; 218]. Кейстік әдіс арқылы ұжымдық еңбекті қолдану химия пәніне деген қызығушылықты арттырады, білім алушының білімін өздігінен жетілдіруін, өзін-өзі тәрбиелеуін қамтамасыз етеді. Оқушы мұғаліммен бірге жұмыс жасау барысында өздігінен білім алу қажеттігін түсінеді. Осының нәтижесінде оқушы емтихан тапсыру үшін ғана емес, шын ниетімен білім алу үшін талпынады [6; 321].

Екінші тиімділігі — жаңа ақпарат өндіру. Жаңа заманға лайықты болудың жолы ақпаратты топтап жинау ғана емес, оны қолдану және одан жаңа ақпарат алу мүмкіншілігіне ие болу. Алған

білімін қолданып, көрсетілген химиялық тақырыптарға арналған кейстерді шешу жолдарын табу және тапсырмаларды орындау оқушының репродуктивті ойлау қабілетін туғызады. Оқушылар жан-жақты ойланып, ақпаратты пайдаланып, талдап, шешімін өздері таба алады. Бұл олардың жаңалық ашуына, жаңа пікір қалыптастыруына көмектеседі.

Үшіншісі — өзін-өзі тексеру, бақылау және бағалау. Кейстік әдіс студенттердің меңгерген материалға және басқа студенттердің жауаптарына қарап, салыстырып, рефлексивті және сыни түрде өз ой-пікірлерін тексеруі жағдайында ұсынылады.

Жалпы кейстік оқыту әдісінің тиімді жақтарын қорытындылайтын болсақ:

- студенттердің өздері зерттеп талқылау арқылы үйренген білімдерінің және дағдыларының тұрақты болуына көмектеседі;
 - қорытынды шығара алуға үйретеді;
 - проблеманы тек бір жолмен шешу емес, жан-жақты қарап, шешуге көмектеседі;
 - басқалардың ой-пікірін, сөзін тыңдап, олардың әңгімесі аяқталғаннан кейін ойланып пікір білдіруге үйретеді;
 - оқиға немесе кейстік проблемаларды зерделеуге және өте мұқият қарауға үйретеді;
 - қажет болған жағдайда бұрынырақ алған ақпаратты және мәліметті қолдана алуға көмектеседі;
 - студенттің зерттеуші және шығармашыл тұлға ретінде қалыптасуына септігін тигізеді;
 - ізденімпаз, шығармашылық жұмыстарға бейім болуына және алған білімін қолдана алуына көмектеседі;
 - дайын білімді қолданып қана емес, өз еңбегі арқылы ақпарат жинауын да қамтамасыз етеді;
 - топпен бірге жұмыс істеуге үйретеді;
 - өзін-өзі бағалауына жол береді;
 - сыни ойлауға мүмкіндік береді;
 - шынайы өмірде кездесетін жағдайлармен алдын ала таныстырады;
 - белсенділігіне ықпал етіп, кәсіптік бағдар алуына жәрдем береді;
 - оқытудың белсенді әдістерін үйретеді;
 - сценарий құру арқылы ақпаратты өмірде қолдануды үйретеді;
 - оқытушымен бірлесіп жұмыс жасау арқылы оқыту үрдісін тиімді, нәтижелі етеді.
- Кейстік әдістің кейбір кемшіліктерін де жоққа шығаруға болмайды, атап айтқанда:
- тақырып материалын топтағы барлық студенттердің алдын ала бір деңгейде білмеуі;
 - оқушылардың қажетті ақпарат таба алмауы;
 - дерек көздерінің аз болуы;
 - уақыттың жеткіліксіз болуы.

Мектепте және жоғарғы оқу орындарында химия пәні бойынша кейстік әдістің тиімділігін арттыру мақсатында мектепте маңызды түрде оқытылып жатқан периодтылық тақырыбы туралы кейс құрастыру және әзірлеу әдістемесін қарастырып, химиялық басқа да тақырыптарды кейстік әдіспен оқыту жолдарын көрсетіп талқылауға тырыстық.

Химиялық тақырыптарға арналған кейстерді құрастыру және әзірлеу осы әдістемелік жұмыстың ең маңызды бөлігі болып табылады. Кейстерді құрастыру жұмысын «ғылыми өнер» деп атауға болады. Олар объективті түрде әзірленеді және шынайы өмірде кездесуі мүмкін проблемаларды камтиды.

Кейстерде берілетін мәлімет нақты және күрделі болуы керек. Студенттерді жеткілікті деңгейде және күрделі түрде оқытатындай болуы тиіс. Кейстер оқытуға арналған проблемаларды нақты ашық түрде көрсетіп, күрделі оқытудың педагогикалық құралы ретінде болуы керек [7; 63].

Кейс тапсырмаларын әзірлеушінің міндеті оқиғалардың барысын кейс тақырыбының шегінен шықпайтындай объективті түрде баяндау болып табылады.

Кейсті жазудың негізгі кезеңдері мынадай:

- кейстік оқудың мақсаты мен міндетін анықтау;
- деректер жинау;
- кейсті немесе істі жазу кезеңі;
- деректерді жүйелеу және кейсті тексеру кезеңі.

Кейстердің міндеттері оқылатын сабақ түрінің міндеттеріне және оқу мақсатына сәйкес болуы қажет. Кейсті дайындау кезеңінде, ең алдымен, кейспен оқыту нәтижесінде оқушылардың алатын

химиялық білімін және мақсаты мен міндеттерін анықтау керек болады. Периодтылық туралы кейспен оқыту арқылы оқушылардың төменде көрсетілген ұғымдарды меңгеру және периодтылық туралы түсінігін қалыптастыру, қате түсініктерді жою сияқты мақсаттар көзделген. Бұл кейсте проблемаға негіздеп қойылған сұрақтарды шешу үшін оқушылардың өздігінен іздеп табу жұмыстары барысында элементтердің қасиеттерін периодты түрде өзгерудің неге тәуелді екенін нақты түсіну оқушының басты міндеті болып табылады. Бұл кейстің бірінші кезеңі болып саналады.

Екінші кезеңде мәліметтер жинау орын алады. Бұл кезеңде мектепте оқытылған химия оқулығында және жаттығуларда жазылған периодтылық тақырыбы бойынша мәліметтер жинақталды. Элементтердің периодтылық қасиетіне байланысты басты ұғымдар болып табылатын элемент, ядро заряды, реттік нөмір, атомдық масса, салыстырмалы масса, химиялық қасиет, период, периодтық кесте сияқты ұғымдарға берілген анықтамалар жинастырылып кейс құрастырылған. Осы кезеңнің негізгі талабы фактілердің объективтілігі болып табылады. Кейсті құрастыратын адам деректерді жинау кезінде өз ойын қосып түсіндірмеуі қажет. Барлық мәліметтер, фактілер, оқиғалар мен пікірлер, тағы басқалар нақты көрсетіліп, құжатқа негізделуі тиіс. Кейс жазушы практикалық сипаттағы қиындықтар кездескен жағдайда әрбір нақты жағдайды ескеріп, қосымша деректер жинау қажет. Кейстің логикалық құрылымында бірізділікті сақтау керек болады.

Үшінші кезең — кейсті жазу. Бұл кезеңде оқуға қойылған міндеттер ескеріліп, мәліметтер біріктірілді. Кейсті немесе істі жазу үшін қандай материалдардың енгізілуі немесе алынып тасталуы туралы шешім қабылдануы керек. Осы шешімді қабылдау төмендегі критерийлерге байланысты болады:

- кейстің мақсаты мен міндеттері;
- кейстің көлемі мен құрылымы;
- істің түрі мен сценарийі және оның ұсынылуы.

Соңғы кезең кейсте көрсетілген мәліметтерді жүйелеу кезеңі болып, кейсті жазып құрастыру кезінде артық немесе қайталанған мәліметтер тазаланып, логикалық тұрғыдан қарастырылып біріктіріледі. Кейстің соңғы жобасы дайындалғаннан кейін, оны тиісті ұйымның мүдделі басшылары немесе мүшелері қарауы керек. Іс жүзінде деректер жинау кезеңінде немесе шолу үрдісінде жиналған ақпараттарды мүдделі басшылардың немесе мүшелердің тексеруі кейсті жазумен бір уақытта болуы да мүмкін [8; 79].

Бұл аталған кезеңдер мұғалімнің жұмысы немесе химия мамандарының бірлестігінің жұмысы болып табылады. Ал оқушылардың жұмысы проблемалық кейспен танысқаннан кейін мұғаліммен бірге оқушылар немесе алдын ала құрылған оқушы тобы өз ара талқылап, жоғарыда көрсетілген сұрақтарды дайындайды. Бұл сұрақтар іздену арқылы оларды шешу жолдарын табу мен проблеманы шешуге тырысу кезеңінде оқушыларға қойылған міндеттерді орындауға көмектеседі. Оқушылар сұрақтар арқылы талдаулар жасап өздігінен түсіндіру жұмыстары нәтижесінде периодтылық тақырыбы бойынша білімдерін нақты бекіте алады.

Нәтижелерді талдау

Периодтылық тақырыбы бойынша оқулықтарда кездескен мәліметтер және дәстүрлі оқыту бойынша оқушылардың алған білімін тексеріп бақылау бойынша кездескен кемшіліктер және проблемалар туралы бүкіл мәліметтер жинастырылып үлгі ретінде химиялық кейс дайындалды. Кейс химия пәнін оқыту барысында кездескен кемшілік, қате және дәлелсіз мәліметтер біріктіріледі және олар арасындағы қарама-қайшылықтар көрсетілді, сонымен қатар проблема ретінде ұсынылып кейс дайындалды.

Осы үлгі ретінде дайындалған кейс оқушылардың периодтылық тақырыбына тәуелді білікпен қамтылған. Көрсетілген мәліметтер әр жыл үшін жарияланған оқулықтардан жиналған болатын. Кейстің ішінде периодтылық ұғымын түсінуге арналған кейбір маңызды ұғымдар арнайы көрсетілген. Мақсат осы ұғымдарды түсіну арқылы элементтердің периодтылық қасиетін білу болып табылады. Кейстер жобалық нұсқасы түрінде жасалады және дұрыстығы, толықтығы мен айқындылығы сынып ішінде алдын ала талқыланып, тексеріледі. Осыған орай оқытушы және оқушылар бірге жұмыс жасап осы кейсті талқылап толықтыру керек болады. Толықтыру кезеңінде басқалардың ойы және өзге де түсіндірмелер қосылмауы керек. Кейсті студенттердің білім деңгейіне қарай жасай отырып, оның тиімділігін көрсету міндетті болып табылады [9; 76].

КЕЙС (периодтылық туралы): химиялық элементтер, олар түзетін жай және күрделі заттардың қасиеттері элемент атомының ядро зарядына периодты түрде тәуелді болады. Химиялық элементтің реттік нөмірі, оның атомының ядро зарядының сандық шамасына тең болады. Салыстырмалы атомдық массаларының өсу реті бойынша орналасқан элементтердің химиялық қасиеттері периодты түрде өзгереді. Период дегеніміз — атомдық массаларының өсу реті бойынша орналасқан элементтер қатары. Периодтық жүйеде кейбір элементтердің реттік нөмірлері оның атомдық массаларына сәйкес емес. Периодтық кестеде атомдық массаларының өсуіне қайшы орналасқан элементтер бар.
Ұғымдар: элемент, ядро заряды, реттік нөмір, атомдық масса, салыстырмалы масса, химиялық қасиет, период, периодтылық, периодтық кесте.

Мұғалімнің жетекшілігімен оқушылармен бірге талқыланып толықтыру және түсінудің арқасында олардың периодтылық туралы алған және алатын білімі кеңейтіліп, қайталанып бекітіледі. Кейбір сұрақтар арқылы оқушы тобының белсенділігі көзделеді. Топ ішінде орын алған бүкіл оқушылар мұғалімнің дұрыс жетекшілігімен белсенді түрде атсалысып, өздерінің ойларын еркін түрде айту керек болады. Тақырып аясынан шықпай кейсте көрсетілген проблеманы кең түрде түсінуге тырысады. Мәселені түсініп, шешім және шешімдер табуға әрекет жасайды.

Оқушы тобы ішінде олардың белсенді араласуы кезеңінде келесілерді қамтамасыз етуі керек [8; 78]:

- барлық мүшелерінің қатысуын көтермелеу;
- көп сөйлейтін мүшелерін басқару;
- тақырыптан тыс басқа сөйлемдерді тоқтату;
- жеке сөйлеуге жол бермей;
- анықталған шекте талқылауды ұстау;
- пікір білдіруді еркін ұстап маңызды пікірлерге тоқталуы.

Білімді бекітудің тағы бір жолы кейсті талқылау болып табылады. Талқылау оқушының белсенділігіне негізделген оқыту әдісі деп аталады [10; 2]. Оқытушы іс бойынша оқушылардың перспективасын қоздырататын сұрақтар қояды. Алайда студенттер олар істі аяқтағанда дейін не үйренгенін сезіне алмайды, сондықтан мұғалім қателерді жою үшін шебер болуы тиіс [11; 106]. Төменде үлгісі көрсетілген сұрақтарды дайындап, кейсті талқылауға көмектеседі және жаңа ақпарат алынады. Сұрақтар арқылы кейсте көрсетілген мәселе шешімі табылады және оқушылардың белсенді қатысуына көмектеседі.

СҰРАҚТАР

- Атомдық реттік нөмір дегеніміз не?
- Атомдық масса деген не?
- Салыстырмалы атомдық масса деген не?
- Атомның реттік нөмірі химиялық элементтің қасиеттерін сипаттайды. Атомның салыстырмалы массасы химиялық элементтің қасиеттерін сипаттайды. Қайсысы дұрыс, неліктен?
- Периодтық кестеде атомдық массаларының өсуіне қайшы орналасқан элементтер бар ма? Оларды атаңыздар. Олардың атомдық массасын, реттік нөмірін салыстырыра отырып, тұжырым жаса.
- Элементтердің жүйесі неге периодты деп аталады?
- Элементтерді периодтық кестеде қандай рет бойынша орналастыру керек болады? Неліктен?

Қорытынды

Қорыта келгенде, осы кейс арқылы оқыту кезеңінде оқушылар өз бетінше ізденді, сондай-ақ олар тақырып туралы туындаған проблемаларды жүйелі мәлімдеді, оларды шешу үшін белсенді түрде қатысты. Аталмыш әдіс оқу мақсаттарына жетуге және жаңа білім игеруге көмектесті. Студенттердің ойлау дағдыларын дамытуға, ынталандыруға ықпал етті. Элемент, ядро заряды, реттік нөмір, атомдық масса, салыстырмалы масса, химиялық қасиет, период, периодтылық, периодтық кесте сияқты абстрактылы немесе басты ұғымдарды жақсы меңгеруге септігін тигізді.

Оқыту үдерісінде проблемалық оқыту элементтерін қолдану өмірге деген шынайы көзқарасты тудырады және де оқу кезінде мақсат қойып, интеллектуалды жұмыс жасап, өмірлік проблемаларды шешуге үйретеді [12; 139]. Бұрынғы дәстүрлі сабақ үлгілері мұғалімге және оның қызметінің белсенділігі мен басымдылығына бағытталса, оқыту технологиясы ретінде проблемалық оқыту, соның ішінде кейстік әдісті қолдану оқушының оқу-танымдық қызметінің белсенділігі мен пәрменділігін арттыруға, олардың білімді өздігінен табуына негізделеді және ойлау қабілетін дамытуға бағытталады. Студенттерді шынайы проблемалар арқылы үйренуге, шешім қабылдауға және болашақтағы дамуына көмектеседі [13; 73]. Оқушылардың өзін-өзі дамытуға, білім негіздерін терең игеруіне, пәнге деген қызығушылығын арттыруға және болашақта қандай да бір беделді маман болуына игі әсерін тигізеді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Икрамова А.Ш.* Жаңа оқыту технологияларының мақсаты мен маңыздылығы // Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университетінің хабаршысы. — 2015. — № 6 (60). — 68–72-б.
- 2 *Тaubaeва С.* Инновационные направления образовательной политики // Вестн. КазНУ. Сер. педагогическая. — 2016. — № 40(3). — С. 3–11.
- 3 *Harling K., Akridge J.* Using the case method of teaching // *Agribusiness*. — 1998. — Vol. 14, No. 1. — P. 1–14.
- 4 *Ильин Е.Н.* Тіл табыса білу өнері // Педагогикалық ізденіс. — Алматы: Пауан, 1990. — 289 б.
- 5 ҚР Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім министрлігі. Қазақ тілі терминдерінің салалық ғылыми түсіндірме сөздігі // Педагогика және психология. — Алматы: Мектеп, 2002. — 218 б.
- 6 *Гончарова Т.И.* Тарих тағылымы — өмір сабағы // Педагогикалық ізденіс. — Алматы: Пауан, 1990. — 321 б.
- 7 *Levin B.B.* Using the case method in teacher education // *The role of discussion and experience in teachers' thinking about cases. Teaching and Teacher Education*. — 1995. — No. 11. — P. 63–79.
- 8 *Rathore A.Kr., Kumar A.* Case Study Method: For Training and Case-writing // *Tecnia Journal of Management Studies*. — 2010. — Vol. 4, No. 2. — P. 73–80.
- 9 *Flynn A.E., Klein J.D.* The Influence of Discussion Groups in a Case-Based Learning Environment // *ETR&D*. — 2001. — Vol. 49, No. 3. — P. 71–86.
- 10 *Lantz J., Walczak M.* The elements of a chemistry case: Teaching chemistry using the case discussion method // *The Chemical Educator*. — 1997. — No. 1(6). — P. 1–22.
- 11 *Çam A., Geban Ö.H.Ü.* Effectiveness of Case-Based Learning Instruction on Students' Understanding of Solubility Equilibrium Concepts. *Eğitim Fakültesi Dergisi // Journal of Education*. — 2013. — No. 44. — P. 97–108.
- 12 *Тажубаева С.А.* Педагогикалық жоо-да проблемалық тәлім-тәрбиенің өзгешеліктері // ҚазҰУ хабаршысы. — 2015. — № 5–6. — 139, 140-б.
- 13 *Akinoğlu O., Özkardeş Tandoğan R.* The Effects of Problem-Based Active Learning in Science Education on Students' Academic Achievement, Attitude and Concept Learning // *Eurasia Journal of Mathematics, Science & Technology Education*. — 2007. — No. 3(1). — P. 71–81.

С. Йылмаз, Г.С. Бекенова

Способы преподавания химии кейсовым методом

В статье показана эффективность проблемного, в том числе и кейсового, обучения. В большинстве случаев этот метод широко используется в медицине, правоведении, а также других гуманитарных сферах, напротив, меньше всего применяется в сфере естественных наук. Проведены исследования в целях обширного применения кейсового метода в общеобразовательных школах при обучении естественным наукам. В статье изложен кейсовый метод обучения на примере темы периодичности элементов таблицы Д. Менделеева, в целях помощи в преподавании химии в школе. Показаны теоретические и практические формы процессов подготовки кейсов, дополнения, обсуждения и нахождения решений задач. В то время как традиционные методы ориентированы на деятельность и активность преподава-

теля, кейсовый метод основан на развитии учебно-познавательной деятельности и способности мышления учеников. С помощью этого метода ученики имеют возможность саморазвития и глубокого познания школьных предметов. По результатам исследований показана возможность освоения абстрактных понятий химии.

Ключевые слова: кейсовая технология, проблемное обучение, периодическая таблица, мышление, самостоятельная работа, абстрактные понятия.

S. Yilmaz, G.S. Bekenova

The ways of teaching chemistry on the basis of case study

In this article the benefits of problem based learning and case method on teaching process are determined. They have mostly used in teaching of medicine, law and social sciences, It is seen that this method has been used less on the teaching of natural sciences. We investigated the ways of use of case method on chemistry subjects in order to increase teaching methods for secondary education. Therefore, case method in school chemistry about periodicity is explained in order to help chemistry teachers as a teaching method. In all steps; preparation, replenishment, discussion and find solutions, self-working of students and working with the teacher about the stages laid out in the form of theoretical and practical ways. While traditional methods are focused on teachers' activity, problem based learning, including the use of the case method is based on student learning and cognitive activity to improve their knowledge and development of thinking abilities. By this method, students will have a profound influence on increasing interest and the development of self-education in school subjects. The results show that case method can be used on the teaching of chemistry or natural science especially for abstract terms or knowledge.

Keywords: case technology, problem based learning, the periodic table, thinking, independent work, abstract terms.

References

- 1 Ikramova A.Sh. *Journal of Kazakh State Pedagogical University for Girls*, 2015, 6(60), p. 68–72.
- 2 Taubayeva S. *Journal of KAZNU. Pedagogy Series*, 2013, 40(3), p. 3–11.
- 3 Harling K., Akridge J. *Agribusiness*, 1998, 14, 1, p. 1–14.
- 4 Ilyin E.N. *Pedagogical Search*, Almaty: Rauan, 1990, 289 p.
- 5 *Pedagogy and Psychology*, Almaty: Mektep, 2002, 218 p.
- 6 Goncharova T.I. *Pedagogical Search*, Almaty: Rauan, 1990, 321 p.
- 7 Levin B.B. *The role of discussion and experience in teachers' thinking about cases. Teaching and Teacher Education*, 1995, 11, p. 63–79.
- 8 Rathore A.Kr., Kumar A. *Tecnia Journal of Management Studies*, 2010, 4, 2, p. 73–80.
- 9 Flynn A.E., Klein J.D. *ETR&D*, 2001, 49, 3, p. 71–86.
- 10 Lantz J., Walczak M. *The Chemical Educator*, 1997, 1(6), p. 1–22.
- 11 Cam A., Geban O.H.U. *Journal of Education*, 2013, 44, p. 97–108.
- 12 Tazhybaeva S.A. *Journal of KAZNU*, 2015, 5–6, p. 139–140.
- 13 Akinoglu O., Ozkardes Tandogan R. *Eurasia Journal of Mathematics, Science & Technology Education*, 2007, 3(1), p. 71–81.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ INFORMATION ABOUT AUTHORS

- Abeldinova, M.B.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Absat, Z.B.** — Lecturer, Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Aldabergenova, S.K.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Baikenov, M.I.** — Professor, Doctor of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Bektemisova, A.U.** — Assistant professor, Chair of chemistry and chemical technology, Candidate of chemical sciences, M. Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavl, Kazakhstan.
- Bekenova, G.S.** — PhD in Chemistry, Assistant professor of Department of Pedagogical and Socio-humanitarian disciplines, Suleiman Demirel University, Kaskelen, Kazakhstan.
- Chikanova, E.S.** — Graduate student, Department of Inorganic Chemistry, F.M. Dostoevsky Omsk State University, Russia.
- Dyusenalin, B.K.** — Docent, Candidate of chemical sciences, Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan.
- Gemedzhieva, N.G.** — Doctor in Biology, Head of Laboratory of Plant Resources, Institute of Botany and Phytointroduction SC MES RK, Almaty, Kazakhstan.
- Golovanova, O.A.** — Professor, Doctor of Geologic-Mineralogical Sciences, Professor of the Department of Inorganic Chemistry, F.M. Dostoevsky Omsk State University, Russia.
- Irgibaeva, I.S.** — Director, Professor, Doctor of chemical sciences, Luminescent materials research center, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
- Karimova, A.B.** — Lecturer, Associate professor of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Kazhuratova, A.T.** — Assistant Professor of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Khalikova, Z.S.** — Lecturer, Associate professor of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Khamzina, Sh.Sh.** — Docent, Candidate of pedagogic sciences, Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan.
- Kochegina, E.V.** — Lecturer, Associate professor of technical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Kopylov, N.I.** — Professor, Doctor of chemical sciences, Institute of Solid State and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.
- Korulkin, D.Yu.** — Doctor in Chemistry, Professor, Department of Chemical Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
- Klimentova, J.** — PhD-student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, Charles University, Prague, Czech Republic.
- Kurbatova, N.V.** — PhD in Biology, Senior Researcher of Laboratory of Plant Resources, Institute of Botany and Phytointroduction SC MES RK, Almaty, Kazakhstan.

- Lukes, I.** — Professor of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, Prof., RNDr., CSc., Charles University, Prague, Czech Republic.
- Madlova, M.** — Student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, Charles University, Prague, Czech Republic.
- Mambetova, A.M.** — Undergraduate, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.
- Mantel, A.I.** — Head of the Laboratory of Physical and Quantum Chemistry, PhD, Luminescent materials research center, Astana, Kazakhstan.
- Mausymbaeva, D.K.** — Magister of ecology, S. Toraihyrov Pavlodar State University, Kazakhstan.
- Meyrbekova, G.A.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Muzychkina, R.A.** — Doctor in Chemistry, Professor, Department of Chemical Technology of Organic Substances, Natural Compounds and Polymers, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
- Nemeckova, P.** — Student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, Charles University, Prague, Czech Republic.
- Nuchuly, A.** — Professor, Doctor of chemical sciences, Pavlodar State Pedagogical Institute, Kazakhstan.
- Omarov, Kh.B.** — Professor, Doctor of technical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Palatinusova, L.** — Student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, Charles University, Prague, Czech Republic.
- Rakhimzhanova, N.Zh.** — Lecturer, Associate professor of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Sergaliev, D.E.** — Teacher of Chemistry and chemical technology, Master's degree of natural sciences, M. Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavl, Kazakhstan.
- Sidorenko, A.V.** — Master student, Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan.
- Svidersky, A.K.** — Professor, Doctor of chemical sciences, S. Toraihyrov Pavlodar State University, Kazakhstan.
- Tanabayev, O.S.** — Master student, Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan.
- Turmanidze, V.G.** — Associate professor, Candidate of pedagogical sciences, Head of the Department of Physical Education, F.M. Dostoevsky Omsk State University, Russia.
- Vojtisek, P.** — Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, Doc. (Ass. Prof.), RNDr., CSc., Charles University, Prague, Czech Republic.
- Yilmaz, S.** — PhD, Professor, Dean of Faculty of Law and socio-humanitarian Sciences, Suleiman Demirel University, Kaskelen, Kazakhstan.
- Zholbolsynova, A.S.** — Professor of chemistry and chemical technology, Doctor of chemical sciences, M. Kozybaev North Kazakhstan State University, Petropavl, Kazakhstan.