

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 1(57)/2010
Серия **ХИМИЯ**

Қаңтар–ақпан–наурыз
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Январь–февраль–март
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП **Карагандинский государственный университет
имени Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор
Е.К.КУБЕЕВ,
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора М.Ж.Буркеев, д-р хим. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов,	редактор д-р хим. наук;
С.М.Адекенов,	д-р хим. наук;
Н.У.Алиев,	д-р хим. наук;
К.А.Аяпбергенов,	д-р хим. наук;
С.А.Безносюк,	д-р физ.-мат. наук;
А.М.Газалиев,	д-р хим. наук;
Р.Ш.Еркасов,	д-р хим. наук;
А.Д.Кагарлицкий,	д-р хим. наук;
З.М.Мулдахметов,	д-р хим. наук;
В.П.Малышев,	д-р техн. наук;
А.П.Прокофьев,	д-р хим. наук;
Л.К.Салькеева,	д-р хим. наук;
К.Х.Токмурзин,	д-р хим. наук;
А.К.Ташенов,	д-р хим. наук;
Е.М.Тажбаев,	д-р хим. наук;
А.Б.Татеева,	ответственный секретарь канд. хим. наук

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

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Редактор *И.Д.Рожнова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

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

Басуға 30.03.2010 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 13,87 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 347.

Подписано в печать 30.03.2010 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 13,87 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 347.

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

© Карагандинский государственный университет, 2010

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

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Машенцева А.А.</i> Пиностробин оксиды кешенінің темірмен геометриялық конфигурациясы мен реакциялық қабілеттілігін кванттық-химиялық әдістерімен зерттеу.....	4
<i>Машенцева А.А., Қазбекова А.Т., Сейтембетов Т.С.</i> Полифенолды қосылыстардың антиоксидантты белсенділігін зерттеу үшін электрохимиялық әдістерді қолдану.....	11
<i>Жұмаділов Е.К.</i> $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba) ферриттердің электрөткізгіштігі және термодинамикалық қасиеттерінің температураға тәуелділігі.....	20
<i>Лойко О.П., Халитова А.И., Тулеуов Б.И.</i> Кверцетиннің темірмен кешен түзуін зерттеу .	26
<i>Пустолайкина И.А.</i> ОН-қышқылдар қышқылдық көрсеткіштерін болжауға квантты-химиялық жақындау.....	31
<i>Жұмаділов Е.К.</i> Перовскитті ферриттердің $\text{NdMFe}_2\text{O}_{5,5}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) құрылымы, термодинамикалық және электротасымалдау қасиеттері.....	36

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Рүстембеков К.Т., Дүйсекеева А.Т.</i> Кейбір <i>s-d</i> -элемент селенаттарының синтезі және термодинамикасы.....	42
<i>Оспанов Х.К., Мажидбаев А.К.</i> Натрий 2,3-димеркаптопропансульфонаттың Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} комплекстерінің дифференциалды-термиялық сараптамасы.....	50

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Исабаева М.Б., Газалиев А.М., Ыбыраев М.К., Ибатаев Ж.А., Есқалиев А.С.</i> Тиомочевина негізінде жаңа пәрменді биологиялық белсенді триазин туындыларының синтезі және қасиеттері.....	56
<i>Казанцев А.В., Горин Е.Г., Әлімбаев А.З., Корольков И.В.</i> 3-(<i>R</i> - <i>o</i> -карборанил)-1,2-эпоксипропанардың синтезі және кейбір айналымдары.....	62
<i>Ыбыраева Ж.Е.</i> Гидрофилді полимерлермен тұрақтандырылған гель-иммобилизденген нанобөлшектерді алудың жаңа әдістері.....	68
<i>Родичев М.А.</i> <i>Artemisia tournefortiana</i> Rchb. химиялық зерттеу.....	73
<i>Жалмаханбетова Р.И.</i> Гетероатомды сесквитерпенді лактондардың табиғатта таралуы және олардың синтезі.....	78

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Машенцева А.А.</i> Квантово-химическое исследование геометрической структуры и реакционной способности комплекса оксима пиностробина с железом.....	4
<i>Машенцева А.А., Казбекова А.Т., Сейтембетов Т.С.</i> Применение электрохимических методов для определения антиоксидантной активности полифенольных соединений.....	11
<i>Жумадиллов Е.К.</i> Температурная зависимость электропроводности и термодинамические свойства ферритов $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba).....	20
<i>Лойко О.П., Халитова А.И., Тулеуов Б.И.</i> Изучение комплексообразования кверцетина с железом.....	26
<i>Пустолайкина И.А.</i> Квантово-химический подход к предсказанию показателя кислотности ОН-кислот.....	31
<i>Жумадиллов Е.К.</i> Структура, термодинамические и электротранспортные свойства перовскитных ферритов $\text{NdMFe}_2\text{O}_{5,5}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba).....	36

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Рүстембеков К.Т., Дүйсекеева А.Т.</i> Синтез и термодинамика селенатов некоторых <i>s-d</i> -элементов.....	42
<i>Оспанов Х.К., Мажидбаев А.К.</i> Дифференциально-термический анализ комплексов Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} с 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия.....	50

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Исабаева М.Б., Газалиев А.М., Ибраев М.К., Ибатаев Ж.А., Есқалиев А.С.</i> Синтез и свойства новых потенциально биологически активных производных триазина на основе тиомочевины.....	56
<i>Казанцев А.В., Горин Е.Г., Алімбаев А.З., Корольков И.В.</i> Синтез и некоторые превращения 3-(<i>R</i> - <i>o</i> -карборанил)-1,2-эпоксипропанов.....	62
<i>Ибраева Ж.Е.</i> Новые методы получения гелимобилизованных наночастиц, стабилизированных гидрофильными полимерами.....	68
<i>Родичев М.А.</i> Химическое изучение <i>Artemisia tournefortiana</i> Rchb.	73
<i>Жалмаханбетова Р.И.</i> Распространение в природе гетероатомных сесквитерпеновых лактонов и их синтез.....	78

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Ахметқаримова Ж.С., Татеева А.Б.</i> «Қаражанбас» кен орнының мұнай шламының қайта өңдеу қорытындысының салыстырмалы сараптамасы	86
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Рахимжанов К.З., Рахимжанова Д.Е.</i> Ауыспалы металдар ионына қатысты флотореагенттердің реакциялық қабілеттілігінің бағасы	91
<i>Байкенов М.И., Байкенова Г.Ф., Татеева А.Б., Молдабаев А.К., Нуерзай Р., Құдайберген Г.К., Жиенбаева Д.Р., Түсіпхан А.</i> Табиғи жемістердің қабықшаларының құнды металдардың адсорбциясында қолдану және карбонизациясын зерттеу	97
<i>Байкенов М.И., Жоу Джун-Лин, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хуонг, Гуо Джинг, Байкенова Г.Ф., Молдабаев А.К., Құдайберген Г.К., Жиенбаева Д.Р., Түсіпхан А.</i> Хейшан көмірінің 520 °С температурадан жоғарыда сұйылтуы.....	100
<i>Татеева А.Б., Байкенов М.И., Мұратбекбаева А.А., Гуо Джинг, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хуонг, Жоу Джун-Лин, Молдабаев А.К., Құдайберген Г.К., Агабекова А.Б., Жиенбаева Д.Р.</i> Wucaiwan көмірінің гидросұйылту технологиясын зерттеу	104

ҒАЛЫМДЫ ЕСКЕ АЛУ

Ғалым-ұстаз Мұқаш Имантаевич Бакеевтің 80 жылдық мерейтойының құрметіне	108
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	110

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Ахметқаримова Ж.С., Татеева А.Б.</i> Сравнительный анализ результатов переработки нефтяного шлама месторождения «Қаражанбас»...	86
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Рахимжанов К.З., Рахимжанова Д.Е.</i> Оценка реакционной способности флотореагентов по отношению к ионам переходных металлов	91
<i>Baikenov M.I., Baikenova G.G., Tateeva A.B., Moldabaev A.K., Nuerzai R., Kudaibergen G.K., Zhienbaeva D.R., Tusiphan A.</i> Study of Natural Fruit Shell of Carbonazation and Its Application in the Trace Metals Absorptions (II)	97
<i>Baikenov M.I., Zhou Jian-lin, Ma Feng-yun, Zhou Qi-xiong, Guo Jing, Baikenova G.G., Moldabaev A.K., Kudaibergen G.K., Zhienbaeva D.R., Tusiphan A.</i> Co-Liquefaction of Heishan Coal and Residue Oil with boiling temperature >520 °C	100
<i>Tateeva A.B., Baikenov M.I., Muratbekova A.A., Guo Jing, Ma Feng-yun, Zhou Qi-xiong, Zhou Jian-lin, Moldabaev A.K., Kudaibergen G.K., Agabekova A.B., Zhienbaeva D.R.</i> Study of hydro-liquefaction technology of Wucaiwan coal from Xinjiang, China.....	104

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

В честь 80-летнего юбилея ученого-наставника Мукаша Имантаевича Бакеева	108
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	110

УДК 544.15

А.А.Машенцева

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

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСА ОКСИМА ПИНОСТРОБИНА
С ЖЕЛЕЗОМ**

Методами квантовой химии были исследованы геометрические конфигурации и реакционная способность комплексов пиностробина с ионами железа. Рассчитаны физико-химические параметры комплексов. С целью установления взаимосвязи «структура–активность» и предсказания возможных видов активностей для исследуемого комплекса на основе оксима пиностробина с железом проведены *on-line* расчеты. Эти исследования позволяют прогнозировать взаимосвязь молекулярное строение – биологическая активность.

Ключевые слова: квантово-химическое исследование, реакционная способность, геометрическая структура, комплекс.

С целью исследования реакционной способности комплексного соединения оксима пиностробина с железом был проведен расчет геометрических и зарядовых параметров соединения с использованием современных методов квантовой химии, входящих в пакет Gaussian 2003 [1].

В ранее выполненных исследованиях были изучены особенности реакционной способности метоксилированного флавоноида пиностробина, определены такие энергетические параметры, как полная энергия и энтальпия образования [2]. Полученные данные свидетельствуют о наличии ряда центров, сосредоточенных на атомах С8, С3, С6, наиболее удобных для атаки электрофильными агентами. Представлялось интересным изучение динамики перераспределения электронной плотности в молекуле оксима пиностробина при взаимодействии с железом, а также некоторые физико-химические характеристики реакционной системы в результате процессов комплексообразования.

На основании полученных экспериментальных данных о стехиометрическом составе комплекса [3] соотношение реагирующих частиц 2:1. Однако при проведении *ab-initio* расчетов, требующих значительных затрат машинного времени, и ввиду сложности исследуемой системы, содержащей в данном случае 73 атома, первоначально нами был выполнен ряд квантово-химических расчетов, позволяющих определить координацию железа относительно молекулы оксима пиностробина для комплекса со стехиометрическим составом 1:1. Установление правильности координации железа относительно молекулы оксима пиностробина позволит произвести более корректный расчет геометрической структуры комплекса.

Исследуемая система может быть обозначена двумя типами комплексов, в которых атом железа координируется относительно кислорода гидроксильной группы или азота оксима, которые выступают нуклеофильными центрами, причём кислород гидроксильной группы при С5 в большей степени, чем азот оксима. На рисунке 1 представлены геометрические структуры реакционных комплексов оксима пиностробина с железом.

Расчеты проводились неэмпирическим методом в UHF-приближении и в базе STO-3G при полной оптимизации геометрических параметров, за исключением связи Fe–X (X = N, O). Анализируя данные профилей потенциальной энергии (ППЭ), представленных на рисунке 2, можно сделать вывод о большей термодинамической устойчивости комплекса 2, в котором атом железа координирован относительно азота оксима.

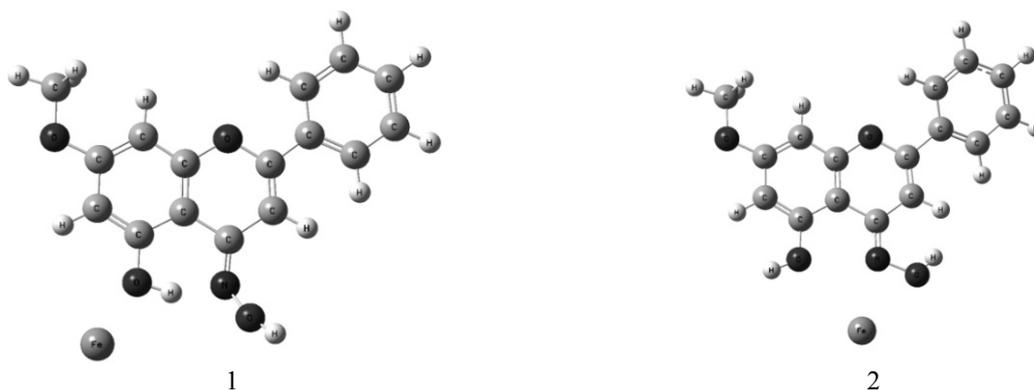


Рисунок 1. Геометрическая конфигурация возможных реакционных комплексов оксима пиностробина с железом

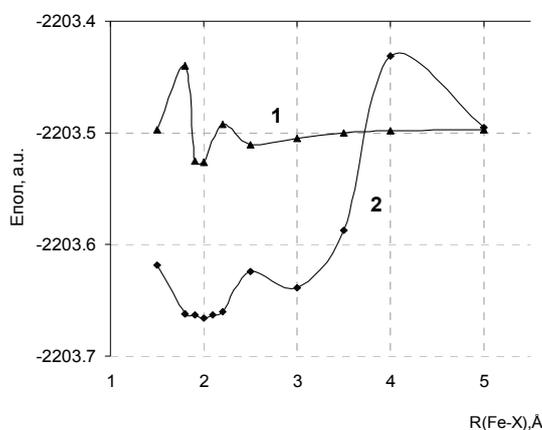


Рисунок 2. Профиль ППЭ исследуемого комплекса по данным UNF STO-3G

Как видно из представленных ППЭ, в обоих случаях наблюдается образование реакционного комплекса, соответствующего минимуму полной энергии. Как в случае комплекса 1, так и комплекса 2 связывание происходит при длине связи 2 Å. Взаимодействие железа с нуклеофильными центрами оксима пиностробина протекает в 2 стадии, четко регистрируемые на кривой потенциальной энергии. Так, при межмолекулярном расстоянии в 3 Å наблюдается устойчивая геометрическая конфигурация исходных веществ (комплекс 2), что может быть обусловлено образованием водородных связей.

На рисунке 3 представлена комбинированная диаграмма, иллюстрирующая как изменение полной энергии реакционной пары оксим пиностробина – железо, так и зарядовой динамики на реперных атомах исследуемой системы, в зависимости от расстояния между основными центрами, т.е. атомами азота и железа. Варьирование расстояний N–Fe осуществлялось в пределах 1,5–5,0 Å. Остальные геометрические параметры рассчитываемой системы подвергались оптимизации.

Анализ электронных структур, соответствующих минимумам при $R_{N-Fe} = 3,0 \text{ Å}$ и $R_{N-Fe} = 2,0 \text{ Å}$, показывает, что если в первом случае возможно образование непрочного межмолекулярного комплекса благодаря водородной связи, то вторая потенциальная яма, по-видимому, фиксирует образование комплекса за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий реакционных партнеров. Изменение маликеновского заряда на атоме железа с нуля (5 Å) до 0,226 (1,5 Å) также свидетельствует о частичном переносе электрона с железа на атом азота оксима, на котором наблюдается увеличение отрицательного заряда $-0,149$ (5 Å) до $-0,423$ (1,5 Å).

Так как устойчивое связывание железа и оксима пиностробина происходит при 2,0 Å, то целесообразными считались вычисления геометрической конфигурации данного комплекса (соотношение реагирующих частиц 2:1) при указанном выше межъядерном расстоянии. На рисунке 4 представлена геометрическая конфигурация комплекса железа с двумя молекулами оксима пиностробина с указанием зарядов на реперных атомах. При этом наблюдается связывание атома железа не только с азотом, но и с кислородом гидроксильной группы.

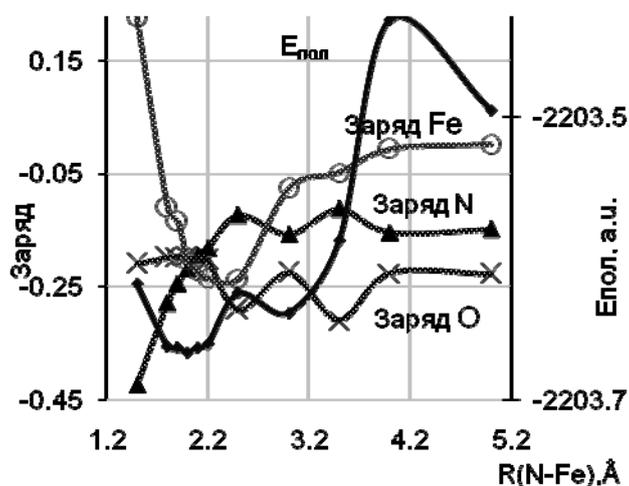


Рисунок 3. Энергетические и зарядовые динамики комплекса с ориентацией металла относительно азота оксима

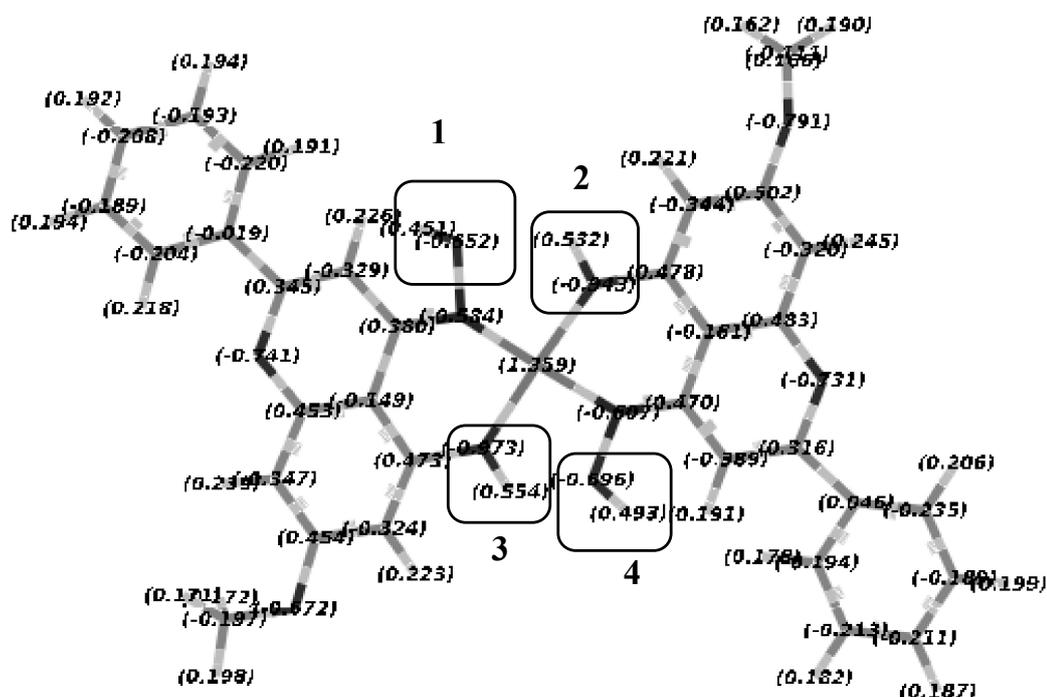


Рисунок 4. Геометрическая конфигурация с указанием зарядов реакционного комплекса оксима пиностробина с железом

Как видно из представленных данных, заряд железа приобретает значение +1,359, при этом наблюдается равнозначное распределение отрицательного заряда на атомах азота в обеих молекулах оксима пиностробина.

Анализ проведенных квантово-химических исследований геометрической структуры комплексного соединения оксима пиностробина с железом подтверждает образование устойчивого реакционного комплекса с симметричной координацией железа относительно кислородов гидроксильных групп и азотов оксимов. Происходящее при этом перераспределение электронной плотности между реперными атомами, указанными на рисунке 4, делает более подвижными атомы водорода, определяющие восстановительные свойства флавоноидов.

Нами были проведены расчеты некоторых физико-химических параметров исследуемого комплекса. Представлялось интересным проведение сравнительного анализа изменения аналогичных фи-

зико-химических свойств также в молекулах пиностробина и оксима пиностробина. Оксим пиностробина является одним из наиболее перспективных производных метоксилированного флавоноида пиностробина. Он обладает выраженными ангиопротекторными, гепатопротекторными, антиоксидантными и иммуномодулирующими свойствами. Однако, несмотря на весь спектр проявляемой биологической активности, данное соединение нерастворимо в воде, что затрудняет его использование в качестве лекарственного препарата. При изучении растворимости комплекса было установлено, что соединение хорошо растворимо в этаноле и ограниченно растворимо в воде.

В качестве меры активности в ряду пиностробинов – оксим пиностробина – комплекс нами были рассчитаны значения их индексов глобальной электрофильности, предложенной Парром [4]. Важнейшими индексами реакционной способности выступают химический потенциал μ , химическая жесткость η и мягкость S . Предсказание индекса глобальной электрофильности частицы дает важные сведения реакционной способности. В то время как химический потенциал описывает направление и количество переноса заряда в химическом взаимодействии, жесткость описывает устойчивость системы к обмену зарядом с окружением. В общем смысле, чем выше значение химического потенциала и ниже значение химической жесткости, тем больше значение индекса электрофильности. Химический потенциал и жесткость могут быть найдены через значения потенциала ионизации и сродства к электрону исследуемой системы:

$$\mu = -\frac{(IP + EA)}{2}, \quad (1)$$

$$\eta = IP - EA. \quad (2)$$

Глобальный индекс электрофильности (IE) дается уравнением (3) через значения потенциала и жесткости [4]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}. \quad (3)$$

Значения потенциалов ионизации, найденные на основании теоремы Купманса, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными, тем более, что этот подход не требует расчета катион-радикала, а только самой нейтральной частицы. Потенциал ионизации (IP) и сродство к электрону (EA), по теореме Купманса, могут быть найдены из энергий граничащих молекулярных орбиталей ВЗМО и НСМО соответственно:

$$IP = -E(\text{ВЗМО}) \text{ и } EA = -E(\text{НСМО}). \quad (4)$$

Расчет энергий ВЗМО и НСМО проводили неэмпирическим методом в RHF-приближении (ограниченном Хартри-Фока) и в полноэлектронном валентно-расщепленном базисном наборе 6–311G(d), так как известно, что ВЗLYP-приближение, независимо от базисного набора, занижает значения потенциалов ионизации приблизительно на 2 эВ для различных структур, в то время как HF-приближение, как считают авторы [5–6], дает хорошее согласие с экспериментальными данными.

В таблице 1 приведены расчетные данные некоторых физико-химических величин исследуемых молекул.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические параметры исследуемых реакционных систем

	Пиностробин	Оксим пиностробина	Комплекс
Полная энергия, а.е.	-912,520	-967,485	-3158,493
IP, эВ	0,339	0,005	0,066
EA, эВ	0,232	-0,006	-0,007
Химический потенциал, эВ	-0,286	0,0005	-0,0295
Химическая жесткость, эВ	0,107	0,011	0,073
Глобальный индекс электрофильности ω , эВ	0,382	$2,27 \cdot 10^{-6}$	0,012

Известно, что чем меньше значение IP, тем легче реакционная система отдает электрон и тем более проявляются восстановительные свойства молекулы. Рассчитанное значение IP достаточно хорошо коррелирует с проведенными *in vitro* исследованиями биологической активности комплекса оксима, так как в основе механизмов антиоксидантной активности полифенольных соединений лежит

перенос электрона с молекулы флавоноида на частицу радикальной природы с образованием стабильного феноксильного радикала (ФР).

Способность флавоноидов к образованию ФР при взаимодействии с перекисями лежит в основе одного из наиболее широко используемых механизмов антиоксидантной защиты. Возможны следующие пути образования ФР: путем отдачи атома водорода от нейтральной молекулы флавоноида или при отдаче электрона фенолят-ионом. Расчет величины энергии образования ФР позволяет сделать предварительную оценку восстановительной способности исследуемых полифенольных соединений. Оценка реакционной способности фенольных и оксимных гидроксигрупп осуществлялась путем анализа энтальпий образования ФР, образующихся при отщеплении водорода от гидроксигрупп исследуемых соединений.

Возможно несколько вариантов образования ФР из молекулы комплекса оксима пиностробина с железом, так как в состав исследуемого комплекса входит четыре гидроксильные группы, причем неравноценность данных функциональных групп очевидна исходя из представленных на рисунке 4 зарядовых данных на атомах водорода и кислорода. В дальнейшем нами используется нумерация гидроксильных групп согласно обозначениям на рисунке 4.

Расчет полной энергии нейтральных молекул и радикалов, полученных депротонированием атома водорода гидроксильной группы, проводился методами PM3, AM1, 6-311G(d). Энергию образования ФР при отрыве атома водорода рассчитывали согласно [7]:

$$\Delta E_{\text{обр}} = E_{\text{обр}}[\text{ФЛАВ}(\text{O}^{\cdot})] - E_{\text{обр}}[\text{ФЛАВ}(\text{OH})]. \quad (5)$$

Наименьшее значение $\Delta E_{\text{обр}}$ указывает на способность молекулы наиболее легко образовывать ФР.

Т а б л и ц а 2

**Величины минимальных энергий образования ФР
и наиболее вероятные положения отрыва атома водорода**

№	Молекула	Положение О–Н	$\Delta E_{\text{обр}}$, ккал/моль		
			6-311G(d)	PM3	AM1
1	Пиностробин	5-ОН	475,44	62,06	42,13
2	Оксим пиностробина	Оксим ОН	866,58	5,986	14,84
		5-ОН	418,57	61,55	80,06
3	Комплекс	1	126,76	-26,22	-13,8
		2	153,11	-	50,43
		3	91,62	30,30	31,76
		4	181,35	-4,204	16,13

Как видно из представленных в таблице 2 данных, метод PM3 не позволяет производить оценку наиболее энергетически невыгодных положений отрыва электрона, которые, несомненно, влияют на величину $\Delta E_{\text{обр}}$. Высокие значения $\Delta E_{\text{обр}}$ при использовании базиса 6-311G(d), вероятно, обусловлены сложностью параметризации данного полновалентного валентно-расщепленного базисного набора.

Образование ФР в молекуле пиностробина по оксимной группе энергетически выгоднее, чем по гидроксогруппе C5, что указывает на первостепенное участие группы NOH в процессах активации антиоксидантной и антирадикальной активности. При этом значение $\Delta E_{\text{обр}}$ оксима пиностробина по указанному положению сопоставимо с аналогичным параметром пиностробина.

В молекуле комплексного соединения оксима пиностробина с ионами железа наиболее реакционноспособными по данным неэмпирических методов AM1 и PM3 является ФР, образованный (согласно рис. 4) в первом положении отрыва протона. Более низкое значение $\Delta E_{\text{обр}}$ ФР из гидроксильных групп оксимной части комплекса подтверждает участие именно оксимной группы в обеспечении антиоксидантного статуса.

Возможность сочетания квантово-химических методов и методов, реализующих связь «структура–активность» на основе количественных показателей, позволяет более детально теоретически изучить влияние различных заместителей на биологическую активность природных соединений.

Изучение взаимосвязи QSAR (quantative structure–activity relationship) с использованием молекулярных дескрипторов, а также различных физико-химических свойств позволяет с высокой степенью достоверности определить потенциальные биологические свойства молекулы.

С целью установления взаимосвязи «структура–активность» и предсказания возможных видов активностей для исследуемого комплекса на основе оксима пиностробина с железом нами проведены

on-line расчеты с использованием программы PASS [8]. В таблице 3 для сравнения также приведены некоторые возможные виды биологической активности для пиностробина и оксима пиностробина.

Т а б л и ц а 3

Наиболее возможные виды биологической активности исследуемых соединений по данным PASS

№	Вид активности	Пиностробин		Оксим пиностробина		Комплекс	
1	Антивирусная	0,951 ¹	0,004 ²	0,885	0,016	0,908	0,009
2	Антивирусная (ВИЧ)	0,951	0,004	0,885	0,016	0,908	0,009
3	Антиэпилептическая	0,951	0,004	0,885	0,016	0,908	0,009
4	Противовоспалительная	0,951	0,003	0,885	0,016	0,908	0,009
5	Агонист целостности мембран	0,951	0,004	0,885	0,016	0,908	0,009
6	Антиоксидант	0,833	0,004	–	–	–	–
7	Хемопревентивная	0,819	0,003	–	–	–	–
8	Перехватчик свободных радикалов	0,753	0,003	–	–	–	–
9	Анестетик	0,951	0,002	–	–	–	–
10	Лечение болезни Альцгеймера	0,833	0,003	–	–	–	–
11	Гепатопротектор	0,807	0,003	–	–	–	–
12	Радиопротектор	0,951	0,003	0,885	0,016	0,908	0,009
13	Противозудное средство	0,951	0,002	0,885	0,016	0,908	0,009
14	Антинейротоксичность	0,877	0,004	0,783	0,012	0,842	0,005
15	NOS2 expression inhibitor	0,915	0,002	0,773	0,008	0,832	0,004
16	UGT1A9 субстрат	0,905	0,003	–	–	0,782	0,007
17	Ингибитор хлордеконредуктазы	0,907	0,005	–	–	0,797	0,026
18	Ингибитор убихинол-цитохром с редуктазы	0,871	0,013	–	–	0,762	0,056
19	CYP1A ингибитор	0,985	0,002	–	–	0,754	0,005
20	UGT1A7 субстрат	0,880	0,002	–	–	0,720	0,004

Примечание. ¹ — вероятность проявления данного вида активности, ² — вероятность отсутствия данного вида активности.

Анализ данных в ряду пиностробин – оксим пиностробина – комплекс показывает, что при введении оксимной группы в молекулу пиностробина наблюдается уменьшение отдельных видов биологической активности с увеличением доли вероятности отсутствия последних. Между тем при образовании комплексного соединения с ионами железа наблюдается увеличение вероятности обнаружения биологической активности. При этом для данного комплекса обнаружены 9 новых видов активности из 575 возможных видов активностей при $P_a > 70\%$. Можно предположить, что при дальнейших испытаниях *in vitro* и *in vivo* комплексное соединение оксима пиностробина с железом может проявить теоретически выявленные свойства.

Список литературы

- 1 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel et al. Gaussian 03, Rev B.01, Gaussian, Inc. — Pittsburgh, 2003.
- 2 Хасенов Б.Б., Ямовой В.И., Турдыбеков К.М., Тулеуов Б.И. Квантово-химическое исследование реакционной способности флавоноидов техтохризина, артемизетина и пиностробина // Химический журнал Казахстана. — 2005. — № 3. — С. 237–245.
- 3 Mashentseva A.A., Tuleuov B.I., Loiko O.P. et al. The study of the complex formation between oxime pinostrobin and iron (III) // The 8-th international symposium on the chemistry of natural compounds /Anadolu university faculty of pharmacy/. — Eskişehir – Turkey, 15–17 june 2009. — P. 75.
- 4 Parr R.G., Szentpály L., Liu S. Electrophilicity index // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — Vol. 121. — P. 1922–1924.
- 5 James B. Foresman, AELeen Frisch. Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian. — Pittsburg: Gaussian Inc., 1996. — 302 p.
- 6 Функ А.А., Коренек В.В. Индексы электрофильности монолигнолов — модельных соединений лигнина // Химия растительного сырья. — 2008. — № 3. — С. 39–44.
- 7 Уткина Е.А. Зависимость антиоксидантной активности флавоноидов от их физико-химических характеристик в различных системах: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.10 — Биоорганическая химия. — М., 2005. — 111 с.
- 8 Lagunin A., Stepanchikova A., Filimonov D., Poroikov V. PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances // Bioinformatics. — 2000. — № 16(8). — P. 747–748.

А.А.Машенцева

**ПИНОСТРОБИН ОКСИМЫ КЕШЕНІНІҢ ТЕМІРМЕН ГЕОМЕТРИЯЛЫҚ
КОНФИГУРАЦИЯСЫ МЕН РЕАКЦИЯЛЫҚ КАБІЛЕТТІЛІГІН
КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРІМЕН ЗЕРТТЕУ**

Кванттық химия әдістерін пайдалану арқылы пиностробин оксимының темір (III) иондарымен комплексті қосылуының геометриялық конфигурациясы және реакциялық қабілеттілігі зерттелді, кейбір физика-химиялық параметрлердің есебі жүргізілді. «Молекулалық құрылым – биологиялық белсенділік» өзара байланысын зерттеу деректерін талдау бұл кешеннің әлеуеттік болашағының зор екенін көрсетті.

A.A.Mashenzeva

**THE QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE GEOMETRY
AND REACTIVITY OF THE OXIM PINOSTROBINE-IRON COMPLEX**

In this paper the geometry and reactivity of the oxim pinostrobine-iron (III) complex using quantum chemical methods were studied, some physicochemical properties were calculated. The data analysis of the «molecular structure – biological activity» is indicating on the potential availability of the investigated complex.

А.А.Машенцева¹, А.Т.Казбекова², Т.С.Сейтеметбетов^{1,2}

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева;

²АО Медицинский университет «Астана», Астана

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Были изучены методологические аспекты исследования антиоксидантной активности полифенолов с использованием современных электрохимических анализов. Отмечено, что литературные данные указывают на большую перспективность вольтамперометрических и потенциометрических анализов для исследования реакционной способности полифенолов.

Ключевые слова: антиоксидантная активность, ингибирование, кинетика процесса, антиоксидантные емкости продуктов растительного происхождения.

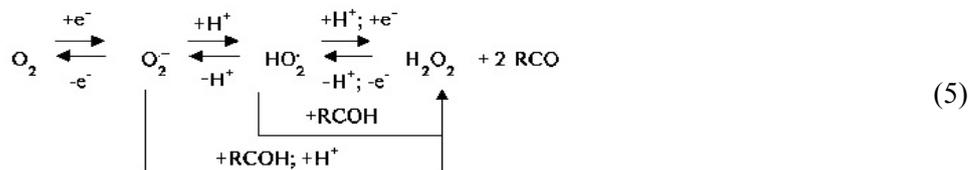
Проблема ингибирования процессов кислородного метаболизма, вызываемого избытком активных форм кислорода (АФК) в организме человека, является одной из наиболее актуальных в настоящее время [1–4]. Повреждения клеточной структуры, вызванные АФК, являются первопричиной нарушения баланса между интенсивностью образования свободных радикалов (СР) и активностью антиоксидантной системы организма и, как следствие, развития серьезных заболеваний [5–7]. Для регулирования свободнорадикальных процессов в организме применяют биологически активные соединения, проявляющие антиоксидантные свойства. В качестве антиоксидантов широко используются препараты как синтетического, так и растительного происхождения. Большое количество исследований посвящено применению полифенольных соединений, в частности флавоноидов, представляющих обширную группу полифенольных соединений, в качестве ингибиторов свободнорадикальных процессов с участием АФК [7–9]. Флавоноиды являются многофункциональными антиоксидантами, так как они способны дезактивировать как липидные алкоксильные и пероксильные радикалы, так и другие АФК; связывать ионы металлов, предотвращая образование свободных радикалов по реакции Фентона, регенерировать токоферол, восстанавливая токофероксильный радикал. Использование биофлавоноидов в подобном качестве является весьма перспективным, так как они легко вступают в процессы метаболического обмена в организме без побочных эффектов, присущих синтетическим аналогам.

Всё разнообразие методик, используемых для определения антиоксидантной и антирадикальной активности, может быть классифицировано по нескольким признакам: по типу источника окисления, окисляемого соединения и способа измерения окисленного соединения, по способу регистрации — волюмометрические, фотометрические, хемилюминесцентные, флуоресцентные и электрохимические. Ранее [10–11] нами была рассмотрена группа оптических методов исследования антиоксидантной активности (АОА). В настоящей работе внимание уделено анализу имеющихся литературных данных исследования АОА с применением электрохимических методов анализа.

Методы оценки *in vitro*, применяемые в настоящее время, длительны и трудоемки и не позволяют оценивать эффективность антиоксидантов относительно влияния на определенные стадии свободнорадикальных процессов [12–13]. Одним из перспективных подходов для проведения подобного рода исследований было применение авторами [14] элементарных окислительно-восстановительных реакций с участием кислорода и метода импульсной вольтамперометрии для определения АОА и антирадикальной активности (АРА) ряда лекарственных растений. Эксперимент проводился в условиях режима поляризации медного электрода в 0,1 М фоновом растворе хлорида натрия. В результате проведенных испытаний определены эффективные концентрации экстрактов лекарственных растений и построены ряды сравнительной оценки их АОА:

*женьшень > родиола > зверобой > элеутерококк > ромашка > толокнянка >
> пустырник > подорожник > эхинацея > шалфей.*

Вольтамперометрический метод определения АОА основан на измерении тока электрохимического восстановления кислорода (ЭВК) на ртутно-пленочном (или стеклографитовом) электроде. Процесс ЭВК является квазиобратимым и протекает в несколько стадий (1–5). Лимитирующими в протонных средах являются объединенные стадии 1–2.



Антиоксиданты (АО), легко и быстро вступающие во взаимодействие с активными кислородными радикалами, влияют на кинетику процесса ЭВК (5). Для большинства АО наблюдается уменьшение тока ЭВК и сдвиг потенциала предельного тока ЭВК в положительную область, что может быть следствием взаимодействия АО с продуктами взаимодействия кислорода. Авторами [15] рассмотрены теоретические закономерности ЭВК на стационарных электродах ограниченного объема в присутствии АО, определены параметры АОА для водно-спиртовых экстрактов растительных объектов, исследованы процессы релаксации ряда оксигенированных инфузионных растворов по отношению к процессу ЭВК с целью расширения возможностей неотложной помощи при острой гипоксии. Авторами [16–18] предложено определение АОА индивидуальных антиоксидантов (глюкоза, аскорбиновая и лимонная кислоты), их смесей, фармпрепаратов на ртутно-пленочном электроде в диапазоне от 0 до 0,6 В, в качестве фонового электролита в водной среде был использован децимолярный раствор сульфата натрия, в апротонной — 0,1 М раствор хлората натрия.

Считается, что многие проблемы вольтамперометрии связаны с электродами. Новое поколение сенсоров, которое сейчас интенсивно развивается, основано на химически модифицированных электродах (ХМЭ). На поверхность электродов наносят химические соединения или полимерные пленки, которые существенным образом изменяют их способность к вольтамперометрическому отклику. Использование ХМЭ в вольтамперометрии расширяет ее возможности как метода анализа. Авторами исследованы теоретические закономерности процесса окисления витамина В₆ (пиридоксина) в условиях нестационарной диффузии на ХМЭ, осложненного наличием предшествующей химической реакции образования промежуточного комплекса с модификатором. В работе [19] применяли метод анодной и циклической вольтамперометрии в постоянноточковом и дифференциально-импульсном режимах с использованием химически модифицированного фталоцианином кобальта электрода. Вольтамперограммы исследуемых растворов регистрировали на стационарных электродах с линейной либо дифференциально-импульсной разверткой потенциала с варьируемой скоростью 20–250 мВ/с. В качестве фонового электролита использовался фосфатный буфер (рН = 6,86). Применена трехэлектродная электрохимическая ячейка, состоящая из рабочего электрода, хлорид-серебряного электрода (ХСЭ) сравнения и вспомогательного ХСЭ. Исследованы антиоксидантные свойства витамина В₆ в зависимости от его структуры, а также его лекарственных форм.

Для исследования АОА препаратов были сняты вольтамперограммы предельного тока ЭВК в присутствии исследуемых веществ в растворе. Для оценки антиоксидантной активности исследуемых веществ были построены зависимости относительного изменения предельного тока ЭВК от времени взаимодействия вещества с активными кислородными радикалами. Степень уменьшения тока ЭВК является показателем АОА исследуемых веществ. По тангенсу угла наклона полученных зависимостей определены коэффициенты АОА веществ по кинетическому критерию $K_{кин}$ (6):

$$K_{кин} = \left(1 - \frac{I_i}{I_0}\right) \cdot \frac{C_{\text{O}_2}^0}{t}, \quad (6)$$

где I_i — ток ЭВК в присутствии АО в растворе, мкА; I_0 — ток ЭВК в отсутствие АО в растворе, мкА; $C_{\text{O}_2}^0$ — исходная концентрация кислорода в растворе, мкмоль/л; t — время протекания реакции взаимодействия антиоксиданта с активными кислородными радикалами, мин.

В обзоре [20] авторами рассмотрено использование электрохимических ДНК-сенсоров для определения биологически активных низкомолекулярных соединений, специфически взаимодействующих с нуклеиновыми кислотами. С помощью ДНК-сенсоров возможно электроаналитическое определение антиоксидантов, основанное на их способности препятствовать разрушению ДНК в присут-

ствии сильных окислителей. При электрохимическом анализе в данных условиях наблюдается уменьшение сигналов, проявляющихся в присутствии ДНК-повреждающих факторов. Существует несколько подходов к оценке повреждения действия ДНК в составе электрохимических сенсоров. Наиболее изучен метод, по которому регистрируют сигналы окисления отдельных оснований в составе ДНК (гуанина, реже аденина), а также 8-оксогуанина (8-оксо-7,8-дигидрогуанин) — индикатора окислительного повреждения ДНК. Вторым по распространенности подходом к оценке повреждения ДНК является электрохимический контроль генерирования активных реагентов, расходуемых в реакции с ДНК. Классическим примером является реакция Фентона, в которой под действием пероксида водорода и ионов Fe^{2+} образуются гидроксильные и супероксидные радикалы. Поскольку реакция протекает в щелочной среде, ионы металла (железа) включают в комплекс с ЭДТА для повышения их гидролитической устойчивости, а для регенерации Fe^{2+} используют либо катодную реакцию [21], либо химические восстановители (например, аскорбиновую кислоту [22]).

Сигнал повреждения ДНК достаточно показателен для того, чтобы определять также вещества, снижающие действие токсикантов. К таким веществам относятся прежде всего антиоксиданты — флавоноиды, полифенолы, некоторые витамины, эффективно подавляющие действие пероксида водорода, супероксидного и гидроксильного радикалов, переводя их в малоактивные и неопасные формы — воду или молекулярный кислород. Как правило, количественное определение антиоксидантов протекает в две стадии — это генерирование активных форм кислорода и оценка защитного действия определяемого соединения по относительному изменению тока маркера или нуклеиновых оснований.

Так, реактив Фентона использовали для оценки АОА растительных экстрактов из *Peumus boldus*, *Baccharis genstelloides*, *Cymbopogon citratus*, *Foeniculum vulgare*, *Mentha piperita* и *Camellia sinensis* с помощью печатного графитового электрода с нативной ДНК, электростатически адсорбированной на поверхности. Сигналом служит пик окисления гуанина, регистрируемый методом квадратновольтной вольтамперометрии [23]. В этих исследованиях использовался также стандартный метод, основанный на фотометрическом измерении скорости захвата стабильного радикала 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила [24]. Реактив Фентона вызывает снижение пика окисления гуанидина, присутствие которого в растворе экстракта частично нивелирует действие окислителя. По результатам тестирования с помощью ДНК-сенсора антиоксидантное действие экстрактов снижается в ряду: *Baccharis genstelloides* > *Peumus boldus* > *Foeniculum vulgare* > *Cymbopogon citratus* > *Camellia sinensis* > *Mentha piperita*. По данным стандартного метода эти антиоксиданты составляют ряд: *Peumus boldus* > *Baccharis genstelloides* > *Camellia sinensis* > *Mentha piperita* > *Foeniculum vulgare* > *Cymbopogon citratus*.

Простой электрохимический способ определения антиокислительной активности флавоноидов, основанный на измерении потенциала полувольты окисления на проточном колонном электроде, предложен авторами [25]. Сообщается, что электрохимическая активность соединений коррелирует со способностью подавлять перекисное окисление липидов.

Новый экспрессный амперометрический способ определения АОА растительных лекарственных препаратов, биологически активных добавок и напитков предложен авторами [26–27]. Он основан на измерении электрического тока, возникающего при окислении исследуемого вещества (или смеси веществ) на поверхности рабочего электрода, находящегося под определенным потенциалом. Чувствительность амперометрического способа определяется как природой рабочего электрода, так и потенциалом, приложенным к нему. В качестве материала рабочего электрода используются: стеклоуглерод, золото, платина, серебро, медь, никель, палладий и др. Потенциал может устанавливаться в пределах от 0 до 2,5 В.

Известно, что амперометрический способ анализа обладает рядом преимуществ: низким пределом обнаружения, высокой селективностью (определяются только соединения, молекулы которых могут окисляться, другие соединения, присутствующие даже в больших концентрациях, не определяются), малым объемом ячейки (0,1–5 мкл), простотой обслуживания.

В условиях амперометрического детектирования хорошо окисляются соединения, содержащие гидроксильные группы, предел их обнаружения на уровне 10^{-9} – 10^{-12} г, в благоприятных условиях некоторые соединения определяются на уровне 10^{-15} г (фемтограммов). Основные и наиболее активные природные антиоксиданты имеют фенольную природу. Это природные полифенолы, разные типы флавоноидов, фенольные оксикислоты, витамины и др. Авторы считают амперометрический способ наиболее подходящим для оценки антиоксидантной активности.

В [28] разработан новый подход к оценке интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья (ЛРС) с помощью электрогенерированного брома, отличающийся экспрессностью и простотой. Электрохимическое окисление бромид-ионов на платиновом электроде в

кислых средах приводит к образованию Br^{3-} , Br_2 , а также короткоживущих радикалов брома ($\text{Br} \dot{\text{O}}_{\text{эл.}}$), адсорбирующихся на поверхности платинового электрода. Образующиеся при электроокислении соединения брома и сам бром легко вступают в радикальные и окислительно-восстановительные реакции, а также реакции электрофильного замещения и присоединения по кратным связям, что позволяет охватить широкий круг биологически активных соединений различного строения, обладающих антиоксидантными свойствами. Поэтому электрогенерированный бром можно использовать в качестве некоторого универсального реагента для оценки АОА растительного сырья.

На примере анализа около 90 объектов растительного происхождения для количественной оценки антиоксидантной способности была предложена новая характеристика — бромная антиоксидантная способность. Эта величина отражает содержание в препаратах биологически активных веществ и может быть использована для оценки качества пищевых продуктов, стандартизации лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе, для контроля технологических процессов в производстве [27]. С использованием электрогенерированных соединений брома в качестве титранта были также определены антиоксидантные емкости продуктов растительного происхождения (настоев лекарственных трав, чаев, вин, бальзамов, пива). Показано, что высокими антиоксидантными свойствами обладают представители растительных биополимеров — лигнины различной ботанической принадлежности [29].

Изучены реакции рутина, танина, коричной и аскорбиновой кислот с электрогенерированным бромом [30]. Установлено, что рутин реагирует с бромом в соотношении 1:4, танин — 1:14, аскорбиновая кислота — 1:2. Кроме того, экспериментально установлено, что кофеин, теofilлин и теобромин, а также витамины B_1 , B_2 , B_3 , РР, растворимые сахара, щавелевая, коричная и лимонная кислоты с электрогенерированным бромом не реагируют и вклад в бромную АОС экстрактов чая не вносят. Исследованы водные и водно-спиртовые экстракты 35 фиточаев. Бромную и хлорную АОС выражали в единицах количества электричества (Кл), затрачиваемого на 100 г сухой травы. Показано, что хлорная АОА примерно в 1,5 раза превышает бромную АОА вследствие большей активности электрогенерированного хлора.

Антиоксидантные свойства фенолокислот — цинариновой, кофейной, хлорогенной, феруловой и розмариновой были определены посредством различных методик, в том числе методом циклической вольтамперометрии. В эксперименте была использована трехэлектродная система — стеклянный угольный электрод, платиновый и насыщенный каломельный электроды. Образцы полифенолов приготавливались в фосфатном буфере при $\text{pH} = 7,4$. Растворы хранились в постоянном токе аргона в период проведения испытаний. Рабочий электрод полировался оксидом алюминия каждый раз непосредственно перед проведением измерений, так как полимерная пленка, образующаяся на поверхности, дезактивирует электрод [31].

Большую популярность среди исследователей snискали потенциметрические методы исследования АОА. Разнообразие используемых методик позволяет применять потенциметрию для детектирования различных АФК.

Авторами [32] предложен метод определения АРА, основанный на принципе косвенного определения пероксил-радикалов с использованием потенциметрического титрования. Данный метод характеризуется быстротой выполнения эксперимента (30 мин), не требует дорогостоящих реагентов и наиболее удобен для исследования водорастворимых АО. В качестве инициатора гидроксил-радикалов используется 2,2'-азобис(2-амидинопропа)дигидрохлорид, распадающийся при инкубации 35–40 °С, реагируя с кислородом воздуха и образуя при этом водорастворимые пероксил-радикалы (схема).

Количество йода, полученного в результате окисления насыщенного раствора йодида калия, потенциметрически оттитровывают 0,25 μM раствором тиосульфата натрия с использованием комбинированного платинового электрода. АРА (%) определяли по формуле (7)

$$APA(\%) = \left(1 - \frac{V' - V_0}{V - V_0} \right) \times 100, \quad (7)$$

где V' и V — количество титранта ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) в присутствии и в отсутствие образца; V_0 — количество титранта в начальное время титрования.

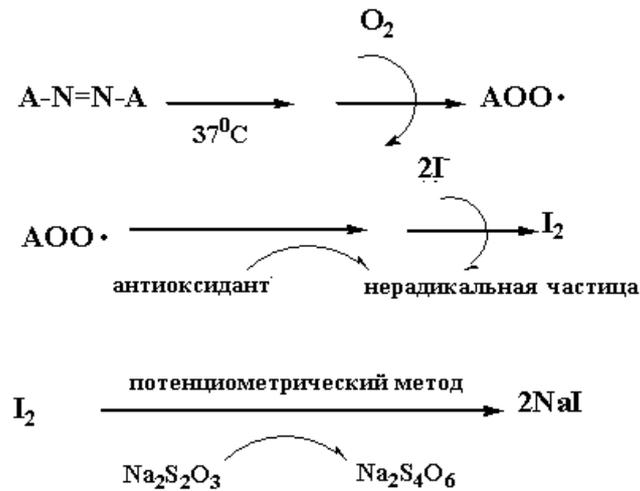
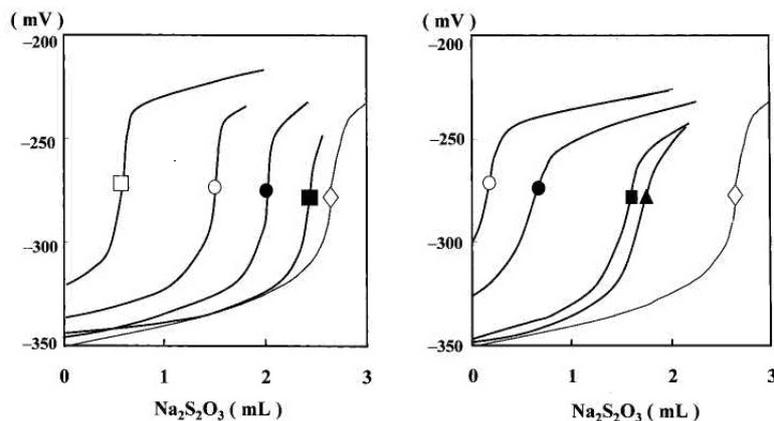


Схема. Потенциометрическое определение гидроксил радикалов

Концентрация антиоксиданта, при которой наблюдается ингибирование 50 % гидроксильных радикалов (IC_{50}), рассчитывается из данных графика зависимости АРА от концентрации. Были исследованы АРА различных флаваноидов, включая 21 вид катехинов чая, а также экстрактов овощей. На рисунке 1 представлены кривые титрования аскорбиновой кислоты (АК) и эпигаллокатехин-О-галлата (ЭПКГ).



Концентрации антиоксидантов в реакционной смеси: \diamond — контроль; \blacksquare — 1,67 μM ; \blacktriangle — 3,37 μM ; \bullet — 16,67 μM ; \circ — 33,33 μM ; \square — 66,67 μM [32]

Рисунок 1. Изменение электрического потенциала АК и ЭПКГ при автоматическом титровании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Предлагается простой экспрессный потенциометрический способ оценки АОА фитопрепаратов, соков, биологических субстратов и др. по аскорбиновой кислоте [33]. По значению окислительно-восстановительных потенциалов аскорбиновая кислота среди АО является одним из наиболее сильных восстановителей и, следовательно, образующаяся редокс-пара является потенциалопределяющей. В качестве электродов с потенциометрическим откликом на содержание аскорбиновой кислоты нами исследованы платиновый и графитовый, модифицированный йодом и берлинской лазурью соответственно, и медно-оксидный. Исследования проводили в ацетатном буферном растворе ($\text{pH} = 4,67$) и на фоне 0,1 М КСI под током аргона. Берлинскую лазурь на поверхности графитового электрода получали электролизом соответствующих солей, платиновый электрод модифицировали йодом за счет адсорбции. Показано, что йод-йодидный платиновый электрод, в отличие от модифицированного берлинской лазурью графитового электрода, очень чувствителен к растворенному кислороду. Поэтому определения на этом электроде нужно проводить в инертной атмосфере. Установлено, что на электродах, модифицированных йодом и берлинской лазурью, имеется линейная зависимость потенциала от концентрации аскорбиновой кислоты в интервале $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М. Изменение

потенциала (ΔE) в указанном интервале концентраций аскорбиновой кислоты на электродах, модифицированных йодом и берлинской лазурью, составляет 400 и 200 мВ соответственно. На медно-оксидном электроде линейная зависимость отсутствует.

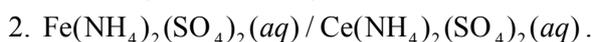
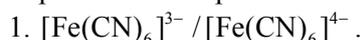
С использованием методов потенциометрии и циклической вольтамперометрии была исследована АОА фенолпропионовых кислот — кофеиновой, феруловой, *n*-кумаровой, коричной кислот, а также схожих фенольных соединений — галловой, ванилиновой кислот, метилгаллата. Наименьший окислительный потенциал в эксперименте вольтамперометрии и наибольший восстановительный потенциал в потенциометрии ΔE показали кофейная, галловая кислоты и метилгаллат, что напрямую указывает на их наибольшую АОА [34].

Потенциометрическое титрование с платиновым электродом в качестве индикаторного электрода, помещенного в анодное пространство электрохимической ячейки, наряду с насыщенным каломельным электродом сравнения, отделенного стеклом от катодного пространства, содержащего противозлектрод, было применено для определения АОА серии вин Хорватии. В качестве вещества-стандарта была использована галловая кислота. Кривые титрования были построены в координатах время – потенциал [35]. Данный метод имеет следующие преимущества: быстрота измерения, недорогое оборудование, маленькие объемы образцов, хорошо воспроизводимые результаты. Метод был оптимизирован относительно различных параметров, включая рН (от 2,0 до 11,0). Установлено, что наиболее подходящим является уровень рН = 2,0.

Пригодность заместительного потенциометрического титрования с электрогенерированным хлором для количественного определения АОА была определена в [36]. Титрование с электрогенерированными галогенами рассмотрено в ряде публикаций [37–39] в качестве метода измерения АОА как водо-, так и жирорастворимых антиоксидантов. Хлор, ввиду своей высокой реакционной способности, способен принимать участие в различных реакциях (радикальные, окислительно-восстановительные, электрофильного замещения и т.д.), что обеспечивает широкий спектр применения для титрования с электрогенерированным хлором. Авторами проведена корреляция полученных потенциометрических данных с результатами спектрофотометрического теста Фолина-Чоколтеу.

Автором [40] рассмотрено 2 вида титрования: смесь анализируемых окислителей восстанавливается смесью титрантов-восстановителей и смесь анализируемых восстановителей окисляется смесью титрантов-окислителей.

Проведено сравнение следующих индикаторных систем определения АОА посредством потенциометрического титрования:



3. Смесь аскорбиновая кислота – ЭДТА – уксусная кислота / N-бромсукцинимид (NBS) – уксусная кислота.

4. Катехол – ЭДТА – уксусная кислота / N-бромсукцинимид (NBS) – уксусная кислота.

Используя математические выкладки, приведенные в работе, автор рассчитывает АОА компонентов исследуемых смесей.

Указанная выше индикаторная система $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ широко используется группой авторов для определения АОА вин, настоек, растительных экстрактов при помощи потенциометрического титрования [41]. Определение АОА основано на взаимодействии АО с медиаторной системой $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, реакция протекает в буферном растворе рН = 7,2. Потенциал системы измеряется до и после введения исследуемого образца (8)–(9):

$$E = E_0 + b \cdot \lg \frac{C_{ox}}{C_{red}}, \quad (8)$$

$$E_1 = E_0 + b \cdot \lg \frac{C_{ox} - X}{C_{red} + X}, \quad (9)$$

где E и E_1 — потенциал системы до и после введения образца антиоксиданта; E_0 — стандартный потенциал медиаторной системы; X — концентрация антиоксиданта.

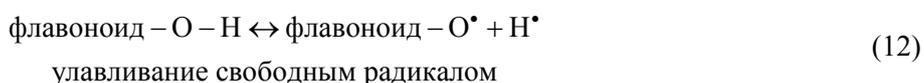
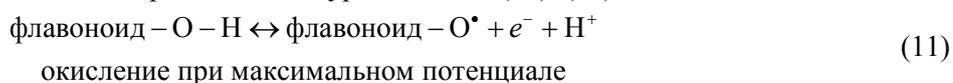
АОА рассчитывается согласно следующему уравнению (10):

$$AOA = \pm \frac{C_{Ox} - \alpha C_{Red}}{1 + \alpha}, \quad (10)$$

где C_{Ox} и C_{Red} — концентрации окисленной и восстановленной форм медиатора соответственно; $\alpha = 10^{(E_1 - E)/b}$, $b = 2,3RT / nF$.

Проведен сравнительный регрессионный анализ данных, полученных с использованием потенциометрического титрования, и данных ингибирования DPPH и ABTS стабильных свободных радикалов спектрофотокolorиметрическими методами, супероксид-анион-радикала — хемолюминесцентным методом. Наибольшее значение коэффициента регрессии $r^2 = 0,99$ наблюдается при сравнении потенциометрии с результатами теста DPPH-радикала [42].

Для оценки АОА продуктов питания, напитков и лекарственных форм часто используется хроматография с амперометрическим детектированием (АД) [43]. Большинство природных биологически активных соединений имеют фенольный гидроксил и способны окисляться на электроде, поэтому АД идеально подходит для их определения, а в совокупности с хроматографией, обладающей широким спектром свойств — высокой чувствительностью методов, низким пределом обнаружения, полнотой разделения смесей, экспрессностью анализов, — позволяет достичь высоких результатов при исследовании антиокислительных свойств различных классов соединений. Электрохимическое окисление может быть использовано [44] как модельное при измерении активности поглощения свободных радикалов в соответствии с нижеприведенными уравнениями (11)–(12):



Обе реакции включают разрыв одной и той же связи O–H. Следовательно, способность к захвату свободных радикалов флавоноидами или другими полифенолами может измеряться величиной окисляемости данных соединений на рабочем электроде. АОА оценивали по суммарной площади на хроматограммах после АД [45].

Заключение

Анализируя представленные в обзоре данные, можно утверждать, что электрохимические методы создают разумную альтернативу традиционным методам анализа антиоксидантных свойств природных биологически активных соединений, они характеризуются высокой чувствительностью, точностью, экспрессностью анализа. Разнообразие используемых методик позволяет подобрать оптимальные условия для определения АОА любого класса соединений.

Список литературы

- 1 Biesalski H.K. Polyphenols and inflammation: basic interactions // *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care*. — 2007. — № 10. — P. 724–728.
- 2 Scalbert A. et al. Dietary polyphenols and the prevention of Diseases // *Food science and nutrition*. — 2005. — № 45(4). — P. 287–306.
- 3 Pietta P.-G. Flavonoids as Antioxidants // *J. Nat. Prod.* — 2000. — № 63. — P. 1035–1042.
- 4 Harborne J.B., Baxter H. The handbook of natural flavonoids // New York: John Wiley and son, 1999. — Vol. 1–2.
- 5 Hertag M.G., Feskens E.J., Hallman P.C. et al Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphenelderly study // *Lancet*. — 1993. — Vol. 342. — P. 1007–1011.
- 6 Havsteen B. Flavonoids, a class of natural products of high pharmacological potency // *Biochem Pharmacol.* — 1983. — Vol. 32(7). — P. 1141–1148.
- 7 Владимиров Ю.А. Свободные радикалы и антиоксиданты // *Вестн. АМН РФ*. — 1998. — № 7. — С. 43–51.
- 8 Robert J Nijveldt, Els van Nood, Danny E.C. van Hoorn et al Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications // *Am. J. Clin. Nutr.* — 2001. — 74:418–25.
- 9 Cuvelier M.E. Behavior of phenolic aiiioxrdanH in a partitioned medium: structure-activity relationship // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* — 2000. — Vol. 11. — № 3. — P. 819–823.
- 10 Машенцева А.А., Казбекова А.Т., Сейтембетов Т.С. Оптические методы исследования антиоксидантной активности полифенольных соединений и экстрактов на основе растительного сырья in vitro и in vivo // *Вестн. КарГУ. Сер. Химия*. — 2009. — № 1(53). — С. 26–34.
- 11 Сейтембетов Т.С., Машенцева А.А., Сейтембетова А.Ж. и др. Сравнительное исследование антиоксидантной активности полифенольных соединений и суммарных фитопрепаратов in vitro и in vivo (обзор) // *Фарм. бюлл.* — 2009. — № 5–6. — С. 28–30.
- 12 Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // *Химия растит. сырья*. — 2004. — № 3. — С. 63–75.

- 13 *Magalhães Luís M., Segundo Marcela A., Reis Salette, Lima José L.F.C.* Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties // *Analytica chimica acta*. — 2008. — Vol. 613(1). — P. 1–19.
- 14 *Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е., Нестюк Н.В.* Антиоксидантные свойства лекарственных растений // *Хим.-фарм. журнал*. — 2008. — № 1. — С. 26–29.
- 15 *Аврамчик О.А.* Закономерности процесса электровосстановления кислорода в присутствии антиоксидантов и их применение в аналитической практике // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 — Аналитическая химия. — Томск, 2006. — 21 с.
- 16 *Korotkova E.I., Karbainov Y.A., Avramchik O.A.* Investigation of antioxidant and catalytic properties of some biologically active substances by voltammetry // *Anal. Bioanal. Chem.* — 2003. — Vol. 375. — № 3. — P. 465–468.
- 17 *Korotkova E.I., Avramchik O.A., Kagiya T. et al* Study of antioxidant properties of a water-soluble vitamin E derivative — Tocopherol monoglucoside (TMG) by differential pulse voltammetry // *Talanta*. — 2004. — Vol. 63. — № 3. — P. 729–734.
- 18 *Avramchik O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V. et al* Investigation of antioxidant properties of some complex compounds of lithium // *J. Pharm. Biomed. Anal.* — 2005. — Vol. 37. — P. 1149–1154.
- 19 *Боев А.С.* Вольтамперометрическое определение форм витамина В₆ с помощью химически модифицированного фта-лоцианином кобальта электрода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2008. — 21 с.
- 20 *Евтюгин Г.А., Будников Г.К., Порфирьева А.В.* Электрохимические ДНК-сенсоры для определения биологически активных низкомолекулярных соединений // *Российский хим. журнал*. — 2008. — Т. LII. — № 2. — С. 66–79.
- 21 *Fojta M., Kubicarova T., Palecek E.* Sensitive voltammetric detection of DNA damage at carbon electrodes using DNA repair enzymes and an electroactive osmium marker // *Biosens. Bioelectron.* — 2000. — Vol. 15. — P. 107–115.
- 22 *Fojta M.* Voltammetry of osmium-modified DNA at a mercury film electrode: Application in detecting DNA hybridization // *Electroanalysis*. — 2002. — Vol. 14. — P. 1449–1463.
- 23 *Mello L.D., Hernandez S., Marrazza G. et al* Investigations of the antioxidant properties of plant extracts using a DNA-electrochemical biosensor // *Biosens. Bioelectron.* — 2006. — Vol. 21. — P. 1374–1382.
- 24 *Molyneux P.* Use of DPPH to estimate antioxidant activity // *Songklanakarin J. Sci. Technol.* — 2004. — Vol. 26. — P. 211–219.
- 25 *Yang B., Kotani A., Arai K., Kusu F.* Estimation of the antioxidant activities of flavonoids from their oxidation potentials // *Analytical Sciences (Japan)*. — 2001. — Vol. 17. — P. 599–604.
- 26 *Пахомов В.П., Яшин Я.И., Яшин А.Я. и др.* Способ определения суммарной антиоксидантной активности биологически активных соединений. Решение о выдаче патента на изобретение № 2003123072/15 (024964).
- 27 *Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Гайсина Г.Х., Будников Г.К.* Применение электрогенерированного брома для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе // *Журнал аналит. химии*. — 2002. — Т. 57. — № 6. — С. 666–670.
- 28 *Абдуллин И.Ф., Чернышева Н.Н., Турова Е.Н., Офицеров Е.Н.* Экспрессная оценка антиоксидантной активности растительного сырья // *Химия и технология растительных веществ: Материалы II Всероссийск. конф.* — 2002. — С. 77–78.
- 29 *Лапин А.А., Борисенков М.Ф., Карманов А.П. и др.* Антиоксидантные свойства продуктов растительного происхождения // *Химия растит. сырья*. — 2007. — № 2. — С. 79–83.
- 30 *Турова Е.Н.* Электрохимическая оценка антиоксидантной способности некоторых фитопрепаратов // *Поволжск. конф. по аналит. химии: Тез. докл.* — Казань, 2001. — С. 136.
- 31 *Psotova J., Lasovsky J., Vičar J.* Metal-chelating properties, electrochemical behavior scavenging and cytoprotective activities of six natural phenolics // *Biomed. Papers*. — 2003. — № 147(2). — P. 147–153.
- 32 *Sano M., Yoshida R., Degawa M. et al.* Determination of peroxyl radical scavenging activity of flavonoids and plant extracts using an automatic potentiometric titrator // *J. Agric. Food Chem.* — 2003. — Vol. 51. — № 10. — P. 2912–2916.
- 33 *Абдуллин И.Ф.* Потенциометрическая оценка антиоксидантной способности по аскорбиновой кислоте // *Поволжск. конф. по аналит. химии: Тез. докл.* — Казань, 2001. — С. 129.
- 34 *Galato D., Ckless K., Susin M.F. et al* Antioxidant capacity of phenolic and related compounds: correlation among electrochemical, visible spectroscopy methods and structure-antioxidant activity // *Redox Rep.* — 2001. — Vol. 6(4). — P. 243–50.
- 35 *Piljac J. et al.* Phenolic Content and Antioxidant Activity of Croatian Wines // *Food Technol. Biotechnol.* — 2005. — Vol. 43(3). — P. 271–276.
- 36 *Martinez S., Valek L., Piljac J., Metiko{Hukovi} M.* Determination of wine antioxidant capacity by derivative potentiometric titration with electrogenerated chlorine // *Eur. Food Res. Technol.* — 2004. — Vol. 220. — P. 658–661.
- 37 *Castaignede V., Durliat H., Comtat M.* Amperometric and potentiometric determination of catechin as model of polyphenols in wines // *Anal. Lett.* — 2003. — Vol. 36. — P. 1707–1720.
- 38 *Westerhoff P., Chao P., Mash H.* Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine // *Water Res.* — 2004. — Vol. 38. — P. 1502–1513.
- 39 *Kilmartin P.A., Zou H., Waterhouse A.L.* Correlation of wine phenolic composition versus cyclic voltammetry response // *Am. J. Enol. Vitic.* — 2002. — Vol. 53. — P. 294–302.
- 40 *Edens G.J.* Redox titration of antioxidant mixtures with N-bromosuccinimide as titrant: analysis by non-linear least-squares with novel weighting function // *Japan Soc. for Anal. Chem.* — 2005. — Vol. 21. (11). — P. 1349–1354.
- 41 *Shpigun L., Arharova M., Brainina Kh., Ivanova A.* Flow injection potentiometric determination of total antioxidant activity of plant extracts // *Anal. Chimica Acta*. — Vol. 573–574. — P. 419–426.
- 42 *Brainina Kh., Ivanova A., Sharafutdinova E. et al* Potentiometry as a method of antioxidant activity investigation // *Talanta*. — 2007. — Vol. 71. — Issue 1. — P. 13–18.
- 43 *Семенустая Е.Н., Ларионов О.Г.* Изучение состава и антиоксидантной активности растительных экстрактов методом ВЭЖХ с УФ- и амперометрическим детектированием // *Хим.-фарм. журнал*. — 2008. — Т. 42. — С. 43–48.
- 44 *Peyrat-Maillard M.N., Bonnely S., Berset C.* Determination of the antioxidant activity of phenolic compounds by coulometric detection // *Talanta*. — 2000. — Vol. 51. — P. 709–716.

А.А.Машенцева, А.Т.Қазбекова, Т.С.Сейтебетов

**ПОЛИФЕНОЛДЫ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ АНТИОКСИДАНТТЫ БЕЛСЕНДІЛІГІН
ЗЕРТТЕУ ҮШІН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРДІ ҚОЛДАНУ**

Мақалада полифенолды қосылыстардың антиоксиданттық белсенділігін зерттеудің методологиялық аспектілері қазіргі заманға сай электрохимиялық әдістері қолдану арқылы қарастырылған. Ұсынылған әдеби деректер оттектің белсенді формаларының полифенолдық қосылыстар мен тежелу процестерін зерттеу үшін вольтамперометрияны және потенциометрияны қолданудың болашағы зор екенін айғақтайды.

A.A.Mashentseva, A.T.Kazbekova, T.S.Seitembetov

**THE USE OF ELECTROCHEMICAL METHODS FOR THE DETERMINATION
OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF POLYPHENOLS**

The methodological aspects of the antioxidant activity investigations of polyphenols using modern electrochemical assays were studied. The literature data presented in the paper are indicated the great perceptivity of voltammetry and potentiometry assays for investigations reactive species inhibition by polyphenols.

Е.К.Жумадилов

Карагандинский государственный технический университет

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba)

Исследованы электрофизические свойства новых ферритов $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba). Взяты температурные зависимости в интервале 300–400 К. Для каждого соединения экспериментально рассчитана в разрешенной зоне взаимосвязь $\lg \sigma = f(1/T)$ и оценены энергии активации. С помощью динамической колориметрии в интервале 198–673 К определены теплоемкости перечисленных выше соединений. В графической зависимости $C_p^0 = f(T)$ для соединений $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ и $\text{LaBaFe}_2\text{O}_5$ наблюдались аномальные эффекты. Выведены уравнения, характеризующие взаимосвязь $C_p^0 = f(T)$.

Ключевые слова: манганиты, температурные зависимости электропроводности, энергия активации, теплоемкость ферритов.

Сложные оксидные соединения — манганиты состава LnMMnO_3 с перовскитоподобной структурой, содержащие ионы редкоземельных металлов, обнаруживающие колоссальное магнетосопротивление [1], отличаются также сильным изменением электрического сопротивления материалов при воздействии магнитного поля. Большой интерес вызывают сверхпроводящие купраты типа $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2], а также феррокупраты LnBaCuFeO_5 , описанные в [3]. Это вызвано уникальным сочетанием физических и физико-химических свойств, которые могут найти широкое применение при создании материалов многофункционального назначения.

В настоящей работе изучены температурные зависимости электропроводности новых керамических образцов состава $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ (Me — Ca, Sr, Ba), на линейных участках зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ определена ширина запрещенной зоны и оценена энергия активации, приведены результаты экспериментального определения теплоемкости в интервале 198–673 К, выведены уравнения зависимостей $C_p^0 = f(T)$.

Как известно [4], электропроводность полупроводников определяется проводимостью двух видов носителей — электронов и дырок — и описывается уравнением:

$$\sigma = ne^- \mu_- + pe^+ \mu_+, \quad (1)$$

где n и p — концентрация электронов и дырок; e^- и e^+ — заряды; μ_- и μ_+ — подвижности. Если для чистейшего полупроводника концентрации электронов и дырок одинаковы ($n = p$), заряды также одинаковы по абсолютной величине ($|e^-| = |e^+|$), то вклад в электропроводность определяется их подвижностями.

В зависимости от типа полупроводника (электронного или дырочного) электропроводность определяется концентрацией электронов или дырок.

Для сравнительно узкого интервала температур подвижности носителей изменяются незначительно, т.е. электропроводность определяется главным образом концентрацией носителей. Таким образом, температурная зависимость электрической проводимости должна выражаться функцией энергии активации:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(-\Delta E_A/2kT). \quad (2)$$

Отсюда вытекает, что $\lg \sigma$ является в первом приближении линейной функцией обратной температуры:

$$\lg \sigma = -Q/T + \lg \sigma_0, \quad (3)$$

где Q пропорциональна энергии активации ΔE_A .

На рисунках 1–3 представлены температурные зависимости электропроводности для трех соединений $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$, где Me — Ca (рис. 1), Sr (рис. 2), Ba (рис. 3), в интервале 300–500 К. Экспериментальные результаты получены по двухэлектродной схеме на плоских таблетках диаметром 10 мм, электроды нанесены вжиганием серебряной пасты.

На всех графиках зависимость $\lg \sigma$ от обратной температуры ($10^4/T$, К) выражается прямыми линиями в пределах, где энергия активации ΔE_A и подвижности μ постоянны.

Для всех соединений по экспериментальным данным рассчитаны ширина запрещенной зоны и температурный коэффициент сопротивления.

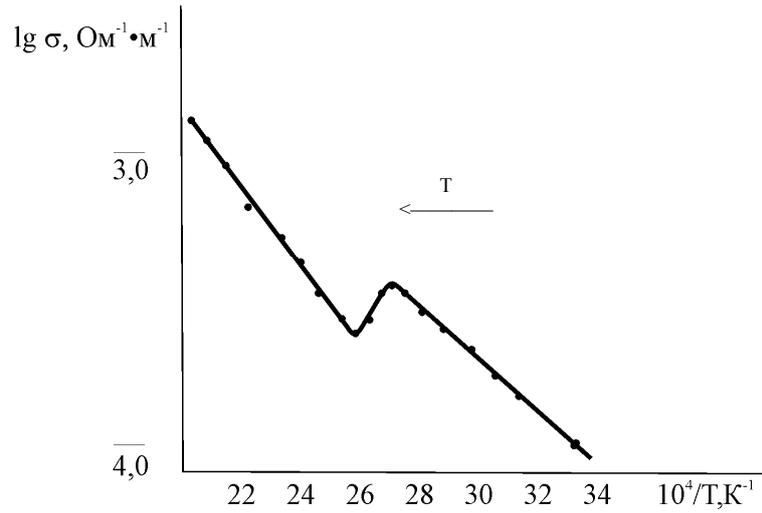


Рисунок 1. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры для феррита кальция $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$

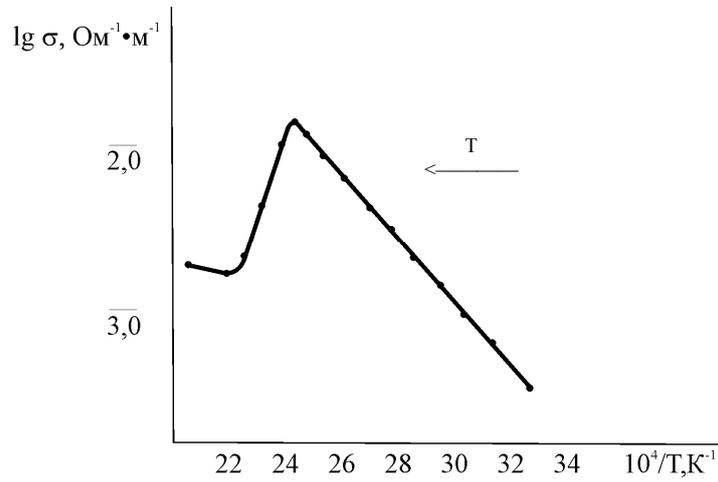


Рисунок 2. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры для феррита стронция $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$

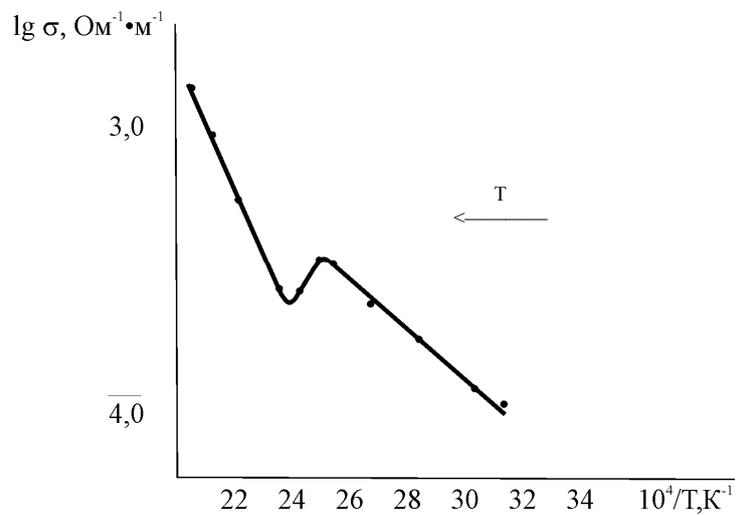


Рисунок 3. Зависимость электропроводности ($\lg \sigma$) от температуры для феррита бария $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$

$\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$: в интервале 320–370 К ширина запрещенной зоны 1,00 эВ, в интервале 390–500 К $\Delta E = 1,35$ эВ, в интервале 370–390 К наблюдается уменьшение электропроводности, т.е. положительный температурный коэффициент сопротивления α_T , равный $+0,01 \text{ K}^{-1}$.

$\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$: в интервале 300–410 К $\Delta E_A = 2,00$ эВ, на участке 460–490 К $\Delta E_A = 1,37$ эВ и в диапазоне 410–460 К $\alpha_T = +0,14 \text{ K}^{-1}$.

$\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$: для участка 330–390 К $\Delta E_A = 0,9$ эВ, 420–490 К $\Delta E_A = 2,05$ эВ, 400–420 К $\alpha_T = +0,02 \text{ K}^{-1}$.

Так как энергия активации ΔE_A гораздо меньше, чем ширина запрещенной зоны ΔE_A , то и наклон в зависимости $\lg \sigma = f(10^4 / T)$, отвечающий примесной проводимости, должен быть меньше, чем отвечающий «собственной» проводимости чистого полупроводника. Действительно, для $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ и $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ это наблюдается. Рассмотрение температурной зависимости электрической проводимости для указанных соединений приводит к выводу, что переход от области примесной проводимости (низкотемпературная часть) к области собственной проводимости проявляется S-образным участком.

S-образный участок обусловлен тем, что электроны донорной примеси полностью перебросены в зону проводимости (или электроны валентной зоны на акцепторные уровни) при более низкой температуре и с приближением к S-образному участку полупроводник как бы вступил в область насыщения, т.е. концентрация электронов с ростом температуры остается неизменной.

Поскольку $dn/dT \rightarrow 0$, то с дальнейшим увеличением температуры падающая подвижность сначала сдерживает рост проводимости, а затем меняет знак $d\sigma/dT$ — электропроводность начинает падать (положительный температурный коэффициент сопротивления). При достаточном приближении к области собственной проводимости температурный коэффициент электропроводности вновь становится положительным за счет быстрого роста с температурой концентрации собственных носителей.

Для $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ наблюдается отступление от этой закономерности. В интервале 410–460 К в зависимости $\lg \sigma = f(10^4 / T)$ происходит достаточно резкий перелом. Этот эффект наблюдается в существенно большом температурном диапазоне (50 К), и положительный температурный коэффициент сопротивления α_T гораздо выше ($0,14 \text{ K}^{-1}$), чем для $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($\alpha_T = +0,01 \text{ K}^{-1}$) и для $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($\alpha_T = +0,02 \text{ K}^{-1}$). По-видимому, это можно связать с какими-то существенными структурными изменениями. Следует отметить также, что в низкотемпературной области ширина запрещенной зоны гораздо выше ($\Delta E = 2,0$ эВ), чем для феррита кальция (1,0 эВ) и феррита бария (0,9 эВ).

Теплоемкость ферритов исследовали в интервале температур 198–673 и 298,15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400. Опыты проводились в режиме монотонного нагрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду при перепадах температур между образцом и средой 3–30 К. При таких перепадах температур измеряются времена запаздывания температуры на тепломере. Следует отметить, что значение перепада температуры определяется величиной теплового потока. Измерительная схема прибора обеспечивает измерения уровня температур в фиксированных точках через 25 К. Применение прибора ограничивается объемной теплоемкостью $C_p^0 = 10 \times 10^6 \text{ Дж/К}\cdot\text{м}^3$. Тепломером являлся преобразователь теплового потока, который обеспечивал измерения потоков, выравнивал температуру поверхности образца, давал возможность проводить градуировку непосредственно в тепловом блоке для учета погрешностей. Хладагентом служил жидкий азот. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часа. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10,0 \%$.

При наших исследованиях систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. О достоверности полученных значений теплоемкости может свидетельствовать тот факт, что опытное значение стандартной теплоемкости арсената натрия Na_3AsO_4 , определенное нами, равно $169,1 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, что удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной ($170,3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$), приведенной в справочнике [5]. Кроме того, работа калориметра проверена путем определения теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученное значение $C_p^0(298,15) \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, равно $76,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, удовлетворительно согласуется с его справочной рекомендованной величиной, равной $79,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$. Эти данные показывают не только достоверность полученных результатов,

но и пренебрежимо малое значение систематической ошибки, как, например, измерение погрешности температуры.

На основании полученных экспериментальных данных на рисунках 4–7 представлены графики зависимостей молярных теплоемкостей ферритов $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5,5}$ [6]: рисунок 4 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$, рисунок 5 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$, рисунок 6 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$, рисунок 7 — график зависимости $C_p^0 = f(T)$ $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$.

Для $\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ и $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ зависимость $C_p^0(T)$ носит монотонный характер (рис. 4, 5), тогда как для ферритов стронция и бария (рис. 6, 7) наблюдаются λ -образные пики, относящиеся, вероятно, к фазовым переходам II рода. Природа фазового перехода II рода связана с электронными переходами, т.е. эффектами Шоттки, катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения, магнитных моментов ферритов. При превращениях II рода ферриты поглощают дополнительную теплоту в некотором интервале температур, что и вызывает аномальное увеличение теплоемкости. При температуре максимума кривой теплота не поглощается.

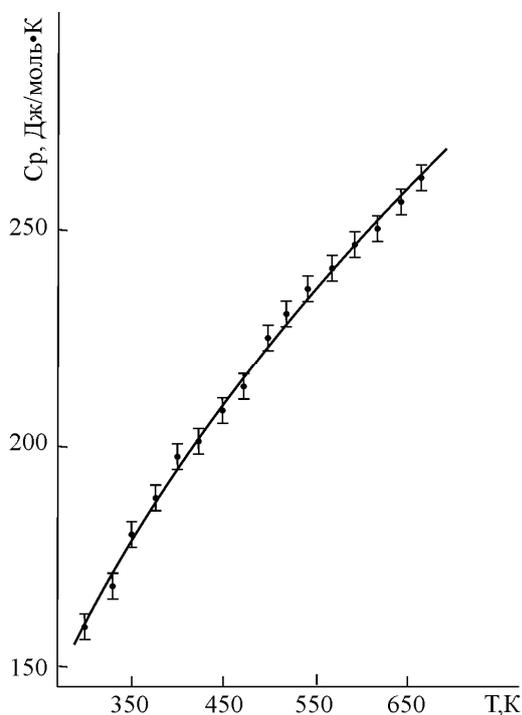


Рисунок 4. Зависимость теплоемкости $\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

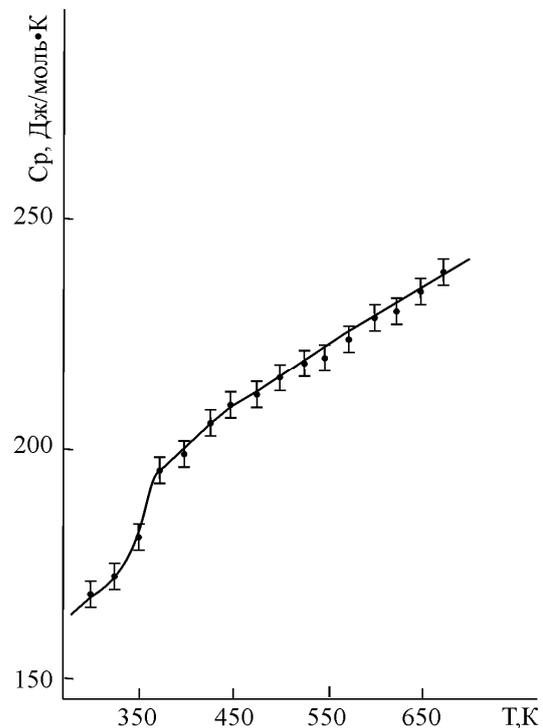


Рисунок 5. Зависимость теплоемкости $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

Т а б л и ц а

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей ферритов

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
$\text{LaMgFe}_2\text{O}_{5,5}$	$131,2 \pm 9,1$	$202,7 \pm 14,1$	$27,3 \pm 1,9$	298,15–673
$\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$	$201,5 \pm 14$	$70,0 \pm 5,1$	$47,3 \pm 3,2$	298,15–673
$\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$	$18,7 \pm 1,3$	$640,8 \pm 45,6$	$3,7 \pm 0,3$	198–398
	$1033,1 \pm 73,4$	$-(1914,0 \pm 136,1)$	–	398–423
	$140,9 \pm 10,0$	$284,4 \pm 20,2$	$67,5 \pm 4,8$	423–673
$\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$	$82,0 \pm 5,5$	$524,6 \pm 35,4$	$10,9 \pm 0,7$	198–373
	$552,4 \pm 37,2$	$-(757,5 \pm 51,0)$	–	373–473
	$781,2 \pm 52,7$	$-(385,6 \pm 26,0)$	$905,3 \pm 61,0$	473–673

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

На основании полученных экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости ферритов (табл.).

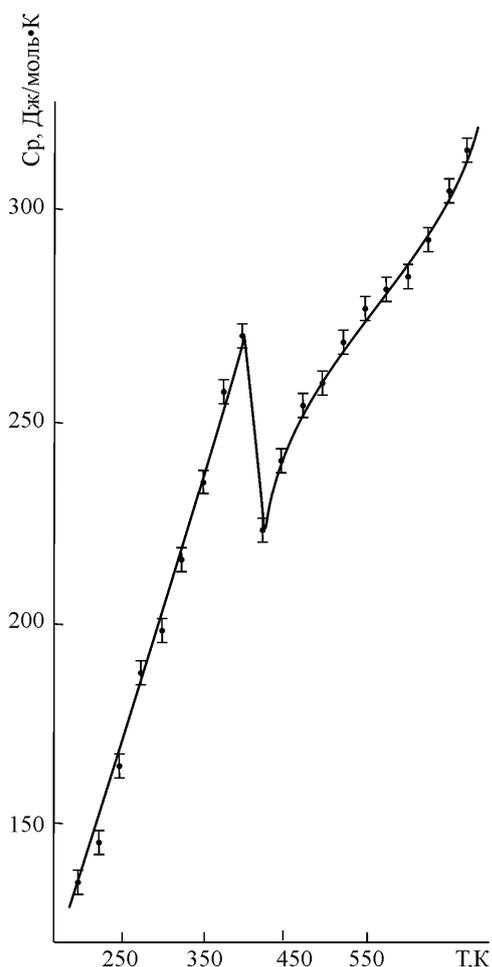


Рисунок 6. Зависимость теплоемкости $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

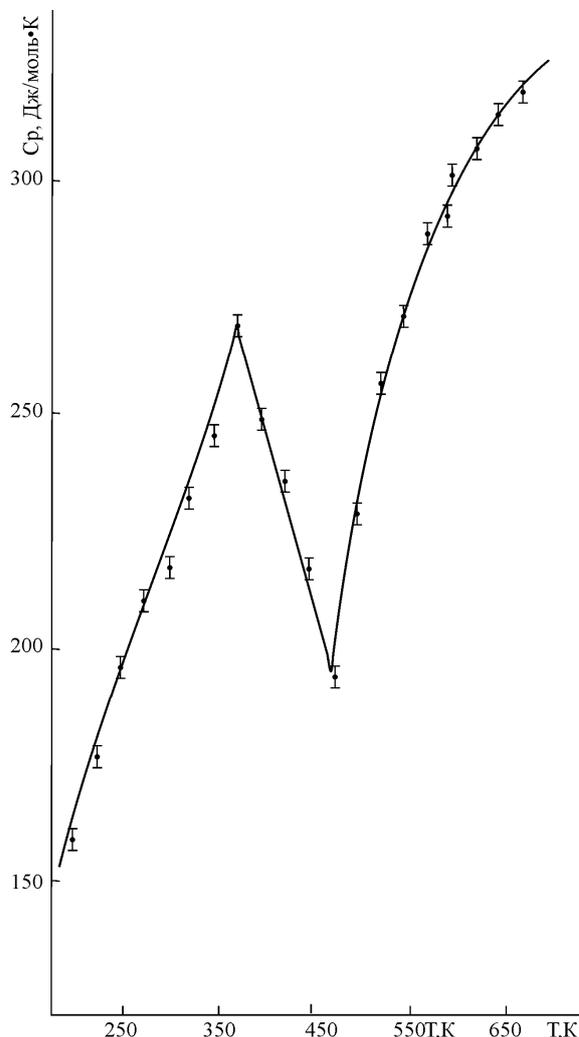


Рисунок 7. Зависимость теплоемкости $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры в интервале 298,15–673 К

Сопоставление результатов электрофизических и термодинамических исследований показывает, что температуры фазовых переходов совпадают в пределах погрешностей измерений. Следует отметить, что если калориметрические измерения на ИТ-С-400 обеспечивают измерение температур через интервал в 25 К, то электрофизические характеристики фиксировались через 5 К. Хотя по термодинамическим данным для образца $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ четко обозначенного фазового перехода и не наблюдается (рис. 5), но в области температур 390–430 К имеется излом зависимости $C_p(T)$.

Список литературы

- 1 Крылова И.В. Экзоэмиссия вблизи фазовых переходов эпитаксиальных плёнок манганитов с колоссальным магнетосопротивлением // Известия РАН. Сер. хим. — 2001. — № 3. — С. 343.
- 2 Третьяков Д.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 1. — С. 3.
- 3 Клындюк А.И., Чижова Е.А. Влияние дефицита катионов на структуру и свойства слоистого феррокупрата лантана бария // Журнал неорганической химии. — 2008. — Т. 53. — № 4. — С. 579.
- 4 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. — 791 с.
- 5 Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П.Глушко. — Вып. 10. — Ч. 1. — М., Наука. — 300 с.

6 Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Едидильбаева С.Т., Касенова Ш.Б. Термодинамические свойства ферритов $\text{LaCaFe}_2\text{O}_{5.5}$ // Термодинамика и кинетика равновесных и неравновесных химических процессов: Материалы науч.-практ. конф., посвящ. 70-летию со дня рожд. проф. Х.К. Оспанова / Вестник КазНУ. Сер. хим. — 2002. — № 3. — С. 21–22.

Е.К.Жұмаділов

**$\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ (Me — Ca, Sr, Ba) ФЕРРИТТЕРДІҢ ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІ
ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ТЕМПЕРАТУРАҒА ТӘУЕЛДІЛІГІ**

Жаңа ферриттердің $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ (Me — Ca, Sr, Ba) электрофизикалық қасиеттері зерттелді. Электрөткізгіштіктің 300–400 К ауқымындағы температураға тәуелділігі алынды. Тәжірибелік мәліметтерден әрбір қосылыстар үшін $\lg \sigma = f(1/T)$ тәуелділіктің сызықтық бөлігінен рұқсат етілмеген зоналардың ені есептелді және активтену энергиясы бағаланды. Динамикалық калориметрдің көмегімен 198–673 К ауқымында аталған қосылыстардың жылу сыйымдылығы анықталды. $C_p^\circ = f(T)$ тәуелділік сызбасында $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5.5}$ және $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5.5}$ ферриттері үшін аномалдық эффектілер байқалды. $C_p^\circ = f(T)$ тәуелділігін сипаттайтын тендеу шығарылды.

E.K.Zhumadilov

**THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL AND THERMODYNAMIC
PROPERTIES OF FERRITES $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ (Me — Ca, Sr, Ba)**

The electrophysical properties of new ferrites $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ (Me — Ca, Sr, Ba) have been analyzed. The electroconductivity dependences with temperature range from 300–490 K have been calculated. With the help of experimental data from line parts of dependences $\lg \sigma = f(1/T)$ for each compound the width of prohibited zone has been calculated and the activation energy has been estimated. The heat of this compound has been analyzed with the dynamic calorimetric method with interval 198–673 K. There were anomalous effects in the graphs $C_p^\circ(T)$ of ferrite $\text{LaSrFe}_2\text{O}_{5.5}$ and $\text{LaBaFe}_2\text{O}_{5.5}$ dependences. The equation describing the dependences $C_p^\circ = f(T)$ has been deduced.

О.П.Лойко¹, А.И.Халитова¹, Б.И.Тулеев²¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;²АО Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КВЕРЦЕТИНА С ЖЕЛЕЗОМ (III)**

Исследованы реакции взаимодействия в водно-спиртовой среде кверцетина с железом (III). Определены свойства и константы устойчивости комплексов. С помощью компьютерного биоскрининга определены биологические активности комплексных соединений.

Ключевые слова: химическая модификация флавоноидов, комплексы, антимикробная и противовирусная активность.

Как известно, Республика Казахстан в настоящее время находится в достаточно сильной зависимости от импорта лекарственных средств. Такое положение дел требует интенсификации научных работ в области поиска и создания новых высокоэффективных биологически активных веществ широкого спектра действия. Исследования в данном направлении являются актуальными также по причине возникновения новых заболеваний и из-за привыкания или появления аллергии к постоянно применяемым препаратам.

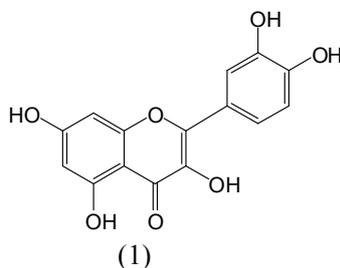
Среди природных соединений наибольшее практическое применение в медицине и пищевой промышленности находят флавоноиды, отличающиеся избирательностью фармакологического действия и высокой реакционной способностью [1]. Широкое изучение фенольных соединений [2–4] показало, что вещества данной группы обладают антимикробной и противовирусной активностью; эстрогенным, жаропонижающим и мочегонным действием; могут выступать в качестве радиопротекторов и радиопотенцирующих средств; оказывают положительное влияние на метаболизм печени, усиливая желчеотделение и повышая детоксикационную функцию организма.

Присутствие ионов металла является одним из факторов, определяющих эффективность действия флавоноидов в биологической среде [5–6]. Предполагается, что биологическая активность органического лиганда может быть увеличена, когда он скоординирован с приемлемым металл-ионом.

Химическая модификация флавоноидов может привести к появлению новых видов активности данных соединений. Одной из основных проблем при модификации природных биологически активных веществ является выбор наиболее эффективного пути с точки зрения выхода и технологичности исходного соединения.

В этой связи кверцетин (1) зарекомендовал себя в качестве ценного биологически активного вещества широкого спектра действия и эффективного малотоксичного антиоксиданта жиросодержащих пищевых продуктов, лекарственных препаратов и косметических средств [7]. Его основным источником является доступное растительное сырье — *Salsola collina* Pall. (солянка холмовая).

Гидроксигруппы, содержащиеся в структуре кверцетина, имеют способность к формированию комплексов с различными металлами [8].



Информация о механизме взаимодействия ионов металла и кверцетина позволит объяснять и предсказывать биохимическое действие компонентов лекарственных форм при их совместном присутствии. Поэтому целью нашей работы было изучение реакции комплексообразования кверцетина с железом (III) в водно-этанольном растворе.

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на приборе «Vector 22», электронные спектры поглощения — на «Specord UV-VIZ». Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на приборе КФК-3.

Получение кверцетина. 400 мг рутина растворяли в 50 %-ном растворе этилового спирта и добавляли 30 мл 0,1 н. HCl. Реакцию проводили в течение 3 часов. Полученный раствор отфильтровали и осадок промыли 3 раза водой [9]. Были получены кристаллы желтого цвета с выходом 92 %, т. пл. 309–311 °С.

Спектральные характеристики кверцетина:

УФ: λ_{\max} (MeOH): 255, 372 нм;

ИК-спектр (ν , cm^{-1} , KBr): 3406 (OH), 3315, 1662 (C=O), 1612 (C=C), 1562, 1522, 1455.

Раствор железа (III). Раствор концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ М готовили путем растворения точной навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде с добавлением концентрированной соляной кислоты [10]. Точную концентрацию полученного раствора устанавливали перманганатометрическим методом [11].

Комплекс кверцетина с железом (III): 1 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора хлорида железа (III) смешивали с 1 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора кверцетина и добавили 2 мл 55 %-ного этанола. Полученный раствор был окрашен в зеленый цвет. После перемешивания снимали электронные спектры относительно воды в интервале длин волн 300–600 нм. Для выделения вещества в твердом виде раствор выпаривали при комнатной температуре. Полученный продукт зеленого цвета имел т. пл. 329 °С; выход составил 91 %.

Спектральные характеристики комплекса:

УФ-спектр (λ , нм, (ϵ , H_2O)): 370 нм ($\epsilon = 1042,36 \pm 0,03$), 395 нм ($\epsilon = 1420,71 \pm 0,08$) и 435 нм ($\epsilon = 1210 \pm 0,07$).

ИК-спектр (ν , KBr, cm^{-1}): наблюдаются пики, характерные для C–Fe-связи 618,93; 497,15.

Результаты и обсуждения

В результате предварительных экспериментов было выявлено, что железо (III) образует с кверцетином в среде вода–этанол комплексное соединение, окрашенное в зеленый цвет.

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения исходного этанольного раствора кверцетина (а) и продукта его взаимодействия с ионами железа (III) (б), снятые относительно растворителя в интервале длин волн 300–550 нм.

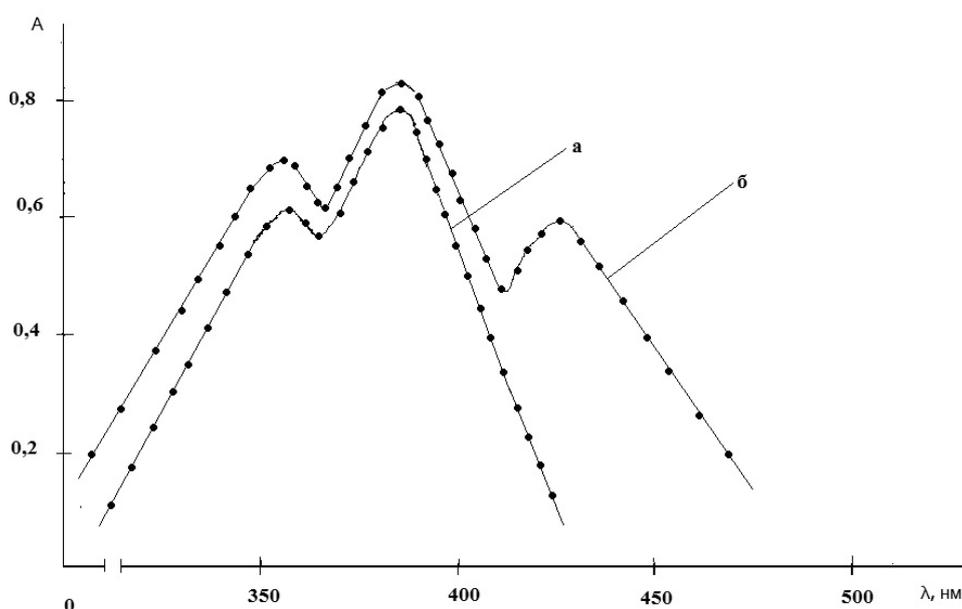


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения кверцетина (а) и его комплекса с железом (III) (б)

Как видно, комплекс кверцетина с железом (III) характеризуется тремя максимумами поглощения: в УФ- и видимой областях спектра при 370 нм ($\epsilon = 1042$), 395 нм ($\epsilon = 1421$) и 435 нм ($\epsilon = 1210$) соответственно. Что касается органического реагента, то в его спектре наблюдается два максимума поглощения, находящиеся при 370 нм ($\epsilon = 1780$) и 395 нм ($\epsilon = 3000$) соответственно. Таким образом,

спектры поглощения исходных веществ и продукта реакции имеют различный характер, что свидетельствует об образовании в исследуемой системе нового соединения.

Нами было изучено влияние некоторых факторов на образование и поведение нового комплекса в системе железо (III) – кверцетин – этиловый спирт – вода.

В результате проведенных экспериментов было показано, что оптическая плотность раствора комплекса меняется со временем. На рисунке 2 представлена зависимость поглощения комплекса кверцетина с железом (III) от времени.

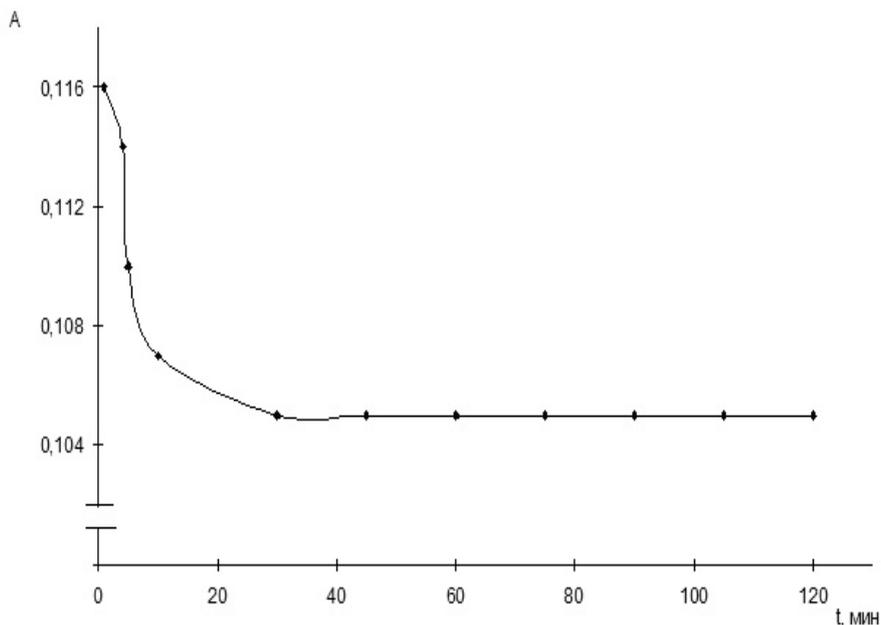


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности комплекса железа (III) с кверцетином от времени, снятая относительно растворителя

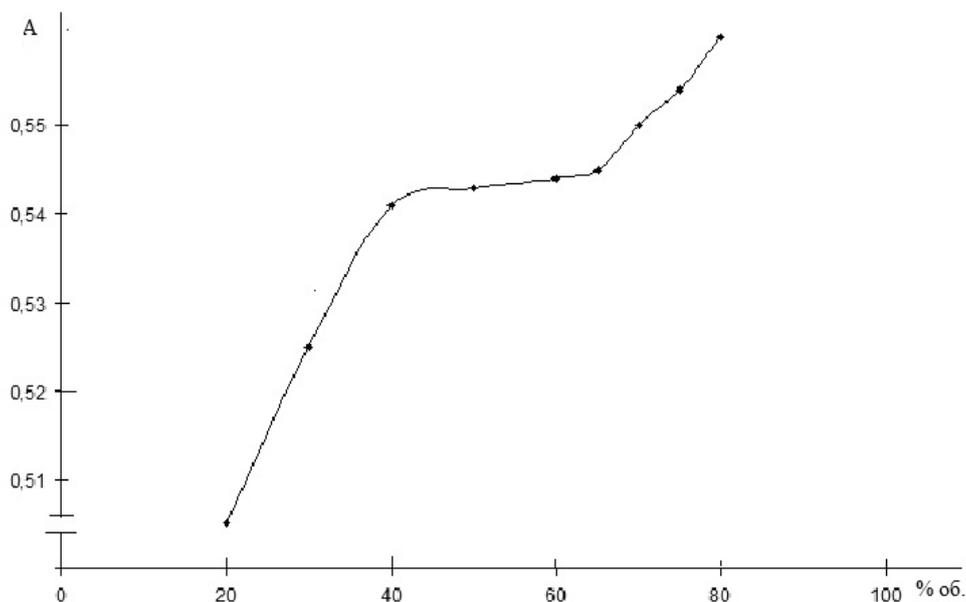
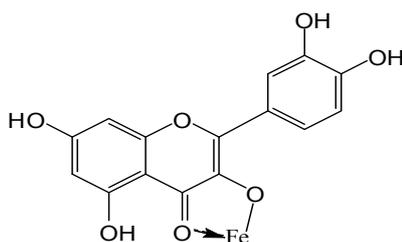


Рисунок 3. Зависимость оптической плотности раствора комплекса железа (III) с кверцетином от содержания растворителя

Как видно, оптическая плотность резко падает в течение первых 20 минут, а затем остается практически постоянной. Дальнейшие исследования проводили через 20 минут после приготовления растворов.

Как известно, кверцетин ограниченно растворяется в воде, поэтому его растворяли в этиловом спирте. Что касается комплексного соединения кверцетина с железом (III), то его растворимость в воде также невелика, поэтому в дальнейшем изучали его водно-этанольные растворы. Было установлено, что при содержании спирта менее 5 % об. данное соединение выпадает в осадок. На рисунке 3 представлена зависимость оптической плотности комплекса железа (III) с кверцетином от содержания растворителя. Как показывают полученные результаты, с увеличением концентрации этилового спирта поглощение раствора комплекса возрастает. Дальнейшие исследования проводили при оптимальном содержании этанола 55 % об. Растворимость комплекса при этом составила $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, или 0,071 г/л.

В найденных оптимальных условиях методом изомолярной серии и методом насыщения [12] было установлено соотношение металл : кверцетин = 1:1, что предположительно соответствует следующей структуре комплекса:



Также была найдена константа устойчивости комплексного соединения, равная $(7,62 \pm 0,03) \cdot 10^7$, что свидетельствует о средней устойчивости комплекса.

В настоящее время преобладает направленный подход к поиску и созданию новых лекарств: химические соединения тестируются лишь на небольшое число требуемых видов биологической активности, и свойства выявленных базовых структур оптимизируются путем синтеза и исследования их аналогов [13]. При этом многие виды биологической активности, присущие изучаемому веществу, но являющиеся побочными по отношению к избранному направлению исследований, остаются неизученными. Но каждое вещество способно проявлять несколько видов биологической активности. Некоторые из них обнаруживаются впоследствии как побочные токсические эффекты, другие становятся основанием для регистрации лечебного препарата по новому назначению.

В решении данной проблемы определенную помощь оказывает прогнозирование биологической активности современным методом математического моделирования — программой «PASS» [14]. Полученные данные дают возможность сравнить химическую структуру нового соединения с веществом, хранящимся в базе данных, что позволяет с определенной долей вероятности прогнозировать наличие и степень выраженности той или иной биологической активности.

По результатам биопрогнозирования установлено, что комплексное соединение кверцетина с железом (III) с высокой степенью вероятности проявляет конкретные виды биологической активности (табл.).

Т а б л и ц а

Результаты прогнозирования биологической активности полученного комплекса*

Название образца	Предполагаемая активность		
	Комплекс кверцетина с железом (III)	0,882**	0,003***
0,788		0,001	Монокислородный ингибитор монофенолов
0,786		0,001	Ингибитор креатина киназы
0,776		0,002	Фибролитик
0,767		0,004	Лечение гепатического нарушения

Примечание: * — указаны только те виды предполагаемой активности, вероятность проявления которых составляет более 75 %; ** — вероятность проявления данного вида активности; *** — вероятность отсутствия данного вида активности.

Таким образом, в результате изучения реакции комплексообразования кверцетина с железом (III) было получено новое соединение, определены оптимальные условия формирования данного комплекса, найдены его состав и константа устойчивости; а также был проведен компьютерный био-скрининг полученного соединения с целью выявления его новых биологических активностей.

Список литературы

- 1 Leighton T., Ginther C., Fluss L. Flavonoids from red onion // American Chemical Society Symposium, 1992. — Series 507. — P. 220–226.
- 2 Барабой В.А. Действие некоторых растительных фенольных соединений на регуляторные системы организма млекопитающих // Тез. докл. 2-го Всесоюз. симпозиума по фенольным соединениям. — Алма-Ата, 1970. — С. 120–121.
- 3 Барабой В.А. Биологическое действие растительных фенольных соединений. — Киев: Наук. думка, 1976. — 260 с.
- 4 Батюк В.С., Васильченко Е.А., Васильева Л.Н. и др. Флавоноиды десмодиума и их обезболивающее действие // Химико-фармацевтический журнал. — 1987. — № 1. — С. 63–67.
- 5 Moridani M.Y., Pourahmad J., Bui H. Carcinogenic metal induced sites of reactive oxygen species formation in hepatocytes // Free Radic. Biol. Med. — 2003. — Vol. 34. — P. 243–247.
- 6 Zhang Qi, Wang Liufang, Liu Xiang. Synthesis, characterization and antitumor properties of metal (II) solid complexes with Morin // Transition Metal. Chem, 1996. — Vol. 21. — P. 80–87.
- 7 Birjees Bukhari S., Memon S., Mahroof-Tahir M., Bhanger M.I. Synthesis, characterization and antioxidant activity copper-quercetin complex // Spectrochimica Acta Part A. — 2009. — Vol. 71. — P. 1906–1911.
- 8 Birjees Bukhari S., Memon S., Mahroof-Tahir M., Bhanger M.I. Synthesis, characterization and investigation of antioxidant activity of cobalt–quercetin complex // Journal of Molecular Structure, 2008. — Vol. 892. — P. 46–51.
- 9 Кульмагамбетова Э.А., Прибыткова Л.Н., Токпаев А.Х., Адекенов С.М. Фитохимическое и биологическое исследование солянки холмовой (*Salsola collina* Pall.) // Поиск и создание методов получения фитопрепаратов: Сб. науч. тр. — Алматы: Гылым, 1997. — С. 116–123.
- 10 Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М., 1962. — 206 с.
- 11 Алексеев В.Н. Количественный анализ. — М.: Химия, 1972. — 504 с.
- 12 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Наука, 1976. — 334 с.
- 13 Адекенов С.М. Направленный поиск биологически активных веществ // Фармация Казахстана. Спец. выпуск. — 2005. — С. 4–9.
- 14 Poroiikov V., Filimonov D. The usage of PASS database to predict biological activity // Predictive Toxicology, 2005. — P. 459–478.

О.П.Лойко, А.И.Халитова, Б.И.Тулеев

КВЕРЦЕТИННИҢ ТЕМІРМЕН КЕШЕН ТҮЗУІН ЗЕРТТЕУ

Сулы-этанолды ортада кверцетиннің темірмен (III) әрекеттесу реакциясы зерттелді. Кешеннің ұтымды шарттары, оның құрамы мен тұрақтылық константасы анықталды. Компьютерлік биоскрининг бойынша табылған қосылыстың жаңа биологиялық белсенділіктері айқындалды.

O.P.Loiko, A.I.Khalitova, B.I.Tuleuov

STUDY OF COMPLEXATION OF QUERCETIN WITH IRON

Reaction of interaction quercetine with iron (III) in water–ethanol media is studied. Optimum conditions of a complex formation have been found, the structure and a constant of its stability is certain. As a result of computer bioscreening a number of produced compound new biological activities has been revealed.

И.А.Пустолайкина

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРЕДСКАЗАНИЮ
ПОКАЗАТЕЛЯ КИСЛОТНОСТИ ОН-КИСЛОТ**

С помощью функции плотности DFT/B3LYP на базе поляризирующего континуума 6–31G, беря во внимание область растворимости, сделан прогноз показателей кислотности ряда ОН-кислот. Оценен квантово-химический подход к предсказанию показателя кислотности ОН-кислот.

Ключевые слова: величины pK_a , методы прогноза, термодинамический цикл, оптимизация геометрии расчетной структуры, кислотность ОН-кислот.

Проблема предсказания показателя кислотности pK_a на сегодняшний день считается одной из актуальных задач теоретической химии. Знание величины pK_a позволяет *a priori* оценить кислотно-основные свойства рассматриваемого соединения, что является практически значимым, например, при поиске новых лекарственных веществ и предварительной оценке их биологической активности на основании сведений о строении. Возможность прогноза значения величины pK_a существенна для фармакохимии, которая при разработке новых лекарств требует рассмотрения физико-химических свойств огромного числа соединений, включая еще не синтезированные.

Существующие методики предсказания значения величины pK_a условно можно разделить на использующие квантово-химический подход [1, 2] и не применяющие его. Ранее нами была показана возможность предсказания значения величины pK_a для гомологического ряда предельных карбоновых кислот полуэмпирическим методом AM1 в программе HyperChem с учетом сольватационной среды посредством опции Periodic Box [3]. Однако рассмотренный метод имеет ряд ограничений: для выполнения расчетов нами был подобран ряд веществ, имеющих сходное строение и химические свойства; при этом значения величины pK_a в данном ряду разнились не более чем на 1-2 единицы. В этой связи представлялось интересным продолжить поиск более универсального подхода к предсказанию значения величины pK_a методами квантовой химии.

В последние годы в связи с развитием вычислительной техники и совершенствованием программных средств в области квантовой химии широкое распространение получили методы прогноза значения величины pK_a , основанные на неэмпирических квантово-химических расчетах. В основе данных методов также лежит квантово-химическое определение энергии диссоциации рассматриваемой кислоты как разницы между полной энергией молекулы кислоты и ее аниона.

Если имеется кислота НА, то ее константа диссоциации в водном растворе



определяется выражением:

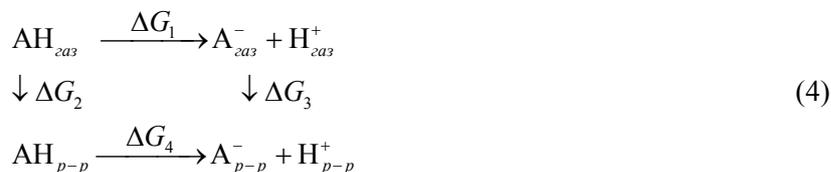
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}, \quad (2)$$

а величина показателя кислотности pK_a выражается как

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (3)$$

При этом принципиально важным моментом является учет сольватации, так как процесс диссоциации кислоты происходит в растворе. Сольватация — это совокупность всех процессов, сопровождающих перенос рассматриваемой частицы из состояния, где она максимально изолирована от взаимодействий с другими частицами (идеальный газ), в раствор [4].

Общая схема диссоциации кислоты НА в растворах, учитывающая сольватацию, может быть описана с помощью термодинамического цикла:



Здесь ΔG_1 , ΔG_2 , ΔG_3 и ΔG_4 — это изменения энергии Гиббса в соответствующем физико-химическом процессе. Индекс (газ) означает «в газовой фазе», (р-р) — «в водном растворе».

Изменение энергии Гиббса в процессе диссоциации кислоты НА в газовой фазе ΔG_1 может быть определено как

$$\Delta G_1 = \Delta H - T\Delta S = E_{A^-(\text{газ})} + 5/2RT - E_{\text{АН}(\text{газ})} - T\Delta S. \quad (5)$$

В целях рассматриваемой задачи предполагается, что энтропийный член должен мало отличаться для различных соединений, поэтому им можно пренебречь [5].

В результате квантово-химических расчетов с учетом сольватации в той или иной макроскопической модели возможно определить следующие величины:

– $E_{A^-(\text{газ})} + \Delta G_3$ — в результате расчета полной энергии аниона A^- ;

– $E_{\text{АН}(\text{газ})} + \Delta G_2$ — в результате расчета полной энергии недиссоциированной формы кислоты АН;

– их разность: $\Delta E = E_{A^-(\text{газ})} + \Delta G_3 - (E_{\text{АН}(\text{газ})} + \Delta G_2)$.

Поскольку

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (6)$$

то

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}, \quad (7)$$

откуда

$$pK_a = \frac{1}{2,3RT} \Delta G_4. \quad (8)$$

С учетом (8) получаем выражение для расчетного значения величины pK_a :

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = \frac{1}{2,3RT} \left(\Delta E - \frac{5}{2} RT - 260,5 \text{ ккал/моль} \right). \quad (9)$$

Здесь 260,5 ккал/моль — это энергия сольватации протона в водной среде при комнатной температуре [6].

При температуре +25 °С, перейдя к атомным единицам (а.е.), получаем:

$$(pK_a)_{\text{расчет}} = (\Delta E - 0,415133229 - \frac{5}{2} \cdot 0,000943203) / (2,3 \cdot 0,000943203). \quad (10)$$

Однако при этом обычно точного количественного соответствия между расчетными и экспериментальными значениями величины pK_a не наблюдается. Для предсказания значения величины pK_a далее используется предположение о линейной зависимости:

$$(pK_a)_{\text{эсп.}} = a(pK_a)_{\text{расчет}} + b. \quad (11)$$

Для проверки эффективности и выяснения особенностей описанной методики предсказания значения величины pK_a нами была проведена серия расчетов для ряда ОН-кислот, диапазон значений величины pK_a которых представлен достаточно широко (от –10 до 16). Так как искомая разностная величина ΔE на несколько порядков меньше каждой из рассчитываемых энергий по отдельности, и даже меньше корреляционной составляющей энергии, то расчеты необходимо производить максимально точно. В этой связи для оценки разницы ΔE в полных энергиях ОН-кислоты и ее аниона в квантово-химических расчетах нами был использован метод функционала плотности DFT с применением гибридного функционала B3LYP в базисе 6–31G. Расчеты проводились с помощью программного пакета Gaussian-2003 [7].

Влияние сольватации на процесс диссоциации учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума CPCM (Conducting Polarizable Continuum Model), для которой характерно представление растворителя как поляризуемого континуума и помещение растворяемого вещества в полость внутри растворителя [8, 9]. Модель поляризуемого континуума, успешно развиваемая на протяжении двух десятилетий Дж. Томази и др. [8–14], включает наряду с электростатической составляющей дисперсионный и репульсивный члены, оцениваемые по методу, предложенному в работах [15, 16] и используемому атом-атомные потенциалы [17], а также энергию кавитации, вычисляемую по схеме Пьеротти [18]. Полость в классической модели PCM определяется как совокупность перекры-

вающихся сфер, размер которых пропорционален ван-дер-ваальсовым радиусам соответствующих атомов [7].

Так как решение задачи полной оптимизации геометрии расчетной структуры методом DFT с применением гибридного функционала B3LYP в базисе 6–31G само по себе требует больших временных затрат, то с целью сокращения трудозатрат без потери точности расчета нами была применена следующая методика расчета: первоначально проводилась оптимизация геометрии расчетной структуры методом DFT/B3LYP в базисе 6–31G, без учета растворителя; затем для оптимизированной геометрии выполнялся расчет энергии методом DFT/B3LYP в базисе 6–31G с учетом влияния растворителя (воды) в рамках макроскопической модели поляризуемого континуума CPCM.

В качестве модельных объектов для выполнения расчета были отобраны 10 OH-кислот различной химической природы, экспериментальные значения величины pK_a которых охватывают достаточно широкий спектр значений (от –10 до 16). Результаты расчетов разницы ΔE в полных энергиях кислоты и ее аниона для ряда OH-кислот представлены в таблице 1. Расчетные значения величины pK_a вычислены по формуле (10). Экспериментальные значения величин pK_a взяты из справочника [19].

Т а б л и ц а 1

Полные энергии молекул кислот и соответствующих им анионов, разницы в их энергиях (ΔE), экспериментальные и расчетные значения величины pK_a

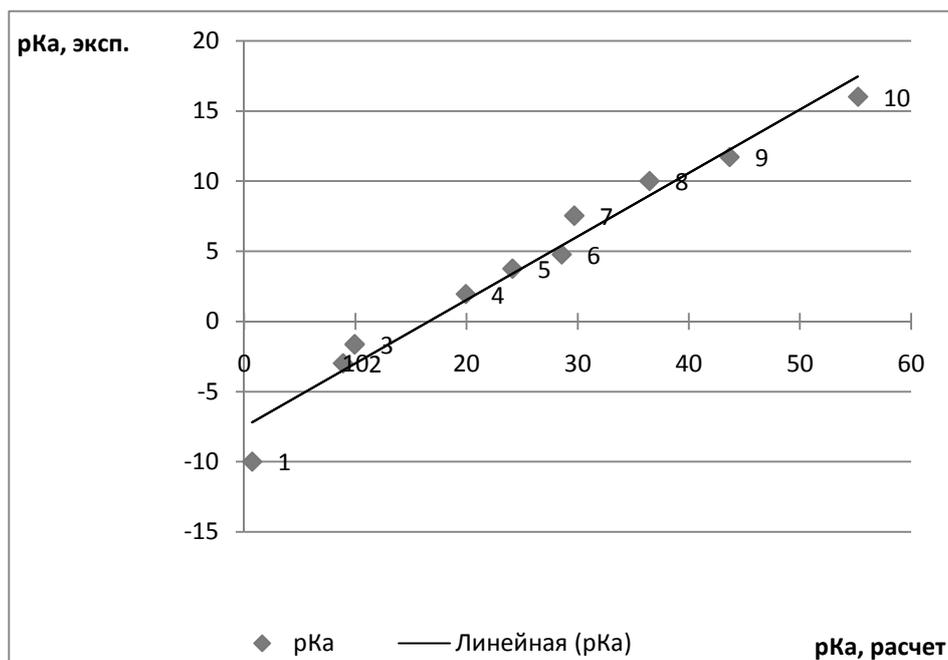
№ п/п	Название кислоты	Формула	$-E_{\text{полн.}}$, а.у.		ΔE , а.у.	$(pK_a)_{\text{расч.}}$	$(pK_a)_{\text{экс.}}$
			молекула	анион			
1	Хлорная кислота	HClO ₄	761,0419184	760,6228726	0,419046	0,72	-10
2	Серная кислота (K ₁)	H ₂ SO ₄	699,9512843	699,5145030	0,436781	8,89	-3
3	Азотная кислота	HNO ₃	280,7818072	280,3427701	0,439037	9,93	-1,64
4	Серная кислота (K ₂)	H ₂ SO ₄	699,5145030	699,0537620	0,460741	19,94	1,94
5	Муравьиная кислота	HCOOH	189,7013037	189,2314694	0,469834	24,13	3,75
6	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	229,0217099	228,5422575	0,479452	28,56	4,76
7	Хлорноватистая кислота	HClO	535,9188474	535,4369597	0,481888	29,68	7,53
8	Фенол	C ₆ H ₅ OH	307,4044107	306,9078302	0,49658	36,46	10
9	Пероксид водорода	H ₂ O ₂	151,5113499	150,9991165	0,512233	43,67	11,7
10	Метанол	CH ₃ OH	115,6904061	115,1531276	0,537278	55,22	16

На рисунке представлен график зависимости между расчетными и экспериментальными значениями величины pK_a для рассматриваемого ряда OH-кислот. Как видно из представленных в таблице 1 данных, точного количественного соответствия между экспериментальными и расчетными значениями величин показателя кислотности не наблюдается. В то же время на рисунке четко прослеживается линейная зависимость между теоретическими и экспериментальными значениями величины pK_a в широком диапазоне значений: от хлорной кислоты до метанола. При этом коэффициент корреляции Пирсона весьма велик ($r = 0,98$), что говорит о наличии значительной корреляции между двумя рассматриваемыми величинами.

Линейная аппроксимация, выполненная по методу наименьших квадратов, позволила получить уравнение прямой зависимости между экспериментальными и расчетными значениями показателя кислотности следующего вида:

$$(pK_a)_{\text{экс.}}^* = 0,452 * (pK_a)_{\text{расчет}} - 7,528. \quad (12)$$

В уравнении (12) обращает на себя внимание малое значение наклона: 0,452. Это говорит о наличии в рассматриваемой методике предсказания показателя кислотности систематической ошибки, закономерно искажающей расчетную картину вдоль всего ряда исследуемых соединений. Представлялось интересным выполнить расчет значения величины pK_a по уравнению (12) для указанного ряда OH-кислот с целью оценки эффективности рассматриваемой методики предсказания показателя кислотности. Полученные в результате этого расчета предсказанные значения показателя кислотности, а также справочные значения величины pK_a для рассматриваемого ряда OH-кислот представлены в таблице 2.



Расчетные точки pK_a : 1 — хлорная кислота; 2 — серная кислота (K_1); 3 — азотная кислота; 4 — серная кислота (K_2); 5 — муравьиная кислота; 6 — уксусная кислота; 7 — хлорноватистая кислота; 8 — фенол; 9 — пероксид водорода; 10 — метанол; сплошная линия — аппроксимация линейной функцией: $(pK_a)_{\text{эсп.}} = 0,452 * (pK_a)_{\text{расчет}} - 7,528$

Рисунок. График зависимости между расчетными и экспериментальными значениями величины pK_a для рассматриваемого ряда ОН-кислот

Т а б л и ц а 2

Предсказанные и справочные значения показателя кислотности для ряда ОН-кислот

№ п/п	Название кислоты	Формула	pK_a		Погрешность	
			Справочное значение	Предсказанное значение	Абсолютная	Относительная, %
1	Хлорная кислота	HClO_4	-10	-7,20409	2,795911	27,9591
2	Серная кислота (K_1)	H_2SO_4	-3	-3,5088	0,5088	16,95989
3	Азотная кислота	HNO_3	-1,64	-3,03879	1,39879	85,29219
4	Серная кислота (K_2)	H_2SO_4	1,94	1,483329	0,45667	23,5397
5	Муравьиная кислота	HCOOH	3,75	3,377962	0,37204	9,92101
6	Уксусная кислота	CH_3COOH	4,76	5,381971	0,621971	13,06662
7	Хлорноватистая кислота	HClO	7,53	5,88938	1,64062	21,7878
8	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10	8,950694	1,04931	10,4931
9	Пероксид водорода	H_2O_2	11,7	12,21208	0,512078	4,376734
10	Метанол	CH_3OH	16	17,43035	1,430351	8,939694
	Среднее значение				1,078653	22,23358

Как видно из представленных в таблице 2 данных, несмотря на то, что в отношении отдельных соединений достигается удовлетворительная точность предсказания значения показателя кислотности (абсолютная погрешность $\sim 0,5$), в целом ряде случаев рассматриваемая методика дает значительную ошибку (абсолютная погрешность 1,0 и более). Это свидетельствует о том, что в данной модели не учитываются какие-то важные физико-химические механизмы, которые вносят в расчеты систематическую ошибку. Так как рассматриваемый подход основан на квантово-химической оценке энергии диссоциации кислоты, то принципиально важным моментом является учет процесса сольватации в расчетах. По-видимому, макроскопический учет влияния растворителя с помощью стандартных моделей, поддерживаемых используемым пакетом квантово-химических программ, является достаточно

грубым приближением, не учитывающим образование водородных связей молекул растворителя (воды) с кислотой и ее анионом.

Таким образом, в результате проведенного исследования нами была оценена эффективность «стандартного» квантово-химического подхода к предсказанию показателя кислотности, основанного на неэмпирических расчетах с учетом влияния растворителя с помощью макроскопических моделей как удовлетворительная. В большинстве случаев данная методика дает значительную ошибку. Одним из возможных источников данной ошибки нами предполагается отсутствие в рассматриваемой методике учета образования индивидуальных водородных связей молекул воды с кислотой и ее анионом.

Список литературы

- 1 Brittain H. G., Prankerd R.J. Profiles of Drug Substances // Excipients And Related Methodology. — Academic Press, 2007. — Vol. 33. — 726 p.
- 2 Citra M.J. Chemosphere. — 1999. — Vol. 38. — P. 191–206.
- 3 Пустолайкина И.А. Исследование возможности предсказания значения величины рKa методами квантовой химии // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — № 3(55). — С. 4–9
- 4 Ведерников А.Н. Кислотность и основность органических соединений в растворах и газовой фазе // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — № 8. — С. 49–52.
- 5 Junming Ho, Michelle L.Coote. A universal approach for continuum solvent pKa calculations: are we there yet? // Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta). — 2009. — Vol. 124. — № 5–6. — P. 303–317.
- 6 Белл Р.Д. Протон в химии. — М.: Мир. — 1977.
- 7 Frisch M. J., Trucks G.W. [et al]. Gaussian 03, Revision C.01. — Gaussian, Inc., Wallingford CT. — 2004.
- 8 Tomasi J., Persico M. Molecular interaction in solution: an overview of methods based on continuous distribution of the solvent // Chem. Rev. — 1994. — Vol. 94. — P. 2027–2094.
- 9 Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // Chem. Rev. — 2005. — Vol. 105. — P. 2999–3093.
- 10 Miertus S., Scrocco E., Tomasi J. // Chem. Phys. — 1981. — Vol. 55. — № 1. — P. 117–129.
- 11 Cammi R., Tomasi J. // J. Comput. Chem. — 1995. — Vol. 16. — № 12. — P. 1449–1458.
- 12 Cancès E., Mennucci B. // J. Chem. Phys. — 1998. — Vol. 109. — № 1. — P. 249–259.
- 13 Cancès E., Mennucci B., Tomasi J. // Ibid. — 1998. — Vol. 109. — № 1. — P. 260–266.
- 14 Tomasi J., Mennucci B., Cancès E. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). — 1999. — Vol. 464. — P. 211–226.
- 15 Floris F., Tomasi J. // J. Comput. Chem. — 1989. — Vol. 10. — № 5. — P. 616–627.
- 16 Amovilli C., Mennucci B. // J. Phys. Chem. B. — 1997. — Vol. 101. — P. 1051–1057.
- 17 Caillet J., Claverie P. // Acta Crystallogr. B. — 1978. — Vol. 34. — № 11. — P. 3266–3272.
- 18 Pierotti R.A. // Chem. Rev. — 1976. — Vol. 76. — № 6. — P. 717–726.
- 19 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979. — 480 с.

И.А.Пустолайкина

ОН-ҚЫШҚЫЛДАР ҚЫШҚЫЛДЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІН БОЛЖАУҒА КВАНТТЫ-ХИМИЯЛЫҚ ЖАҚЫНДАУ

DFT/B3LYP тығыздық функционалы әдісімен 6–31G базисінде CPCM поляризацияланатын континуумның макроскопиялық үлгісінің шеңберіндегі еріткіш әсерін ескере отырып, ОН-қышқылдар қатары үшін қышқылдық көрсеткішінің үлгілі болжамы жасалған. рKa шамасының мәндерін болжау үшін «стандартты» квантты-химиялық жақындаудың тиімділігі бағаланған.

I.A.Pustolaikina

QUANTUM CHEMICAL APPROACH TO THE PREDICTION OF A PARAMETER OF ACIDITY

With density functional method DFT/B3LYP in the 6–31G basis, taking into account solvent effects by means of macroscopic polarisable continuum model CPCM a model prediction of a parameter of acidity for several OH-acids was carried out. Efficiency of the «standard» quantum-chemical approach of a prediction of the values of pKa is estimated.

Е.К.Жумадилов

Карагандинский государственный технический университет

СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНЫХ ФЕРРИТОВ $NdMFe_2O_{5,5}$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$)

В статье приведены результаты зависимости электропроводности от температуры для оксида неодима, ферритов на основе щелочных металлов. Сопоставлены термодинамические и электрофизические свойства и рассмотрена их корреляция.

Ключевые слова: ферриты с заданными свойствами, термодинамические константы, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ.

Расширение областей применения ферритов и повышение требований к разрабатываемым на их основе устройствам диктуют необходимость синтеза новых ферритных материалов, изыскания эффективных путей управления их важнейшими свойствами, стабильностью этих свойств во времени под влиянием различных дестабилизирующих факторов, разработку технологических процессов изготовления ферритовых изделий.

Анализ литературных данных показывает, что двойные ферриты, по сравнению с моноферритами, которые уже нашли практическое применение в технике как СВЧ-ферриты, ферромагнетики для сварки труб, позисторы и другие устройства в электронике обладают более перспективными электрофизическими характеристиками.

Для разработки технологической схемы получения ферритов с заданными свойствами необходимо сведения об их термодинамических константах и электрофизических свойствах, которые дают возможность моделирования процесса синтеза с наименьшими энергозатратами.

В данной работе приведены результаты исследования температурной зависимости электропроводности новых двойных ферритов на основе оксидов неодима, щелочноземельных металлов, дано сопоставление данных рентгенографического анализа, термодинамических и электрофизических свойств, рассмотрена их корреляция.

Твердофазный синтез соединений состава $NdMFe_2O_{5,5}$ ($M — Mg, Ca, Sr, Ba$) проведен из оксидов $Nd(III)$, квалификации «ос.ч.» и оксида $Fe(III)$, карбонатов магния, кальция, стронция и бария марки «ч.д.а.». Синтез проведен методом высокотемпературного взаимодействия эквимольных количеств вышеуказанных исходных веществ при $800–1200\text{ }^\circ\text{C}$. Низкотемпературный отжиг для получения равновесных составов проведен при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 часов.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений проводили на установке ДРОН–2,0. Интенсивность дифракционных максимумов оценивалась по стобалльной шкале. Индексирование рентгенограмм проводили методом гомологии, в котором гомологом служил структурный тип перовскита.

Пикнометрические плотности ферритов измерялись 4–5 раз, и результаты усреднялись. Ниже в таблице приведены результаты определения сингонии и параметров элементарных ячеек исследованных ферритов.

Т а б л и ц а

Типы сингонии и параметры элементарных ячеек соединений $NdMFe_2O_{5,5}$ ($M — Mg, Ca, Sr, Ba$)

Феррит	Сингония	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V^0, \text{ \AA}^3$	$V^{\circ}_{\text{эл.яч.}}, \text{ \AA}^3$	Z	$\rho_{\text{рентг.}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{пикн.}}, \text{ г/см}^3$
$NdMgFe_2O_{5,5}$	Тетрагон.	11,00	14,74	1783,5	111,4	16	5,48	$5,36 \pm 0,22$
$NdCaFe_2O_{5,5}$	Куб.	10,86	–	1280,8	128,1	10	4,96	$4,92 \pm 0,05$
$NdSrFe_2O_{5,5}$	Куб.	11,11	–	1371,3	137,1	10	5,22	$5,18 \pm 0,08$
$NdBaFe_2O_{5,5}$	Куб.	10,94	–	1309,3	130,9	10	6,10	$6,06 \pm 0,07$

Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных значений обратных квадратов межплоскостных расстояний ($10^4/d^2$), а также пикнометрической и рентгеновской плотностей свидетельствует о достоверности и корректности полученных данных.

Объемы элементарных ячеек ферритов увеличиваются от магния к стронцию и уменьшаются к барью, что, вероятно, связано с последствиями лантаноидного сжатия.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что исследованные ферриты имеют пространственную группу перовскита $Rm\bar{3}m$, в которой ионы Nd^{3+} и M^{2+} находятся в центрах элементарных ячеек и имеет КЧ по кислороду, равное 12, а в узлах элементарных ячеек находится ион Fe^{3+} , КЧ которого по кислороду равно 6.

Калориметрическое исследование теплоемкости соединений $NdMFe_2O_{5,5}$ (M — Mg, Ca, Sr, Ba) проводили на серийном калориметре ИТ-С-400. Из удельных теплоемкостей при каждой температуре рассчитаны мольные теплоемкости C_p^0 [1]. Из представленных на рисунках 1–4 кривых зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ отмечены аномальные λ -образные пики, которые были отнесены к фазовым переходам второго рода. Природа этих фазовых переходов связана с электронными переходами, т.е. эффектами Шоттки; катионными перераспределениями; изменениями коэффициентов термического расширения и магнитных моментов ферритов [2]. При превращениях второго рода ферриты поглощают дополнительную теплоту в некотором интервале температур, что и вызывает аномальное увеличение теплоемкости. При температуре максимума кривой $C_p(T)$ теплота уже не поглощается.

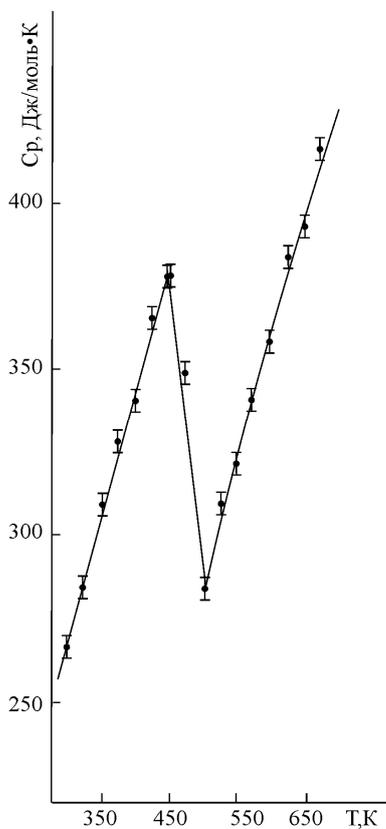


Рисунок 1. Зависимость теплоемкости $NdMgFe_2O_{5,5}$ от температуры

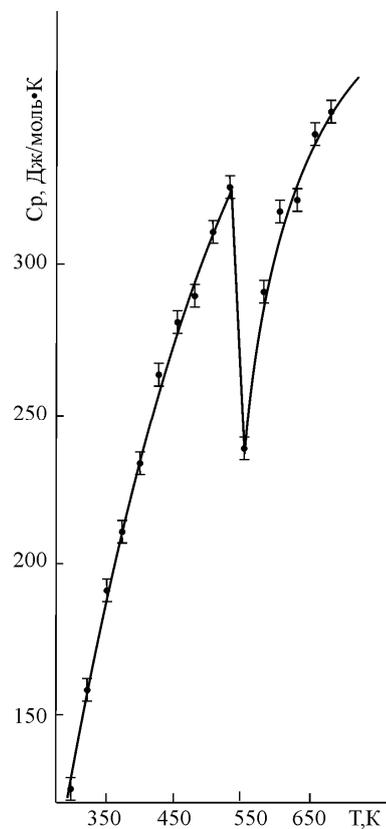


Рисунок 2. Зависимость теплоемкости $NdCaFe_2O_{5,5}$ от температуры

Аналогичную ситуацию можно обнаружить и при анализе температурной зависимости электропроводности исследуемых соединений. Для изучения электрофизических свойств в интервале 300–490 К применена двухэлектродная схема из плоскопараллельных цилиндрических образцов с контактами, полученными вжиганием серебряной пасты, на всей рабочей поверхности [3].

Все соединения имеют полупроводниковый характер температурной зависимости сопротивления с аномальным эффектом резкого перехода к металлическим свойствам проводимости. Переходы наблюдаются в интервале температур от 30 до 50 К. Широкий температурный интервал связан с керамической технологией синтеза соединений.

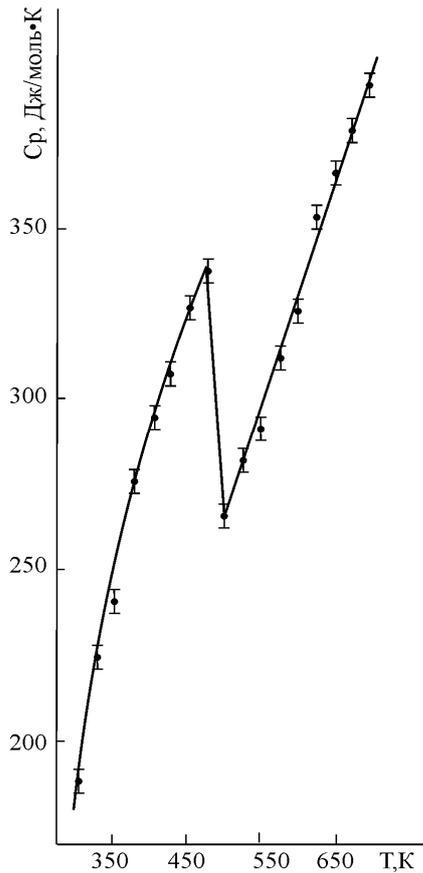


Рисунок 3. Зависимость теплоемкости $\text{NdSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

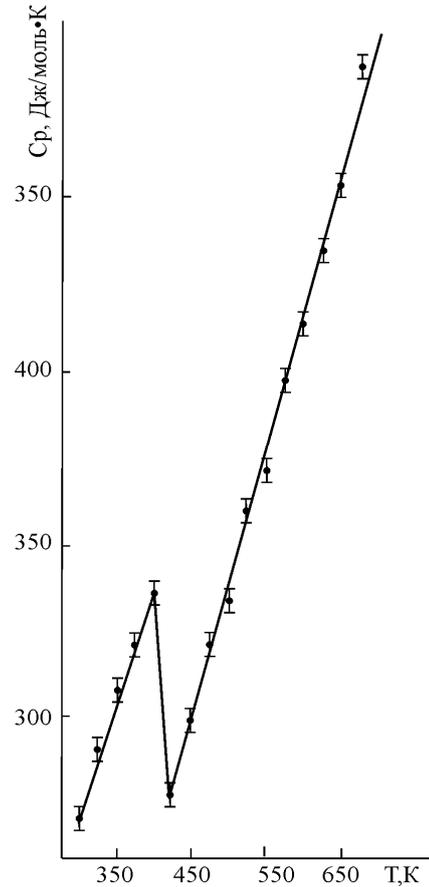


Рисунок 4. Зависимость теплоемкости $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

Для металлов в области средних и высоких температур сопротивление пропорционально абсолютной температуре:

$$R_T = R_0 (1 + \alpha \Delta T), \quad (1)$$

где R_0 — сопротивление при начальных условиях; α — температурный коэффициент сопротивления; $\Delta T = T - T_0$, тогда:

$$\alpha = \frac{R_T - R_0}{R_0 \Delta T}. \quad (2)$$

Возрастание электрической проводимости полупроводников с увеличением температуры обусловлено ростом концентрации носителей тока. Нагрев приводит к перебросу электронов из валентной зоны в зону проводимости, т.е. к росту носителей тока. Температурная зависимость электропроводности полупроводников дается соотношением

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (3)$$

где σ_0 — проводимость при начальных условиях; ΔE — ширина запрещенной зоны; k — постоянная Больцмана.

Расчет ширины запрещенной зоны проводился следующим образом. Как известно, сопротивление определяется по формуле:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{S}, \quad (4)$$

где ρ — удельное сопротивление; l и S — длина и площадь поперечного сечения образца, соответственно. Подставив значение σ из выражения (3) в (4), получим:

$$R = \frac{l}{\sigma_0 S} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (5)$$

Введя обозначение $R_0 = \frac{l}{\sigma_0 S}$, окончательно получим:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (6)$$

Формула (6) лежит в основе одного из методов определения ширины запрещенной зоны полупроводников.

После логарифмирования формулы (6) получаем:

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT}. \quad (7)$$

Запишем это выражение для температур T_1 и T_2 , обозначив соответствующие им сопротивления R_1 и R_2 :

$$\ln R_1 = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT_1}; \quad \ln R_2 = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT_2}. \quad (8)$$

Вычитая второе равенство из первого и исключая R_0 , получим:

$$\ln R_1 - \ln R_2 = \frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta E (T_2 - T_1)}{2kT_1 T_2}. \quad (9)$$

Из последнего выражения получим ΔE :

$$\Delta E = \frac{2kT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} = \frac{2kT_1 T_2}{0,43(T_2 - T_1)} \lg \frac{R_1}{R_2}. \quad (10)$$

Рассчитанные по формуле (10) для линейных участков графиков зависимости $\lg R(T)$ (рис. 5–8) значения ширины запрещенной зоны ΔE и по формуле (2) температурные коэффициенты сопротивления для аномальных участков приведены ниже.

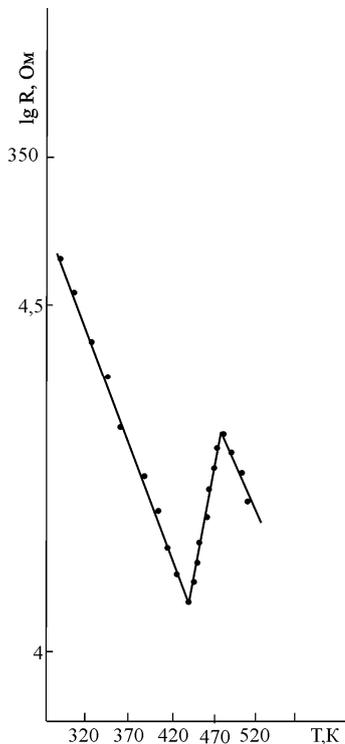


Рисунок 5. Зависимость электропроводности $\text{NdMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

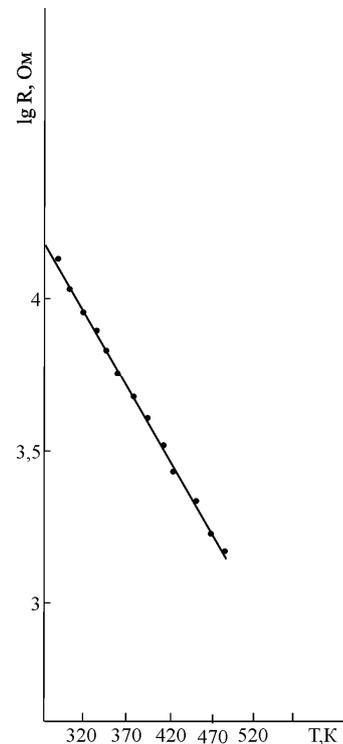


Рисунок 6. Зависимость электропроводности $\text{NdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

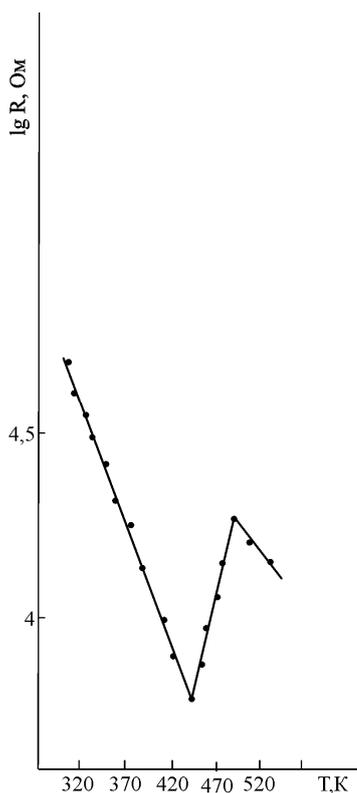


Рисунок 7. Зависимость электропроводности $\text{NdSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

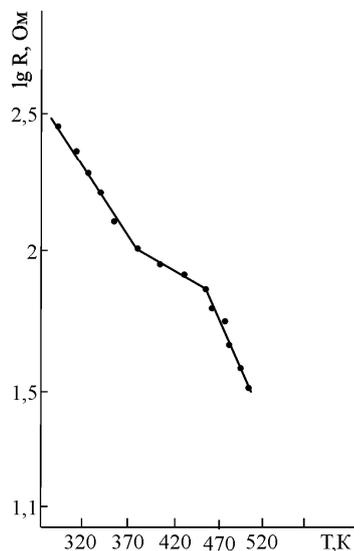


Рисунок 8. Зависимость электропроводности $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

Для ферритов магния и стронция (рис. 5, 7) в температурной зависимости сопротивления четко проявляется аномальный переход электрофизических свойств от полупроводниковых к металлическим. Для феррита магния температурный коэффициент сопротивления равен $0,02 \text{ K}^{-1}$, а для феррита стронция — $0,04 \text{ K}^{-1}$. Ширина запрещенной зоны до аномального эффекта у феррита магния составляет $0,29 \text{ эВ}$, после — $0,26 \text{ эВ}$.

У феррита кальция (рис. 6) во всем исследованном температурном диапазоне наблюдается увеличение электропроводности с ростом температуры. Рассчитанная ширина запрещенной зоны $0,43 \text{ эВ}$.

Для феррита стронция (рис. 7) в интервале $400\text{--}430 \text{ К}$ отмечен резкий переход от полупроводниковых свойств к металлическим, т.е. увеличение сопротивления.

В диапазонах $300\text{--}400 \text{ К}$ и $430\text{--}490 \text{ К}$, где образец имеет полупроводниковые свойства, рассчитанная ширина запрещенной зоны составляет $0,4 \text{ эВ}$ и $0,31 \text{ эВ}$ соответственно.

Хотя в температурной зависимости сопротивления феррита бария аномальный эффект отсутствует (рис. 8), но наблюдается излом зависимости $\lg R(T)$ в интервале $380\text{--}410 \text{ К}$, где ширина запрещенной зоны составляет $0,62 \text{ эВ}$. В области температур $300\text{--}380 \text{ К}$ ширина запрещенной зоны равна $0,28 \text{ эВ}$, в области $410\text{--}490 \text{ К}$ — $0,25 \text{ эВ}$.

Анализируя данные, можно обнаружить следующие закономерности: после аномального эффекта ширина запрещенной зоны уменьшается, т.е. электротранспортные свойства усиливаются. Так, для $\text{NdMgFe}_2\text{O}_{5,5}$ уменьшение от $0,29 \text{ эВ}$ до $0,26 \text{ эВ}$, для $\text{NdSrFe}_2\text{O}_{5,5}$ — от $0,4 \text{ эВ}$ до $0,31 \text{ эВ}$, для $\text{NdBaFe}_2\text{O}_{5,5}$ — от $0,28 \text{ эВ}$ до $0,25 \text{ эВ}$.

Значение ширины запрещенной зоны увеличивается от феррита магния к ферриту кальция ($0,28 \text{ эВ}$ и $0,43 \text{ эВ}$), затем уменьшается от феррита стронция к ферриту бария ($0,4 \text{ эВ}$ и $0,28 \text{ эВ}$). Аналогичную закономерность можно проследить и в зависимости $C_p(T)$. Такую закономерность можно объяснить тем, что разница между суммами двух потенциалов ионизации будет наибольшей при переходе от магния к кальцию, т.е. $4,69 \text{ эВ}$ [4].

При охлаждении параэлектриков наблюдаются случаи фазовых переходов второго рода в сегнетоэлектрическое состояние (точка Кюри) и антисегнетоэлектрическое состояние (точка Нееля) [2, 3].

Нами было обнаружено сегнетоэлектрическое состояние в образце $\text{GdCaCr}_2\text{O}_{5,5}$, относящемся к той же пространственной группе симметрии, что и рассматриваемые в данной работе ферриты [3].

Известно, что в соединениях, содержащих парамагнитные ионы переходных металлов, часто встречаются аномалии зависимости теплоемкости от температуры, связанные с эффектами Шоттки [2]. При исследовании температурной зависимости $C_p(T)$ оксида неодима (III) при низкой температуре обнаружена аномалия, связанная с расщеплением электронных уровней Nd^{3+} [4]. В данной работе аномалии теплоемкости и электропроводности наблюдаются уже при высоких температурах, что связано, вероятно, с наличием парамагнитных ионов железа (III) и неодима (III).

Список литературы

- 1 Касенов Б.К., Толоконников Е.Г., Мустафин Е.С. и др. Калориметрическое исследование теплоемкости $\text{NdMFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Материалы Всероссийского симпозиума по термохимии и калориметрии. — Нижний Новгород, июль 2004. — Нижегородский госуниверситет, 2004. — С. 109.
- 2 Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М: Изд-во МГУ, 1981. — 184 с.
- 3 Жумадилов Е.К. Электрофизические свойства феррита $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2009. — Т. 1. — № 1. — С. 40–46.
- 4 Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. — М.: Диалог–МГУ, 1998. — 146 с.
- 5 Давренбеков С.Ж., Касенов Б.К., Мустафин Е.С. и др. Теплоемкость и электрофизические свойства хромита $\text{GdCaCr}_2\text{O}_{5,5}$ // Теплофизика высоких температур. — 2004. — Т. 42. — № 4. — С. 585–589.

Е.К.Жұмаділов

ПЕРОВСКИТТИ ФЕРИТТЕРДІҢ $\text{NdMFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) ҚҰРЫЛЫМЫ, ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОТАСЫМАЛДАУ ҚАСИЕТТЕРІ

Мақалада неодим оксидтері, сілтілі металдар негізіндегі жаңа қос ферриттердің электр-өткізгіштіктерінің температураға тәуелділігін зерттеудің нәтижелері келтірілген. Құрылымы, термодинамикалық және электрофизикалық қасиеттері салыстырылып, олардың корреляциясы қарастырылған.

E.K.Zhumadilov

STRUCTURE, THERMODYNAMIC AND ELECTROTRANSPORT PROPERTIES OF PEROVSKITE FERRITES $\text{NdMFe}_2\text{O}_{5,5}$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)

In the article there are presented the results of studying temperature dependence of electric conductivity of new double ferrites based on neodym oxides, alkali-earth metals; there, is given the comparison of the structure, thermodynamic and electric and physical properties, considered their correlation.

УДК 546.236:[542.91 + 541.11]

К.Т.Рустембеков, А.Т.Дюсекеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЯ СЕЛЕНАТОВ НЕКОТОРЫХ *s-d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Впервые методом жидкофазного способа синтезированы селенаты *s-d*-элементов: $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$. С помощью динамической колориметрии исследованы в интервале температур 298,15–673 К изобарные теплоемкости соединений, на их основе определены термодинамические функции и выведено уравнение зависимости $C_p^0 \sim f(T)$. На кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ замечены λ -эффекты, связанные со вторичными фазовыми переходами $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ (423 К), $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 К), $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 К).

Ключевые слова: полупроводниковые, сегнетоэлектрические и магнитные материалы, двустадийный синтез, определение предела допускаемой погрешности.

*Посвящается 85-летию нашего
дорогого учителя академика
Евнея Арстановича Букетова*

Широкомасштабное внедрение электронной техники в различные отрасли науки и промышленности выдвигает перед неорганической химией задачу поиска новых соединений, обладающих перспективными электрофизическими свойствами, такими как полупроводниковые, сегнетоэлектрические, радиолюминесцентные, пьезо- и пирозлектрические и сверхпроводниковые. В этом плане изучение системы, состоящей из оксидов щелочных (щелочноземельных), *d*-металлов и селена, имеет большое значение для неорганического материаловедения, и образующиеся новые селенаты могут обладать одновременно оригинальными и уникальными свойствами.

Некоторые полупроводниковые, сегнетоэлектрические, магнитные материалы после специальной термической обработки переходят в термодинамически метастабильное состояние. То есть изменяются исходные свойства и параметры этих материалов. Эти процессы возникают вместе со стремлением к строению, при определенных условиях, для перехода вещества в термодинамически стабильное состояние. Для контроля изменения температурной зависимости теплоемкости твердых кристаллических веществ и изменения энергии при обмене катионов применяются методы калориметрических измерений термодинамических свойств кристаллических соединений [1, 2]. Термодинамические и термохимические свойства соединений представляют определенный интерес для моделирования технологического процесса получения веществ с заданными свойствами.

На кафедре неорганической и технической химии КарГУ им. Е.А.Букетова на протяжении ряда лет проводятся систематические исследования по поиску и разработке научных основ направленного синтеза новых оксосоединений селена и теллура с уникальными электрофизическими свойствами [3, 4]. В данной работе приводятся результаты синтеза и калориметрического исследования теплоемкостей новых селенатов некоторых *s-d*-элементов. Исследуемые двойные селенаты синтезировались жидкофазным способом. Исходными компонентами для синтеза служили карбонаты щелочных (щелочноземельных) металлов и *d*-элементов (марки «х.ч.») и 68 %-ная селеновая кислота марки «х.ч.» в стехиометрических соотношениях.

Синтез проводился в две стадии. В первой стадии в течение 10 часов при температуре 50 °С исходные вещества взаимодействовали друг с другом. Во второй стадии проводился отжиг в течение 15

часов при температуре 250–300 °С для щелочных и 250–550 °С — для щелочноземельных металлов в муфельной печи. После каждого этапа образцы перетирались в агатовой ступке. Полученные вещества охлаждали и помещали в эксикатор над P₂O₅. Индивидуальность соединения контролировалась методами рентгенофазового и химического анализов [5–7]. Таким образом, впервые синтезированы двойные селенаты *s-d*-элементов: Na₂Cd(SeO₄)₂, MgCd(SeO₄)₂, CaCd(SeO₄)₂.

Теплоемкость синтезированных веществ исследовали в интервале температур 298,15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400. Опыты проводились в режиме монотонного нагрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду при перепадах температур между образцом и средой 3–30 К. При таких перепадах температур измеряются времена запаздывания температуры на тепломере. Следует отметить, что значение перепада температуры определяется величиной теплового потока. Измерительная схема прибора обеспечивает измерения уровня температур в фиксированных точках через 25 °С. Применение прибора ограничивается объемной теплоемкостью $C_p = 10 \cdot 10^6$ Дж/К·м³. Тепломером являлся преобразователь теплового потока, который обеспечивал измерения потоков, выравнивал температуру поверхности образца, давал возможность проводить градуировку непосредственно в тепловом блоке для учета погрешностей. Хладагентом служил жидкий азот. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часа. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет ±10 % [8]. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_m [9]. Для этого было проведено несколько экспериментов с медным образцом и пустой ампулой. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле:

$$K_T = C_{обр.м} / (\bar{\tau}_{TM} - \bar{\tau}_T^0), \quad (1)$$

где $C_{обр.м}$ — полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль·К); $\bar{\tau}_{TM}$ — среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с; $\bar{\tau}_T^0$ — среднее значение времени запаздывания в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычислялась по формуле:

$$C_{обр.м} = C_M \cdot m_{обр}, \quad (2)$$

где C_M — табличное значение удельной теплоемкости меди, Дж/(моль·К); $m_{обр}$ — масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости исследуемого вещества вычисляли по формуле:

$$C_{уд} = K_m / m_0 (\tau_T - \tau_T^0), \quad (3)$$

где K_T — тепловая проводимость тепломера; m_0 — масса исследуемого вещества; τ_T — время запаздывания температуры на тепломере, с; τ_T^0 — время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Из удельной теплоемкости с учетом молярной массы вычисляли значение мольной теплоемкости по формуле:

$$C_M = C_{уд} \cdot M, \quad (4)$$

где $C_{уд}$ — удельная теплоемкость вещества; M — молярная масса вещества.

При каждой температуре проводилось пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики.

При каждой температуре для усредненных значений удельной теплоемкости проводили оценку среднеквадратичного отклонения (δ) по [10]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где n — количество экспериментов; C_i — измеренное значение удельной теплоемкости; \bar{C} — среднее арифметическое из измеренных значений удельной теплоемкости.

Для усредненных значений мольной теплоемкости по [3, 4] вычисляли случайную составляющую погрешности:

$$\Delta^0 = \frac{\delta \cdot t_p}{C} \cdot 100, \quad (6)$$

где Δ^0 — случайная составляющая погрешности в %; t_p — коэффициент Стьюдента (для $n = 5$, $t_p = 2,75$ при $p = 0,95$ доверительном интервале).

Систематическую составляющую погрешности рассчитывали по формуле:

$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_0}{C_0} \cdot 100, \quad (7)$$

где Δ_c — систематическая составляющая погрешности в %; C_0 — значение теплоемкости образцовой меры, взятое при температуре, при которой определялась теплоемкость.

Определение предела допускаемой погрешности проводили по формуле:

$$\Delta = \Delta_c + \Delta^0. \quad (8)$$

При наших исследованиях систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они по сравнению со случайной составляющей были пренебрежимо малы. Согласно теории ошибок, если случайная погрешность существенно больше суммы систематической ошибки погрешности шкалы прибора, то точность измерений прибора будет определяться случайной ошибкой [3, 4], т.е. вместо предельной погрешности используется случайная погрешность.

Работа калориметра проверена нами при определении теплоемкости α -Al₂O₃. Полученное значение $C_p^0(298,15)$ α -Al₂O₃, равное 76,0 Дж/(моль·К), удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной 79,0 Дж/(моль·К). Эти данные показывают не только достоверность полученных результатов, но и пренебрежимо малое значение систематической ошибки, как, например, измерение погрешности температуры.

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

В связи с тем, что технические характеристики прибора не позволяют непосредственно вычислить стандартную энтропию $S^0(298,15)$ селенатов из опытных данных по $C_p^0(T)$, ее оценили, применяя метод ионных инкрементов [11]. На основании известных соотношений с использованием опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетных значений по $S^0(298,15)$ вычислены температурные зависимости функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

Термодинамические функции $H^0(T) - H^0(298,15)$, $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ вычислены по следующим формулам [3, 4]:

$$H^0(T) - H^0(298,15) = \int_{298,15}^T C_p^0 dT; \quad (9)$$

$$S^0(T) = S^0(298,15) + \int_{298,15}^T \frac{C_p}{T} dT; \quad (10)$$

$$\Phi^{xx}(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(298,15)}{T}. \quad (11)$$

Погрешности температурной зависимости энтальпии оценены со средней случайной составляющей погрешности теплоемкости, а погрешности температурной зависимости $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ вычисляли суммированием средней ошибки экспериментального определения теплоемкости и точности расчета энтропии. Результаты вычислений определены в пределах точности расчета.

На приборе ИТ-С-400 в интервале 298,15–673 К были исследованы удельные теплоемкости соединений Na₂Cd(SeO₄)₂, MgCd(SeO₄)₂, CaCd(SeO₄)₂, затем из полученных экспериментальных значений были рассчитаны их молярные теплоемкости. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Из результатов, приведенных в таблице 1, видно, что во всем температурном интервале погрешности измерения теплоемкостей укладываются в пределы погрешности прибора ИТ-С-400.

При исследовании зависимости теплоемкости Na₂Cd(SeO₄)₂, MgCd(SeO₄)₂, CaCd(SeO₄)₂ от температуры при 423 К у Na₂Cd(SeO₄)₂, при 348 и 473 К у двух других соединений обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами II-рода. Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и изменениями магнитных моментов синтезированного соединения. В связи с наличием фазовых

переходов зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ соединений описывали несколькими уравнениями, коэффициенты которых приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$	$C_p^0 \pm \Delta^0, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$		
298,15	0,3684±0,0130	164±16
323	0,5143±0,0081	229±10
348	0,6317±0,0069	281±9
373	0,7472±0,0084	332±10
398	0,8070±0,0102	359±13
423	0,8654±0,0033	385±4
448	0,7921±0,0085	352±10
473	0,7199±0,0076	320±9
498	0,6752±0,0076	300±9
523	0,6155±0,0077	273±10
548	0,6055±0,0077	291±4
573	0,5627±0,0078	307±4
598	0,5428±0,0077	330±4
623	0,5865±0,0099	345±4
648	0,6415±0,0089	355±4
673	0,6668±0,0041	363±5
$\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$		
298,15	0,5468±0,0168	231±20
323	0,6106±0,0066	258±8
348	0,7303±0,0069	309±8
373	0,5983±0,0058	253±7
398	0,7375±0,0056	312±7
423	0,8694±0,0060	367±7
448	0,9541±0,0069	403±8
473	1,0159±0,0076	429±9
498	0,9088±0,0062	384±7
523	0,8382±0,0063	354±7
548	0,7688±0,0063	325±7
573	0,7262±0,0101	307±12
598	0,9026±0,0077	381±9
623	0,9961±0,0066	421±8
648	1,1039±0,0073	467±9
673	1,1870±0,0074	502±9
$\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$		
298,15	0,4896±0,0189	219±16
323	0,5122±0,0099	224±12
348	0,5750±0,0094	253±12
373	0,7665±0,0092	81±3
398	0,3851±0,0121	169±15
423	0,6047±0,0079	265±10
448	0,7346±0,0103	321±13
473	0,7741±0,0098	339±12
498	0,6733±0,0081	295±10
523	0,5865±0,0122	258±15
548	0,4929±0,0072	217±9
573	0,3961±0,0083	173±10
598	0,4657±0,0053	205±6
623	0,4886±0,0100	215±12
648	0,5228±0,0154	229±19
673	0,5473±0,0132	241±16

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ в интервале 298,15–673 К

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$	$603,3 \pm 22,3$	$-2,3 \pm 0,1$	$389,8 \pm 14,4$	298–423
	$854,1 \pm 24,4$	$-1110,2 \pm 31,8$	–	423–598
	$746,3 \pm 21,3$	$-274,7 \pm 7,9$	$-900,4 \pm 25,8$	598–673
$\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$	$-231,1 \pm 6,2$	$1551,0 \pm 41,7$	–	298–348
	$1085,1 \pm 29,2$	$-2231,2 \pm 60,0$	–	348–373
	$1495,7 \pm 40,2$	$-1217,5 \pm 32,8$	$-1097,3 \pm 29,5$	373–473
	$-520,6 \pm 14,0$	$718,9 \pm 19,3$	$1364,6 \pm 36,7$	473–573
	$1792,6 \pm 48,2$	$-830,6 \pm 22,3$	$-3315,4 \pm 89,2$	573–673
$\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$	$14,6 \pm 0,7$	$685,4 \pm 32,5$	–	298–348
	$2641,9 \pm 125,2$	$6864,4 \pm 325,4$	–	348–373
	$3033,6 \pm 143,8$	$-3561,3 \pm 168,8$	$-2259,2 \pm 107,1$	373–473
	$1125,7 \pm 53,4$	$-1662,5 \pm 78,8$	–	473–573
	$1113,2 \pm 52,8$	$-741,8 \pm 35,2$	$-1691,0 \pm 80,2$	573–673

Графическое изображение зависимости теплоемкости от температуры соединений приведено ниже на рисунке.

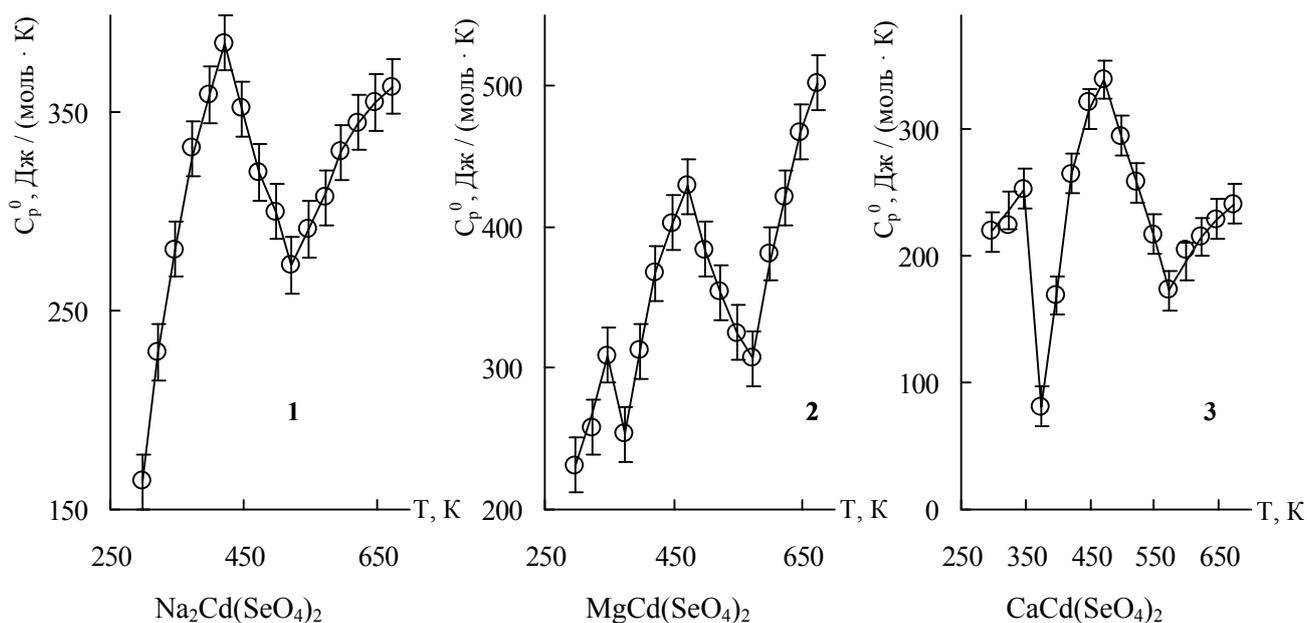


Рисунок. Зависимости теплоемкостей двойных селенатов кадмия от температуры

Таким образом, впервые в интервале 298,15–673 К экспериментально определены теплоемкости двойных селенатов, выведены уравнения температурной зависимости их теплоемкости [9, 10]. При исследовании температурной зависимости теплоемкости синтезированных соединений, на кривых $C_p^0 \sim f(T)$ выявлены λ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовому переходу II-рода: $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ (423 К), $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 К), $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 К).

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости теплоемкости рассматриваемых соединений были рассчитаны термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$. Полученные результаты приведены в таблице 3. Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные

составляющие погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$).

Значения стандартных энтропий были оценены методом ионных энтропийных инкрементов Ку-мока [11] по следующей схеме:

$$S^0(298,15)\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2 = 2S^i(298,15)\text{Na}^+ + S^i(298,15)\text{Cd}^{2+} + 2S^i(298,15)(\text{SeO}_4)^{2-} \quad (12)$$

$$S^0(298,15)\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2 = S^i(298,15)\text{Mg}^{2+} + S^i(298,15)\text{Cd}^{2+} + 2S^i(298,15)(\text{SeO}_4)^{2-} \quad (13)$$

$$S^0(298,15)\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2 = S^i(298,15)\text{Ca}^{2+} + S^i(298,15)\text{Cd}^{2+} + 2S^i(298,15)(\text{SeO}_4)^{2-}, \quad (14)$$

где $S^i(298,15)$ — ионный энтропийный инкремент элемента.

Т а б л и ц а 3

Термодинамические функции $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ в интервале 298,15–673 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta,$ Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$				
298,15	164±5	290±17	-	290±17
300	170±5	291±17	333±10	290±17
325	234±7	307±18	5404±155	290±17
350	284±8	326±19	11900±340	292±17
375	325±9	347±20	19538±559	295±17
400	359±10	369±22	28102±804	299±18
425	387±11	392±23	37429±1070	304±18
450	355±10	413±24	46642±1334	309±18
475	327±9	431±25	55160±1578	315±18
500	299±9	447±26	62985±1801	322±19
525	271±8	461±27	70115±2005	328±19
550	298±9	474±28	77286±2210	334±20
575	318±9	488±29	84963±2430	341±20
600	338±10	502±29	93061±2662	347±20
625	350±10	516±30	101509±2903	354±21
650	361±10	530±31	110248±3153	360±21
675	372±11	543±32	119225±3410	367±22
$\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$				
298,15	231±6	237±7	-	237±13
300	234±6	238±14	465±13	237±13
325	273±7	259±15	6805±183	238±14
350	312±8	280±16	14114±380	240±14
375	248±7	299±17	21021±565	243±14
400	323±9	318±18	28330±762	247±14
425	371±10	339±19	37030±996	252±14
450	406±11	362±21	46762±1258	258±15
475	431±12	384±22	57242±1540	264±15
500	385±10	405±23	67352±1812	270±15
525	352±9	423±24	76543±2059	277±16
550	326±9	439±25	85002±2287	284±16
575	305±8	453±26	92883±2499	291±17
600	373±10	467±27	101475±2730	298±17
625	425±11	484±28	111469±2999	305±17
650	468±13	501±29	122645±3299	313±18
675	504±14	520±30	134812±3626	320±18
$\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$				
298,15	219±10	252±8	-	252±8
300	220±10	254±20	439±21	252±20
325	237±11	272±21	6158±292	253±20
350	254±12	290±22	12305±583	255±20
375	68±3	301±23	16143±765	258±20

1	2	3	4	5
400	197±9	311±24	19831±940	261±20
425	269±13	325±25	25723±1219	264±20
450	315±15	342±26	33080±1568	268±21
475	341±16	359±28	41321±1958	272±21
500	294±14	376±29	49202±2332	277±21
525	253±12	389±30	56044±2656	282±22
550	211±10	340±31	61847±2932	287±22
575	170±8	408±32	66610±3157	292±23
600	198±9	416±32	71292±3379	297±23
625	217±10	425±33	76490±3626	302±23
650	231±11	433±34	82091±3891	307±24
675	241±11	442±34	88000±4171	312±24

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале 298,15–673 К исследованы изобарные теплоемкости синтезированных двойных селенатов *s*-элементов-кадмия, на основе которых выведены уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$. На кривых зависимостях $C_p^0 \sim f(T)$ для всех соединений обнаружены λ -образные эффекты, относящиеся к фазовому переходу II рода. Наличие фазового перехода II-рода на кривой теплоемкостей дает возможность предположить о том, что данные соединения могут обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Впервые на основе экспериментальных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и вычисленных значений $S^0(298,15)$ двойных селенатов определены температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$. Термодинамические характеристики новых селенатов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники, могут быть использованы для прогнозирования термохимических констант аналогичных соединений, направленного синтеза веществ с ценными физико-химическими свойствами.

Список литературы

- 1 Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. — М.: Изд-во МГУ, 1981. — 183 с.
- 2 Резницкий Л.А. Исследование метастабильных состояний калориметрическими методами // Итоги науки и техники: Химическая термодинамика и равновесия. — М.: ВИНТИ. Вып. 4. — 1978. — 43 с.
- 3 Дюсееева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых *d*-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2008. — 19 с.
- 4 Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. ... д-ра хим. наук: 02.00.01. — Караганда: КарГУ им. Е.А.Букетова, 2009. — 32 с.
- 5 Дюсееева А.Т., Рустембеков К.Т. Структура нового двойного селената кадмия-натрия // Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана: Тр. междунар. науч.-практ. конф. (6–7 декабря 2007 г.). — Караганда: Изд-во КарГУ, 2007. — С. 336–339.
- 6 Рустембеков К.Т., Дюсееева А.Т. Синтез, рентгенография и ИК-спектроскопия $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 72–74.
- 7 Рустембеков К.Т., Дюсееева А.Т. Синтез и строение новых двойных селенатов состава $\text{Na}_2\text{Me}^{\text{II}}(\text{SeO}_4)_2(\text{Me}^{\text{II}} - \text{Zn}, \text{Cu})$ // Комплексная переработка минерального сырья: Материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию ХМИ им. Ж.Абишева и 15-летию НЦ КПМС РК (25–26 сент. 2008 г.). — Караганда: ХМИ, 2008. — С. 442–446.
- 8 Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. — Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон», 1986. — 48 с.
- 9 Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. — Л.: Машиностроение, 1986. — 256 с.
- 10 Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. — М.: Изд-во МГУ, 1970. — 221 с.
- 11 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических констант // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1987. — С. 108–123.

К.Т.Рүстембеков, А.Т.Дүйсекеева

КЕЙБІР *s-d*-ЭЛЕМЕНТ СЕЛЕНАТТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ТЕРМОХИМИЯСЫ

Сұйық фазалық әдіспен алғашқы рет *s-d*-элементтерінің селенаттары: $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ синтезделді. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К температура аралығында қосылыстардың изобаралық жылу сыйымдылықтары зерттеліп, соның негізінде $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділігінің теңдеулері қорытылып шығарылды және термодинамикалық функциялары анықталды. $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисығында λ -тәрізді эффектiлер байқалды: $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ (423 К), $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 К), $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 К), олар II-текті фазалық түрленулермен байланысты болуы мүмкін.

К.Т.Rustembekov, A.T.Dyusekeyeva

SYNTHESIS AND THERMOCHEMISTRY OF SELENATES OF SOME *s-d*-ELEMENTS

For the first time the selenates of *s-d*-elements ($\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$) have been synthesized by liquid-phase method. In the interval 298,15–673 K isobaric heat capacities of the compounds have been investigated by dynamic calorimetry. The equations for covelation $C_p^0 \sim f(T)$ were found ont on their basis. Also thermodynamic functions have been determined. On the curves $C_p^0 \sim f(T)$ λ -like effects were revealed which are probably related to phase transition of 2nd type $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SeO}_4)_2$ (423 K), $\text{MgCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 K), $\text{CaCd}(\text{SeO}_4)_2$ (348, 473 K).

Х.К.Оспанов¹, А.К.Мажибаев²¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;²Таразский государственный университет им. М.Х.Дулати**ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОВ
Cu²⁺, Ag⁺, Au³⁺ С 2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПАНСУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ**

В работе представлены результаты исследования процесса термического разложения комплексов меди, серебра и золота с унитиолом. Идентифицируя продукты реакции методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа, были выявлены 3 основные стадии процесса термического разложения унитиолатных комплексов металлов. Показано, что промежуточными продуктами являются сульфиды металлов, а конечными — сульфаты и оксиды металлов.

Ключевые слова: процессы в твердой фазе, термическое разложение, рентгенофазовый анализ, состав синтезированных комплексов.

Исследования процессов, протекающих в твердой фазе при нагревании комплексных соединений металлов с унитиолом (2,3-димеркаптопропансульфонат натрия) методами термографии с использованием термогравиметрии, газовой хроматографии, масс-спектрологии и других методов, в настоящее время получили самое широкое распространение. Это объясняется тем, что изучение поведения координационных соединений при изменении температуры позволяет судить не только об их термической устойчивости, но и фиксировать ряд интересных твердофазных процессов, предшествующих или сопровождающих разложение вещества. К числу таких процессов относятся реакции диспропорционирования, окислительно-восстановительные реакции между лигандом и центральным атомом и т.п. Было показано [1, 2], что процесс термического разложения унитиолатных комплексов металлов является сложным и многостадийным, сопровождающимся образованием в ряде случаев полупроводниковых сульфидов и оксидов металлов.

Методика эксперимента

Термическое разложение соединений исследовали с использованием дифференциально-термического и термогравиметрического методов исследования на дериватографе Q-1500 фирмы MOM в условиях неизотермического нагрева до температуры полного разложения.

ИК-спектры унитиолатного комплекса железа снимались на ИК-Фурье спектрометре фирмы Nicolet (модель 5700) производства США. Для подготовки образцов к съемке спектров был использован метод прессования таблеток с KBr.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2М (излучение CuK_α) с шагом съемки 0,5°, интервалом съемки 20–60°, в качестве внутреннего стандарта для расчета параметров элементарной ячейки использовали кремний. Расшифровка дифрактограмм проводилась сравнением найденных межплоскостных расстояний образцов с межплоскостными расстояниями чистых веществ с помощью электронной картотеки ASTM.

Обсуждение результатов

Состав синтезированных комплексов металлов с унитиолом представлен в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Состав комплексов металлов с унитиолом

Соединение	Состав
Комплекс меди	Na ₂ [Cu ₂ (CH ₂ SCHSCH ₂ SO ₃) ₂ H ₂ O]H ₂ O
Комплекс серебра	Na ₂ [Ag ₂ (CH ₂ SCHSCH ₂ SO ₃) ₂ H ₂ O]H ₂ O
Комплекс золота	Na ₂ [Au ₂ (CH ₂ SCHSCH ₂ SO ₃) ₂ H ₂ O]H ₂ O

Наличие эндоэффекта при 413 К на термограмме унитиолатного комплекса меди Na₂[Cu₂(CH₂SCHSCH₂SO₃)₂H₂O]H₂O (рис. 1) говорит об отщеплении двух молекул кристаллизационной воды и приводит к упрощению ИК-спектра комплекса в областях δ_{ОН-} и ν_{ОН-} колебаний.

Отщепление двух молекул воды подтверждается и по расчетам убыли массы на кривой ТГ. Экзотермический эффект при 713 К соответствует деструкции координированных молекул унитиола. На ИК-спектре образца, выдержанного при температуре 713 К, отсутствуют полосы, отвечающие колебаниям ν_{CS} и ν_{CH} , что говорит об разрыве связей C-S и C-H (рис. 2).

Для идентификации твердых продуктов термоллиза на стадии деструкции были сняты рентгенограммы образцов, выдержанных при температуре 713 К. По результатам РФА процесс деструкции координированных молекул заканчивается образованием сульфидов меди состава CuS (ковеллин) и $Cu_{39}S_{28}$, последний из которых соответствует элементарному сульфиду состава $Cu_{1,39}S$.

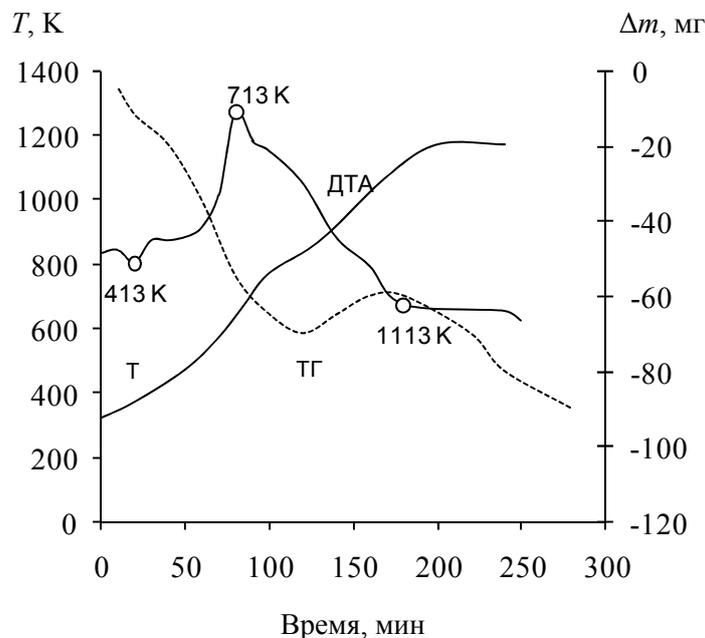


Рисунок 1. Термограмма унитиолатного комплекса меди

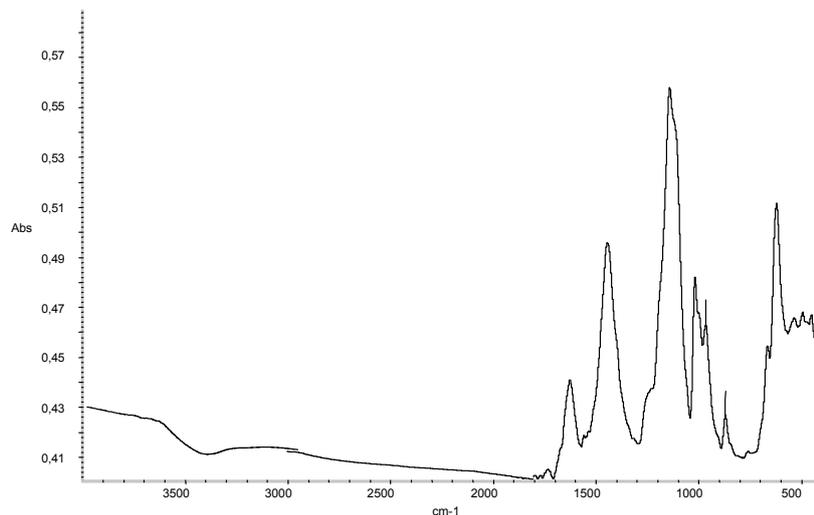


Рисунок 2. ИК-спектр продуктов термоллиза унитиолатного комплекса меди (II)

Следует отметить, что на ИК-спектрах образцов, выдержанных при температуре 713 К, появляются полосы, отвечающие колебаниям $\nu_{SO_4^{2-}}$ и $\sigma_{SO_4^{2-}}$. Появление этих полос связано с окислением сульфоновой группы унитиола SO_3^{2-} в сульфат-ион с образованием сульфата натрия Na_2SO_4 . Дальнейшее нагревание образца комплекса меди приводит к появлению на термограмме широкого эндотермического эффекта при 1113 К. Рентгенофазовый анализ образцов, выдержанных при этой температуре, показал наличие фазы тенорита CuO и дюрмита $Cu_{31}S_{16}$, близкого по составу к халькозину (табл. 2).

Результаты анализа дифрактограмм продуктов термоллиза унитиолатных комплексов металлов

Комплекс	Межплоскостные расстояния	Возможное отнесение	Номера карточек базы ASTM
Na ₂ [Cu ₂ (Un) ₂ H ₂ O]H ₂ O при 713 К	1,9356; 1,8938; 2,8116; 3,0537	CuS (ковеллин)	[4–465]
	1,91; 2,93; 3,33	Cu ₃₉ S ₂₈	[36–380]
То же при 1173 К	1,868; 1,96; 2,39; 2,526	Cu ₃₁ S ₁₆ (дюрмит)	
	2,318; 2,744	CuO (тенорит)	[5–661]
Na ₂ [Ag ₂ (Un) ₂ H ₂ O]H ₂ O при 713 К	2,377; 2,421; 2,604; 2,837; 3,076	α-Ag ₂ S	[14–72]
	2,66; 2,506; 3,206	Примесь Ag ₃ O ₄	[40–1054]
То же при 1073 К	2,377; 2,526; 2,786	Ag ₄ Na ₂ S ₃	[43–904]
	2,837; 3,076	Ag ₂ S	[11–688]
	1,955; 2,634	Na ₂ SO ₄	[24–74]
Na ₂ [Au ₂ (Un) ₂ H ₂ O]H ₂ O при 713 К	1,227; 1,441; 2,038; 2,354	Свободное золото	[4–784]
	1,99; 2,811	NaCl	

Процесс термического разложения унитиолатного комплекса меди является сложным и многоступенчатым, в частности, об этом говорит сложная форма кривой ДТА термограммы комплекса меди. Следует отметить, что в конечном продукте разложения образца комплекса меди мы обнаружили небольшие вкрапления металлической меди. Подобное явление, по всей видимости, связано с взаимодействием между CuO с Cu₂S. Последнее обстоятельство позволяет утверждать, что взаимодействие в рассматриваемой системе осложнено реакционным процессом образования меди. Однако по данным РФА образование металлической меди зафиксировать не удалось. По видимому, экзо- и эндоэффекты при 713 и 1113 К являются экстремумами, характеризующими суммарный процесс, включающий в себя несколько более мелких стадий.

На термограмме унитиолатного комплекса серебра наблюдаются два эндоэффекта при 413 и 573 К (рис. 3). Первый эндоэффект относится к процессу отщепления двух молекул кристаллизационной воды, о чем свидетельствует уменьшение массы образца на кривой ТГ на 5,5 % (рис. 3). К тому же нагревание образца комплекса приводит к упрощению ИК-спектра комплекса в областях δ_{ОН-} и ν_{ОН-} колебаний.

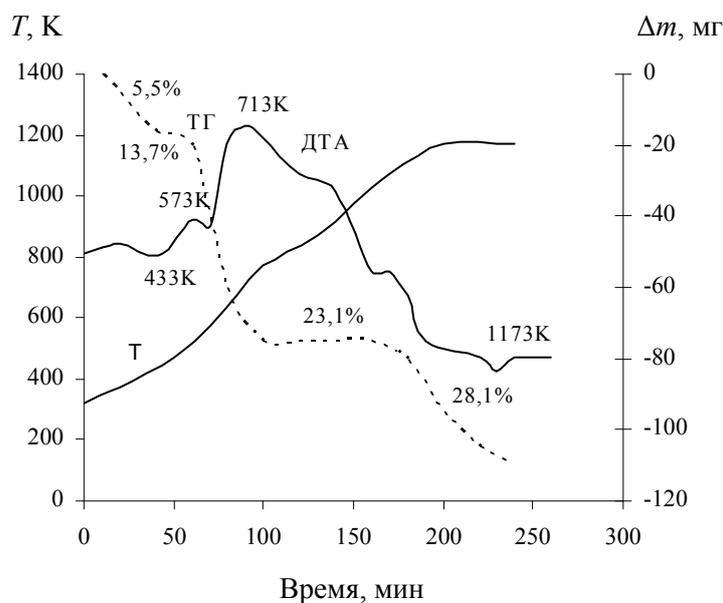


Рисунок 3. Термограмма унитиолатного комплекса серебра

Эндотермический эффект при 573 К, по видимому, связан с началом разложения координированных молекул унитиола и разрывом связей С–S и С–Н, который заканчивается при 713 К. Прохождение процесса деструкции подтверждается и по результатам расчета потери массы на кривой ТГ

(рис. 3). Потеря массы составляет 36,8 %. На ИК-спектре образца комплекса серебра, выдержанного при 713 К, отсутствуют полосы, отвечающие колебаниям ν_{CS} и ν_{CH} (рис. 4).

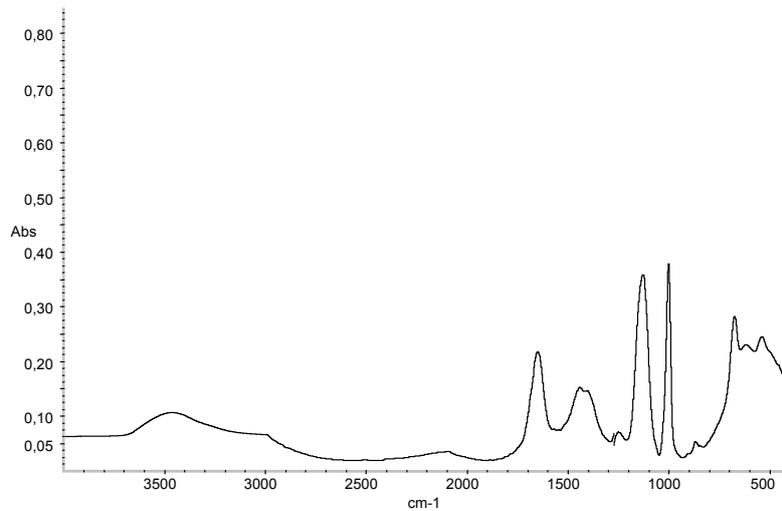


Рисунок 4. ИК-спектр продуктов термолитиза унитиолатного комплекса серебра (I)

По данным РФА образцов комплекса, выдержанных при температуре 713 К, основной фазой в продуктах термолитиза является кубический сульфид серебра $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (табл. 2).

Следует отметить, что образец, выдержанный при 713 К, по данным РФА, содержит примесь фазы Ag_3O_4 (табл. 2). Экзоэффект при 573 К (рис. 3) соответствует окислению сульфит иона SO_3^{2-} координированных молекул унитиола до сульфат ионов SO_4^{2-} . Об образовании сульфат иона говорят полосы поглощения в ИК-спектрах образцов, выдержанных при температуре 713 К, в области 999 и 671 см^{-1} (рис. 4). Слабый эффект при 1078 К относится к началу плавления $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, образующегося в ходе термолитиза. Дальнейшее нагревание образца комплекса серебра приводит к образованию соединения $\text{Ag}_4\text{Na}_2\text{S}_3$ (табл. 2), являющегося, по-видимому, соединением внедрения состава $2\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Na}_2\text{S}$. Слабый эндоэффект при 1173 К на термограмме унитиолатного комплекса серебра (рис. 3) относится к плавлению образующегося в ходе термолитиза сульфата натрия.

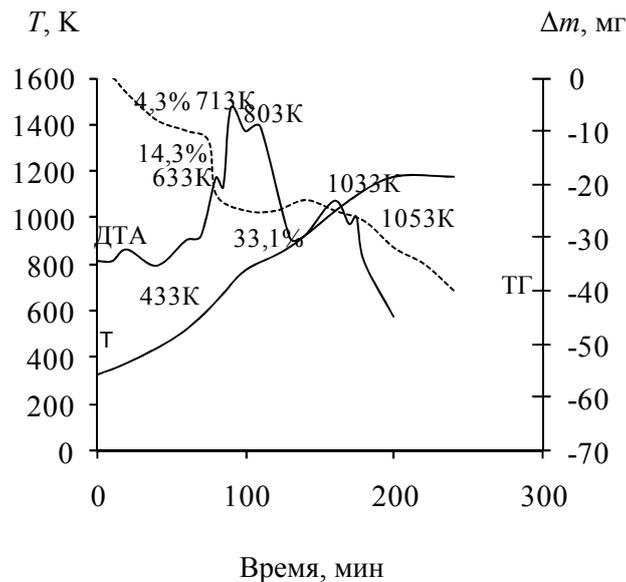


Рисунок 5. Термограмма унитиолатного комплекса золота

Термограмма унитиолатного комплекса золота (рис. 5) показала наличие эндоэффекта при 413 К и ряд экзоэффектов при 633, 713, 803, 1033 и 1093 К. Первый эффект соответствует полной дегидратации комплекса с удалением 2 молекул кристаллизационной воды. Удалению молекул воды соот-

ветствует потеря массы на кривой ТГ в 4,3 % (рис. 5). Экзоэффект при 573 К (рис. 5) соответствует окислению сульфит иона SO_3^{2-} координированных молекул унитиола до сульфат ионов SO_4^{2-} . Дальнейшее нагревание приводит к появлению на термограмме унитиолатного комплекса золота двух экзоэффектов при 633 и 713 К. Эти эффекты отнесены к процессу разложения координированных молекул унитиола, который приводит к разрыву связи металл–сера и образованию золота в свободном виде. Отсутствие полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям ν_{CS} , ν_{CH} , δ_{CS} и δ_{CH} , подтверждает деструкцию органической части молекул унитиола (рис. 6).

Образование свободного золота однозначно подтверждается результатами РФА. Таким образом, основная масса унитиолатного комплекса золота разлагается в области температур 633–713 К. Об этом свидетельствует большая потеря массы на кривой ТГ, которая составила 33,1 % (рис. 5).

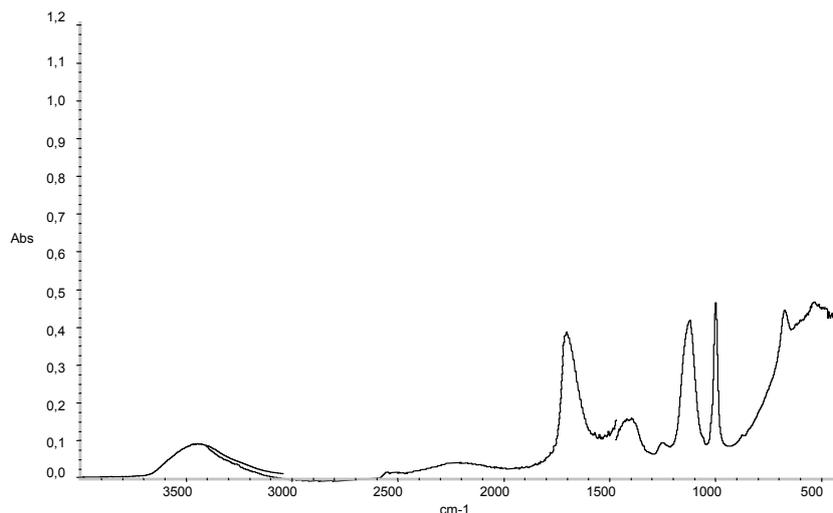


Рисунок 6. ИК-спектр продуктов термолитиза унитиолатного комплекса золота (III)

На основе данных термического, ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов предложен предположительный химизм термического разложения унитиолатных комплексов некоторых металлов, который представлен ниже:

1.
$$\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{413\text{K}} \text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + \text{O}_2 \xrightarrow{713\text{K}} \text{CuS}; \text{Cu}_{39}\text{S}_{28}; \text{Na}_2\text{SO}_4; \text{CO}_2; \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{S}\uparrow$$

$$\text{CuS}; \text{Cu}_{39}\text{S}_{28} + \text{O}_2 \xrightarrow{1113\text{K}} \text{CuO}; \text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$$
2.
$$\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{433\text{K}} \text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + \text{O}_2 \xrightarrow{713\text{K}} \text{Ag}_2\text{S}; \text{Na}_2\text{SO}_4; \text{CO}_2; \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{S}\uparrow$$
3.
$$\text{Na}_2[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{433\text{K}} \text{Na}_2[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{SCHSCH}_2\text{SO}_3)_2] + \text{O}_2 \xrightarrow{713\text{K}} \text{Au}; \text{Na}_2\text{SO}_4; \text{CO}_2; \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{S}\uparrow$$

Идентификация продуктов реакции методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа выявила 3 основные стадии процесса термического разложения унитиолатных комплексов металлов: первая — дегидратация, вторая — деструкция координированных молекул унитиола с образованием сульфида металла, третья — дальнейшие термические превращения сульфидов. Особый интерес представляют две основные, связанные с образованием сульфидов и оксидов металлов. Согласно проведенным исследованиям образование основного твердофазного продукта — сульфида металла — определяется, главным образом, природой комплексообразователя, тогда как характер побочных летучих продуктов термолитиза зависит от природы координированных и внешнесферных анионов. Химизм разложения унитиолатных комплексов различных металлов аналогичен, а температура разложения комплексов для стадии деструкции колеблется в интервале 523–713 К.

Список литературы

1 *Мажипбаев А.К.* Исследование продуктов термического разложения унитиолатных комплексов железа (II) и никеля (II) // Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане: Материалы III междунар. науч. конф. — Алматы, 2009. — Ч. 3. — С. 163–167.

2 *Оспанов Х.К., Мажипбаев А.К., Токмолдин С.* Исследование полупроводниковых свойств продуктов термического разложения унитиолатных комплексов некоторых металлов // Вестн. КазНУ. Сер. хим. — 2008. — № 4(52). — С. 30–34.

Х.К.Оспанов, А.К.Мажипбаев

**НАТРИЙ 2,3-ДИМЕРКАПТОПРОПАНСУЛЬФОНАТТЫҢ Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} КОМПЛЕКСТЕРІНІҢ
ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫ-ТЕРМИЯЛЫҚ САРАПТАМАСЫ**

Мақалада мыс, күміс және алтын унитиолатты комплекстерінің термиялық ыдырау процесін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Термиялық ыдырау процесінің аралық және соңғы өнімдерінің идентификациясы ИҚ және рентгенфазалық әдістерінің көмегімен негізгі 3 кезені анықталды. Аралық өнімдері ретінде металл сульфидтері, ал соңғы өнімдері есебінде металл сульфаттары және оксидтері түзілетіндігі көрсетілген.

Kh.K.Ospanov, A.K.Mazhibaev

**DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF THE COMPLEXES OF Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+}
WITH SODIUM 2,3-DIMERCAPTOPROPANSULFONATE**

In work are presented results of the study of the process of the thermal decomposition complex copper, silver and gold with unithiol. Identifying products to reactions by methods IR spectroscopy and X-Ray of the analysis, were revealed 3 main stages of the process of the thermal decomposition unithiolate complex metals. It is shown that intermediate product are a sulfides metals, but final sulphates and oxideses metals.

УДК 547.496.3; 547.879

М.Б.Исабаева¹, А.М.Газалиев¹, М.К.Ибраев¹, Ж.А.Ибатаев², А.С.Ескалиев²¹Карагандинский государственный технический университет;²Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНО БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗИНА НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ**

На основе тиомочевина получены ряд новых гексагидро-1,3,5-триазин-4-тион производных и их солей с аминами. Строение и свойства синтезированных соединений доказаны элементным составом и результатами ИК-, ПМР-спектроскопии. Получены соединения, которые могут показать гербицидную и инсектицидную активность.

Ключевые слова: гетероциклические соединения, компьютерный биопрогноз, биологическая активность, аминометилирование.

Широко известно, что многие S,N-содержащие гетероциклические соединения обладают огромным спектром биологической активности. Азот- и серосодержащие гетероциклические соединения занимают основную часть арсенала лекарственных средств современной медицины.

Синтез S,N-содержащих гетероциклических систем актуален и потому, что они входят в состав жизненно важных веществ: алкалоидов, ферментов, витаминов, антибиотиков и др. Изучение взаимосвязи структура–активность, структура–химические свойства также представляет важную составляющую цели синтеза новых гетероциклических систем [1, 2].

Функции серы и азота в живой природе сводятся к участию в структурной организации живой материи и регуляции метаболизма. Сера и азот участвуют в разнообразных биохимических и физиологических процессах, и прежде всего в окислительно-восстановительных реакциях, синтезе белка, делении клеток, мышечном сокращении, деятельности центральной нервной системы и др. Поиск новых лекарственных средств среди органических соединений серы и азота обусловлен важной ролью этих элементов в жизнедеятельности организма и наличием большого числа азот- и серосодержащих лекарственных препаратов различного назначения [3].

В синтезе новых S,N-содержащих гетероциклических систем важную роль играют вещества, которые имеют в своем составе реакционноспособные азот- и серосодержащие группы. В этом плане тиомочевина является удобными синтонами при получении различных азот и серосодержащих циклических соединений. Интерес к тиомочевине и ее производным можно объяснить также их широким применением. Данные соединения могут являться промежуточными продуктами в синтезе различных классов серосодержащих веществ [4–6].

Аминометилирование соединений с подвижным атомом водорода действием формальдегида и аммиака или аминов — реакция, открытая Маннихом, — широко применяется в органическом синтезе [7]. Так как тиомочевина содержит подвижные атомы водорода, она может вступать в реакцию аминометилирования, образуя моно-, ди-, три- и тетразамещенные соединения.

Аминокислоты, имея первичную аминогруппу, также могут быть активной компонентой для реакции аминометилирования.

Аминокислоты имеют исключительно важную роль в жизнедеятельности живого организма и являются основой всех белковых тел. Среди синтетических производных аминокислот обнаружены вещества, обладающие противовоспалительным, жаропонижающим, противовирусным и антибактериальным, гипотензивным и другими видами активности. Особенностью таких средств является то,

что они благодаря своей структурной схожести легко проникают через мембраны клетки и редко вызывают защитные действия иммунной системы.

В этой связи нам представлялось особо интересным и перспективным использовать некоторые аминокислоты в качестве активной аминной компоненты в получении оснований Манниха.

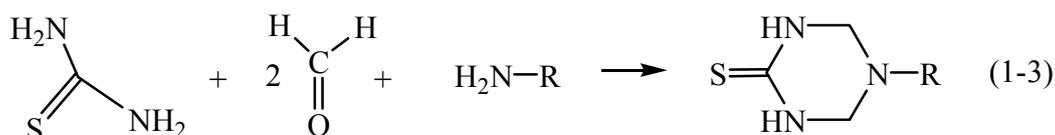
Для аминотетирования тиомочевинны нами были использованы аминокислоты, такие как глицин и ϵ -аминокапроновая кислота, а также сульфаминовая кислота.

Расположение 1,3 водородных атомов в молекуле тиомочевинны дает возможность получить цикл при действии на нее формальдегидом и первичным амином. По схеме аминотетирования тиомочевинны первичными аминами легко доступны замещенные гексагидро-1,3,5-триазин-4-тионы [8].

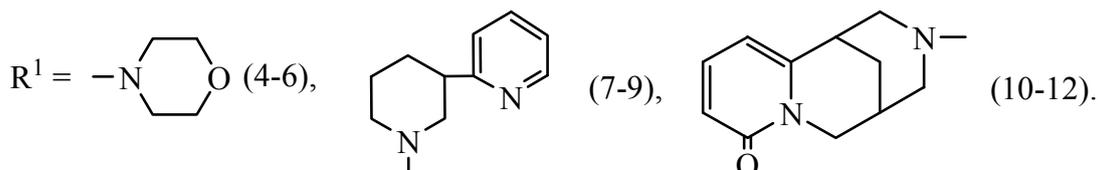
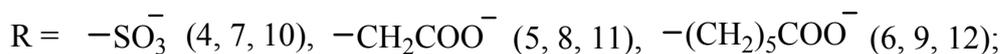
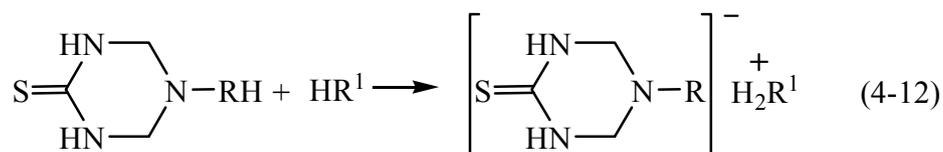
Многие производные триазинов известны как биологически активные соединения. Они обладают широким спектром практически ценных свойств и являются одним из перспективных классов гетероциклических соединений. Производные *симм*-триазина обладают комплексом ценных, порой уникальных свойств: их можно применить в качестве модификаторов, антиоксидантов, термостабилизаторов, антипиренов, отбеливателей, красителей. Они проявляют инсектицидную и гербицидную активности и т.п. Кроме того, производные *симм*-триазина представляют особенно большой интерес для химии высокомолекулярных соединений, где они имеют как самостоятельное значение в качестве мономеров при получении полимеров, так и вспомогательное — в качестве высокоэффективных модифицирующих добавок [9, 10].

В этом плане актуальны работы как по расширению ассортимента указанных соединений и полимеров с целью получения новых материалов с комплексом заданных ценных свойств, так и по изысканию новых областей применения уже известных соединений и полимеров триазинового ряда.

С целью изучения свойств и реакционной способности, а также для увеличения количества новых биологически активных соединений аминотетированием тиомочевин получен ряд гексагидро-1,3,5-триазин-4-тионов (1–3). Для аминотетирования тиомочевинны с формальдегидом были выбраны сульфаминовая (1), аминокусусная (2) и ϵ -аминокапроновая (3) кислоты.



Синтезированные соединения (1–3) представляют собой кристаллические вещества белого цвета, которые плохо растворимы в воде, спирте и хорошо растворимы в горячем ДМФА. Продукты имеют четкие воспроизводимые температуры плавления. Полученные соединения (1–3) из-за наличия кислотных групп хорошо растворимы в щелочных растворах. Взаимодействием этих соединений с аминами (морфолин, анабазин, цитизин) нами получен ряд солей (4–12):



Синтезированные соединения (4–12) представляют собой гигроскопичные бесцветные кристаллы, расплывающиеся при стоянии на воздухе.

С целью установления предполагаемой биологической активности синтезированных соединений нами был проведен биопрогноз с использованием одной из наиболее эффективных на сегодняшний день компьютерной программы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances), использующей

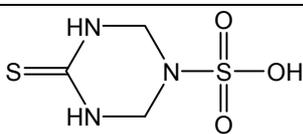
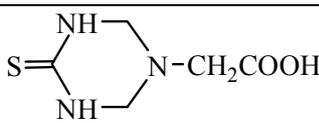
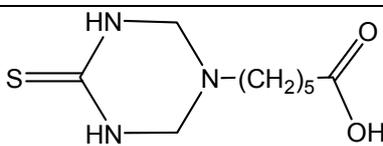
при расчетах единое описание химической структуры и универсального математического алгоритма установления зависимостей «структура-активность» [11–14].

Компьютерная система PASS предсказывает 2468 фармакологических эффектов на основе структурной формулы, включая фармакологические эффекты и механизмы действия, мутагенности, канцерогенности. Эффективность применения данного подхода при скрининге новых соединений составляет свыше 500 %. Точность компьютерного прогноза на 300 % превосходит предсказания экспертов. Анализ результатов прогноза PASS показал, что использование программы увеличивает число отобранных «активных» соединений от 2 (при $P_a > 10\%$) до 17 раз (при $P_a > 90\%$) по сравнению со случайным скринингом.

Результаты биопргноза некоторых синтезированных соединений и исходных аминов представлены в таблицах 1 и 2. Указаны вид предполагаемой активности и коэффициенты вероятностей наличия (P_a) и отсутствия (P_i) каждого вида активности, которые имеют значения от 0 до 1. При анализе прогнозируемого списка активностей выбраны условия $P_a > 70\%$.

Таблица 1

Результаты компьютерного биопргноза некоторых синтезированных соединений

№	Структурная формула	P_a^1	P_i^2	Предполагаемый вид активности
1		0,990	0,001	Muramoyltetrapeptide carboxypeptidase inhibitor
		0,942	0,001	HDL-cholesterol increasing
		0,907	0,006	Atherosclerosis treatment
		0,860	0,000	Lactamase C inhibitor
		0,844	0,007	NMDA receptor glycine site agonist
		0,745	0,005	Cystic fibrosis treatment
		0,738	0,025	Squalene-hopene cyclase inhibitor
		0,715	0,007	Antibacterial
2		0,956	0,001	HDL-cholesterol increasing
		0,933	0,005	Atherosclerosis treatment
		0,882	0,006	Psychotropic
		0,882	0,006	Neuroprotector
		0,882	0,006	Nootropic
		0,882	0,006	NMDA receptor glycine site agonist
		0,882	0,006	Antipsychotic
		0,809	0,065	Platelet antagonist
		0,809	0,065	Anticoagulant
		0,809	0,065	Fibrinolytic
		0,809	0,065	Fibrinogen receptor antagonist
		0,809	0,065	Antithrombotic
		0,726	0,003	Growth stimulant
		0,726	0,003	Antiobesity
0,726	0,003	Growth hormone agonist		
3		0,914	0,005	Atherosclerosis treatment
		0,905	0,001	HDL-cholesterol increasing
		0,860	0,007	NMDA receptor glycine site agonist
		0,795	0,018	Gaucher disease treatment
		0,775	0,014	Aldose-6-phosphate reductase (NADPH) inhibitor
		0,714	0,004	Growth hormone agonist
		0,706	0,011	Creatinase inhibitor
		0,706	0,007	Hypolipemic

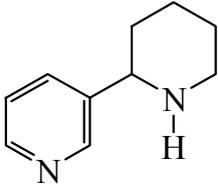
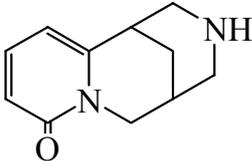
Примечание. 1P_a — вероятность проявления данного вида активности; 2P_i — вероятность отсутствия данного вида активности.

Все соединения (1–12) в своем составе содержат 1,3,5-триазиновый цикл, и поэтому вещества данного класса проявляют одинаковые по виду активности — психотропную, ноотропную, нейропротекторную и др. Эти соединения, кроме указанных активностей, проявляют ряд других, — «личные» активности, обусловленные индивидуальными структурными характеристиками. Например, введение фрагментов молекул цитизина и анабазина приводит к соединениям с ярко выраженной антиэпилеп-

тической, антитабачной и психотропной активностью, прогнозируется возможность их использования в качестве ноотропиков, аналептиков и антидепрессантов.

Т а б л и ц а 2

Результаты компьютерного биопрогноза исходных аминов (алкалоидов)

№	Структурная формула	P_a	P_i	Предполагаемый вид активности
1	 морфолин	0,884 0,867 0,846 0,843 0,827	0,013 0,013 0,005 0,005 0,002	Ингибитор тромбообразования Антидепрессант Кардиоаналептик Агонист имидазолина Сердечный
2	 анабазин	1,00	0,00	Агонист ацетилхолина Ацетилхолин холиномиметический агонист Аналептическое средство Антитабачный Холинергический Гипертензивный Инсектицид Дыхательное analeптическое средство Спазмогенный
		0,889 0,788 0,779 0,783 0,741 0,683 0,689 0,662 0,632 0,677	0,008 0,010 0,004 0,030 0,007 0,005 0,015 0,031 0,013 0,064	Ноотропный Лечение зависимости Вызывающий судороги Психостимулянт GABA антагонист рецептора Сердечно-сосудистое средство Аналептическое средство Лечение нарушений сознания Нейропротектор Лечение множественного склероза
3	 цитизин	1,0	0,00	Агонист ацетилхолина Ацетилхолин Холиномиметический агонист Аналептическое средство Холинергический Гипертензивный Дыхательное analeптическое средство
		0,893 0,677 0,724 0,645 0,643 0,635 0,630 0,674 0,562 0,516 0,538	0,001 0,036 0,083 0,013 0,014 0,013 0,015 0,066 0,031 0,017 0,043	Антитабачный Ноотропный Антагонист рецептора фибриногена Сосудорасширяющее средство, почечное Ацетилхолин M2 агонист рецептора Лечение нарушений сознания Лечение острых неврологических нарушений Нейропротектор Антагонист фактора роста GABA C антагонист рецептора Стимулянт выпуска ацетилхолина

Анализ данных биопрогноза новых производных триазина (4–12) показывает, что данные соединения, благодаря ионной структуре и наличию фрагментов биогенных аминов, проявляют совокупность активностей триазинового остатка и исходных аминов. При сочетании триазинового остатка с фрагментом молекулы цитизина, анабазина также прогнозируется появление новых видов биологической активности. Такие соединения могут использоваться как аналептики, ноотропики и лекарственные средства для лечения эпилепсии.

Обобщая все приведенное выше, можно сказать, что соединения, полученные на основе тиомочевин и биогенных аминов, проявляют широкий спектр биологической активности, и могут быть предложены в качестве новых и эффективных лекарственных препаратов.

Экспериментальная часть

Состав соединений (1–12) подтвержден данными элементного анализа, строение — ИК- и ПМР-спектроскопией.

В ИК-спектрах соединений (1–12) можно выделить характеристические полосы валентных колебаний связи NH ($3220\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) триазинового цикла и связи C=S ($1570\text{--}1520\text{ см}^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^1H синтезированных соединений (1–12) присутствуют характерный синглетный сигнал протонов NH триазинового цикла в области $8,42\text{--}7,91$ м.д. с интенсивностью 2H и синглетный сигнал метиленовых протонов триазинового кольца в области $4,80\text{--}3,90$ м.д. с интенсивностью 4H с небольшим расщеплением в $1,5$ Гц на протоны NH групп.

Физико-химические константы синтезированных соединений (1–12) представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Физико-химические константы и данные элементного анализа соединений (1–12)

№ соед.	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
1	185–186	88	18,20	3,61	21,33	$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	18,27	3,58	21,30
2	170–171	67	34,21	5,25	23,95	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	34,28	5,18	23,98
3	202–203	74	49,02	7,93	17,17	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$	48,95	7,81	17,13
4	155–158	89	29,64	5,67	19,78	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$	29,57	5,67	19,70
5	170–171	78	41,36	6,85	21,44	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	41,21	6,92	21,36
6	160–162	83	50,62	8,36	16,93	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$	50,58	8,49	16,85
7	190–192	81	43,38	6,00	19,37	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2$	43,44	5,89	19,48
8	140–142	70	53,39	6,87	21,01	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$	53,39	6,87	20,75
9	130–135	75	58,84	8,21	17,19	$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$	58,94	8,16	17,18
10	174–175	67	43,40	5,46	18,07	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$	43,04	5,42	18,43
11	141–143	67	52,58	6,34	19,16	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$	52,65	6,23	19,59
12	137–140	72	56,98	7,41	16,61	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$	57,30	7,09	16,87

Температура плавления определена на приборе «Voetius» (погрешность измерений $\pm 0,1$ $^\circ\text{C}$).

Ход всех реакций и индивидуальность соединений контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на стандартных пластинках «Silufol UV-254», проявитель — йод. Системы (элюент): изопропиловый спирт–аммиак–вода = 7:2:1, ДМФА–спирт = 1:1.

Общая методика получения соединений (1–3). К водному раствору 0,02 моль тиомочевины добавляли при интенсивном перемешивании водный раствор 0,04 моль формальдегида (формалин), затем при перемешивании делительной воронкой добавили водный раствор 0,02 моль соответствующей кислоты. После введения раствора кислоты реакционную массу перемешивали еще 1 час, затем оставили на сутки при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали, несколько раз промыли дистиллированной водой. Высушили в вакуум-эксикаторе. Выход веществ 67–88 %.

Общая методика получения соединений (4–12). К водной суспензии 0,02 моль соединений (1–3) добавили 0,02 моль соответствующего амина, смесь перемешивали 15–20 минут, отфильтровали, фильтрат упарили почти досуха. Остаток перекристаллизовывали из спирта. Выход 67–89 %.

Список литературы

- 1 Машковский М.Д. Лекарственные средства. — М.: Медицина, 1998. — Ч. 2. — 688 с.
- 2 Быков Г.В. История органической химии. Открытие важнейших органических соединений. — М.: Наука, 1978. — 379 с.
- 3 Кофман А.М., Голендер В.Е., Скорова А.Э. и др. Статистическое исследование информационного массива по биологически активным соединениям // Хим.-фарм. журн. — 1984. — Т. 18. — Вып. 5. — С. 583–588.
- 4 Мозолис В.В., Йокубайтите С.П. // Успехи химии. — 1973. — Т. 42. — № 7. — С. 1310.
- 5 Беленький Л.И., Бжезовский В.М., Власова Н.Н. и др. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И.Беленького. — М., 1988.
- 6 Barton S.D., Ollis W.D. Общая органическая химия. — Т. 5. Соединения фосфора и серы. — М., 1985.
- 7 Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. — М., 1976.
- 8 Лазарев Д.Б., Рами С.М., Иваненко А.Г. // ЖОХ. — 2000. — Т. 70. — № 3. — С. 475.
- 9 Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. — М., 1987.

- 10 Келарев В.И., Караханов Р.А., Кокосова А.С., Ганкин Г.Д. // ХГС. — 1992. — № 9. — С. 1250.
- 11 Poroikov V., Filimonov D. Computer-aided prediction of biological activity spectra. Application for finding and optimization of new leads / Holtje H.D., Sippl W., eds. Rational Approaches to Drug Design. — Barcelona: Prous Science, 2001.
- 12 Poroikov V.V., Filimonov D.A. QSAR and Molecular Modeling Concepts, Computational Tools and Biological Applications. — Barcelona: Prous Science Publishers, 1996. — P. 49–50.
- 13 Poroikov V.V., Filimonov D.A. How to acquire new biological activities in old compounds by computer prediction // J. Comput. Aided Mol. Des. — 2002. — Vol. 16. — P. 819–824.
- 14 Глориозова Т.А., Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Пороиков В.В. Тестирование компьютерной системы предсказания спектра биологической активности PASS на выработке новых химических соединений // Хим. фарм. журн. — 1998. — Т. 32. — № 12. — С. 33–39.

М.Б.Исабаева, А.М.Фазалиев, М.К.Ыбыраев, Ж.А.Ибатаев, А.С.Есқалиев

ТИОМОЧЕВИНА НЕГІЗІНДЕ ЖАҢА ПӘРМЕНДІ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ТРИАЗИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ

Тиомочевина негізінде бірқатар жаңа гексагидро-1,3,5-триазин-4-тион туындылары және олардың аминдермен тұздары алынған. Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылысы элементтік талдау және ИҚ-, ПМР-спектроскопия мәліметтерімен дәлелденген. Алынған заттар жоғары ықтималдықта гербицидтік және инсектицидтік белсенділік көрсетуі мүмкін.

M.B.Isabaeva, A.M.Gazaliev, M.K.Ibraev, Zh.A.Ibataev, A.S.Eskaliev

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW POTENTIALLY BIOLOGICALLY ACTIVE DERIVATIVES OF TRIAZINE-BASED THIOUREA

Synthesized number of new derivatives of triazine on a basis of thiourea and their salts with amines. Structure and compound of the synthesized substances it is established on the basis of IR-, NMR-spectroscopy and the element analysis. Their substances be can a potentially herbicide and insecticide.

А.В.Казанцев¹, Е.Г.Горин², А.З.Алимбеков¹, И.В.Корольков¹

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

²НАК «КазАтомПром», ТОО «АППАК», Алматы

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(R-о-КАРБОРАНИЛ)-1,2-ЭПОКСИПРОПАНОВ

Синтезированы 3-(R-о-карборанил)-1,2-эпоксипропаны и исследованы их реакции с B_2O_3 , H_3BO_3 , галогеновыми кислотами α -хлорэтилбутиловым и β, β' -дихлорэтиловым эфирами. Найдены особенности и закономерности реакции. Синтезированы функциональные производные карборанов, имеющие большое научное и практическое значение.

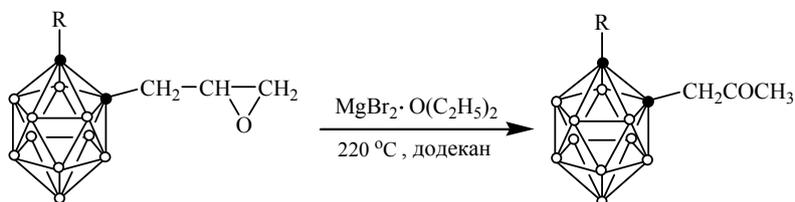
Ключевые слова: карборанилсодержащие оксисоединения, продукты изомеризации, изомеризация 3-(R-о-карборанил)-1,2-эпоксипропанов.

Карборанилсодержащие оксисоединения, как и жирно-ароматические аналоги, представляют большой теоретический и практический интерес, находят применение в производстве термостойких полимеров, пластификаторов и биологически активных веществ широкого спектра действия.

Несмотря на это, систематические исследования карборанилсодержащих оксисоединений в последние годы практически не проводились.

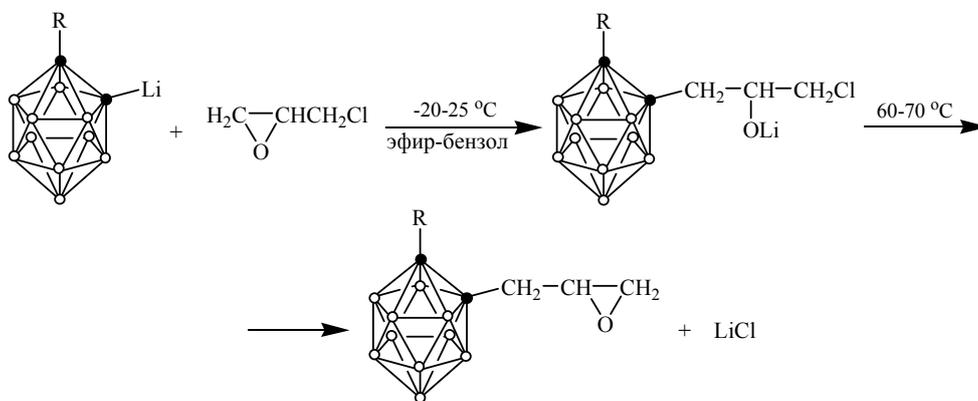
В связи с этим и с целью изыскания новых биологически активных веществ заданного спектра действия нами синтезированы 3-(R-о-карборанил)-1,2-эпоксипропаны и исследованы их свойства и превращения.

Приступая к исследованию свойств и превращений оксисоединений, мы руководствовались данными работ [1–3], в которых отмечалось, что 3-(R-о-карборанил)-1,2-эпоксипропаны обладают рядом специфических особенностей и в отличие от обычных оксисоединений при действии $FeCl_3$, $MgCl_2$ и $ZnCl_2$ вместо ожидаемых продуктов изомеризации (альдегидов и кетонов) дают соответствующие хлоргидрины. Продукты изомеризации — карборанилзамещенные β -кетоны образуются с удовлетворительным выходом лишь при длительном кипячении оксисоединений с эфиром бромистого магния в додекане:



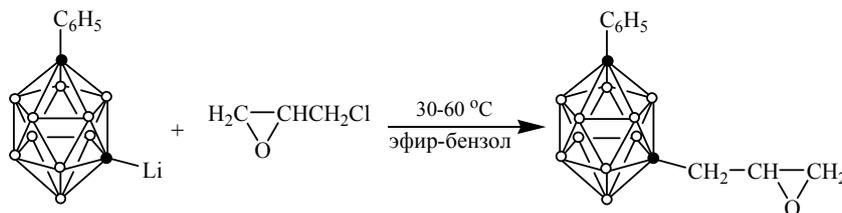
$R = CH_3, CH_2=CH, i-C_3H_7, C_6H_5.$

В результате проведенного нами исследования установлено, что реакции литий-о-карборанов с эпихлоргидрином сопровождаются побочными превращениями и приводят к искомым 3-(R-о-карборанил)-1,2-эпоксипропанам лишь в строго контролируемых условиях:



$R = i-C_3H_7, C_6H_5.$

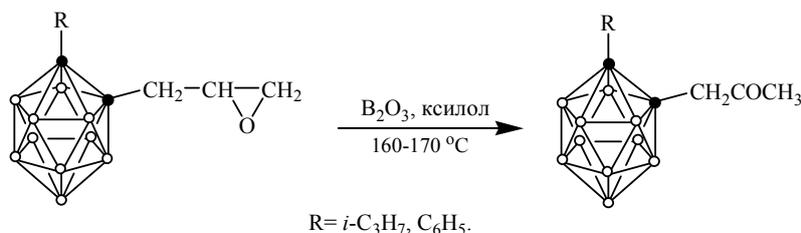
Литий-*m*-карбораны, в отличие от *o*-карборановых аналогов, реагируют с эпихлоргидрином без побочных превращений и дают 3-(*R-m*-карборанил)-1,2-эпоксипропаны с высокими выходами в широком интервале температур:



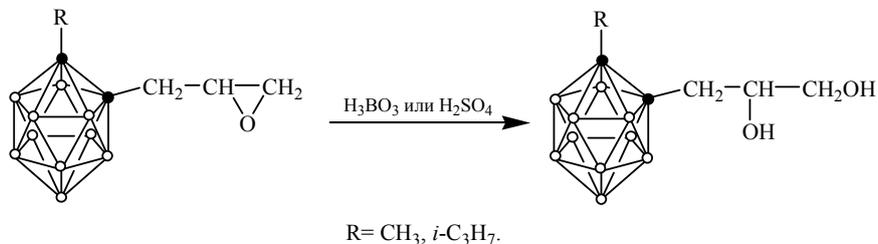
Это указывает на более высокую нуклеофильность *m*-карборанильных анионов, наблюдаемую ранее в работах [4, 5], и возможность непосредственного замещения ими хлора в эпихлоргидрине по S_N2 -механизму.

Поскольку причины неоднозначного протекания реакций с галогенидами металлов в работах [4, 5] не обсуждались, нами была исследована изомеризация 3-(*R-o*-карборанил)-1,2-эпоксипропанов под действием кислот Льюиса (BF_3 , $AlCl_3$ и др.), борного ангидрида, борной, серной и галогеноводородных кислот.

При этом найдено, что 3-(*R-o*-карборанил)-1,2-эпоксипропаны, в отличие от обычных оксиранов, при действии H_2SO_4 , Al_2O_3 , $LiBr$ и других катализаторов в обычно применяемых условиях продукты изомеризации не образуют, а при нагревании в течение 16 часов в ксилоле в присутствии борного ангидрида практически количественно превращаются в соответствующие β -кетоны:

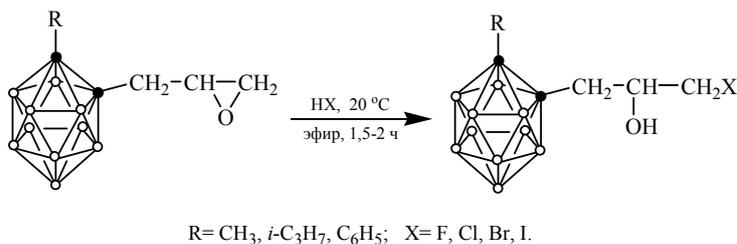


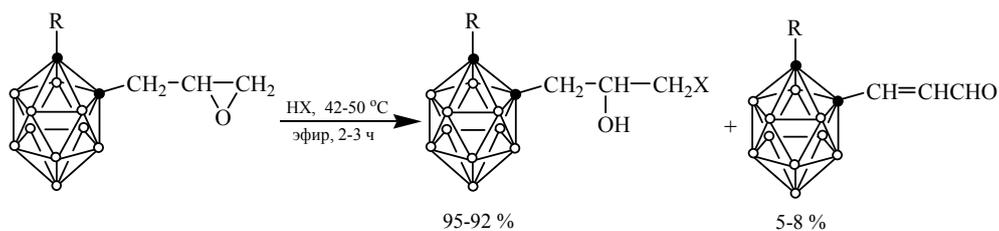
При действии борной кислоты на оксираны в вышеприведенных условиях и 10 %-ной H_2SO_4 при кипячении образуются с хорошими выходами 3-(*R-o*-карборанил)-1,2-пропандиолы:



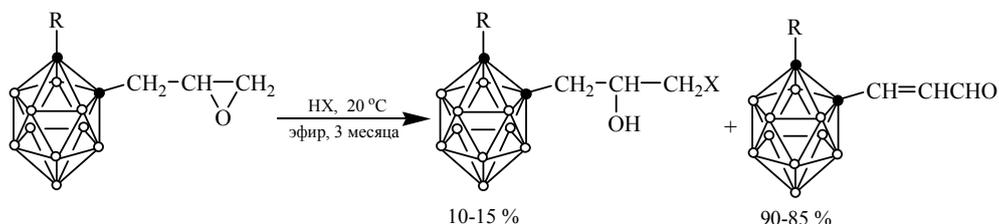
Направление реакций 3-(*R-o*-карборанил)-1,2-эпоксипропанов с галогеноводородными кислотами зависит от строения эпоксисоединений, силы кислот, нуклеофильности и основности генерируемых ими галоген-анионов, однако в основном определяется стабильностью образующихся галоидгидринов и временем контактирования реагентов.

Свидетельством тому могут служить нижеприведенные схемы реакций и данные таблицы 2, отражающие зависимость выхода галоидгидринов и акролеинов от вышеназванных факторов.





R= CH₃, *i*-C₃H₇, C₆H₅; X= F, Cl, Br, I.



R= CH₃, *i*-C₃H₇; X= F, I.

Интересными в теоретическом и препаративном отношениях представляются впервые изученные нами реакции 3-(изопропил-*o*-карборанил)-1,2-эпоксипропана с α -хлорэтилбутиловым эфиром в присутствии ZnCl₂, HgCl₂ и β,β' -дихлордиэтиловым эфиром в присутствии HgCl₂.

Подтверждением тому являются реакции 3-(изопропил-*o*-карборанил)-1,2-эпоксипропана с α -хлорэтилбутиловым эфиром в присутствии ZnCl₂ и HgCl₂, протекающие неоднозначно и приводящие соответственно к образованию смешанного (схема 1) и симметричного (схема 2) ацеталей:

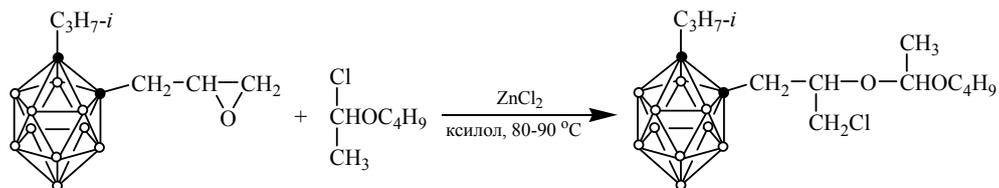


Схема 1

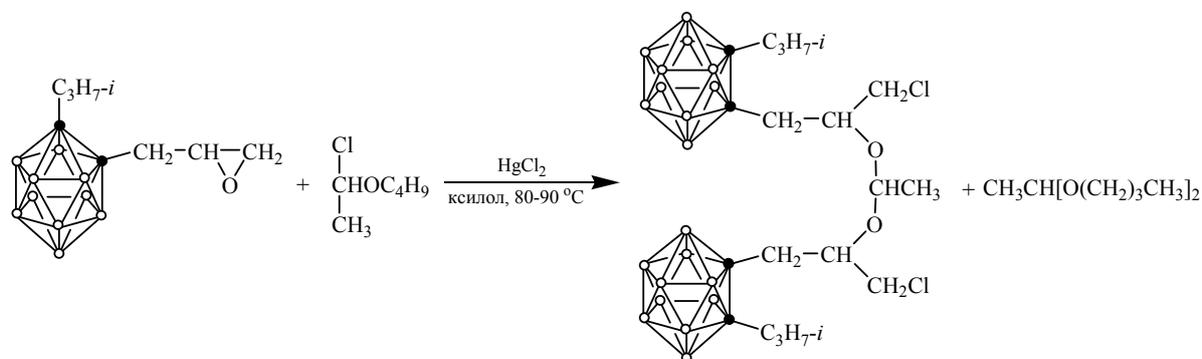
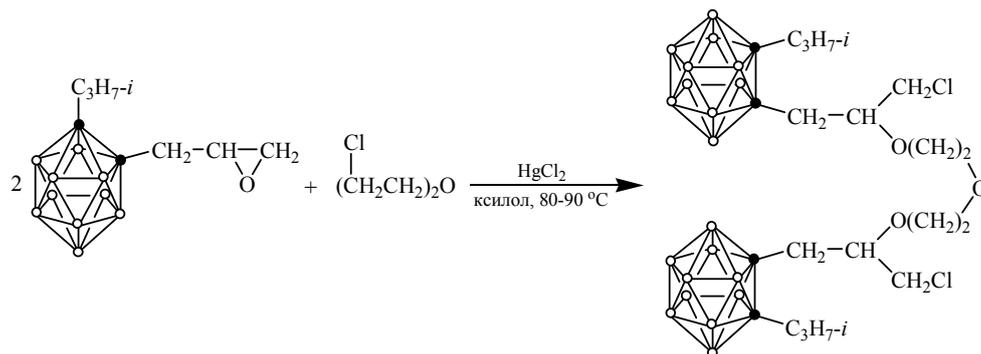


Схема 2

Взаимодействие 3-(изопропил-*o*-карборанил)-1,2-эпоксипропана с β,β' -дихлорэтиловым эфиром протекает значительно медленнее и приводит к ожидаемому бис[1-(изопропил-*o*-карборанил)-3-хлоризопропил]овому эфиру диэтиленгликоля лишь через несколько суток:



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектров, элементного анализа и сравнением с известными образцами.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе «Specord 75IR». Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol».

3-(Изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропан. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 14 мл (0,15 моль) эпихлоргидрина в 10 мл абсолютного эфира, и полученный раствор охладили до $-20 \div 25$ °С. К охлажденному раствору медленно прикапали из капельной воронки предварительно полученный из 18,6 г (0,1 моль) изопропил-*о*-карборана и 0,11 моль бутиллития эфирно-бензольный раствор изопропил-*о*-карбораниллития. Реакционную смесь перемешивали при $-20 \div 25$ °С в течение часа, затем 2,5 часа при 60–70 °С, охладили до 20 °С, обработали разбавленной соляной кислотой и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Из остатка выделили 22 г (95 %) 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана, т. пл. 57–58 °С. Литературные данные [4]: т. пл. 57–58 °С.

Аналогично предыдущему опыту из 2,2 г (0,01 моль фенол-*о*-карборана) 0,011 моль бутиллития, 1,4 мл (0,015 моль) эпихлоргидрина получили с выходом 96 % 3-(фенил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропан, т. пл. 61–62 °С. Литературные данные [4]: т. пл. 61–62 °С.

3-(Фенил-*м*-карборанил)-1,2-эпоксипропан. К бензольному раствору фенол-*м*-карбораниллития (из 2,2 г (0,01 моль) фенол-*м*-карборана и 0,011 моль бутиллития) при 30 °С и перемешивании прибавили 0,92 г (0,01 моль) эпихлоргидрина в 5 мл абсолютного эфира. Реакционную смесь перемешивали при 50–60 °С в течение 2 часов, затем охладили и обработали по описанной выше методике. Получили 1,9 г (69 %) 3-(фенил-*м*-карборанил)-1,2-эпоксипропана, т. пл. 51–52 °С. Литературные данные [4]: т. пл. 51–52 °С.

Изомеризация 3-(*Р*-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропанов под действием V_2O_5

а) К ксилольному раствору 1,2 г (0,005 моль) 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана прибавили 10 %-ный избыток V_2O_5 , и смесь кипятили при 160–170 °С в течение 16 часов. Реакционную массу охладили, выпавший осадок отфильтровали, фильтрат обработали разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Остаток обработали спиртовым раствором сернокислого 2,4-динитрофенилгидразина. Выпавший осадок перекристаллизовали из спирта. Получили 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 110–112 °С. Литературные данные [4]: т. пл. 110–111 °С.

б) аналогично предыдущему опыту из 2,76 г (0,01 моль) 3-(фенил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана получили с выходом 88 % 1-фенил-*о*-карборанилпропанон-2, т. пл. 82–83 °С.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3050 (СН), 2595 (ВН), 1735 (С=О).

Найдено, %: С 47,39; Н 7,42; В 39,45. $C_{11}H_{20}V_{10}O$.

Вычислено, %: С 47,82; Н 7,24; В 39,13.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 171–172 °С (из этанола).

Найдено, %: N 12,45. $C_{17}H_{24}V_{10}N_4O_4$.

Вычислено, %: 12,28.

3-(Изопропил-*о*-карборанил)-1,2-пропандиол. К ксилольному раствору 1,2 г (0,005 моль) 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана прибавили 0,4 г H_3BO_3 , и смесь выдерживали при 160–170 °С в течение 12 часов. Реакционную массу охладили, осадок отфильтровали, фильтрат обработали разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Из остатка выделили 1,17 г (90 %) 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-пропандиола, т. пл. 61–63 °С (из смеси гептан–эфир).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3200–3600(ОН), 3000 (СН), 2595 (ВН).

Найдено, %: С 36,88; Н 9,15; В 41,54; $C_8H_{24}V_{10}O_2$.

Вычислено, %: С 36,92; Н 9,23; В 41,37.

3-(Метил-*о*-карборанил)-1,2-пропандиол. К 50 мл 10 %-ной H_2SO_4 прибавили 2,14 г (0,01 моль) 3-(метил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана, и смесь кипятили в течение 20 часов. Реакционную массу охладили и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, промыли раствором $NaHCO_3$, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Из остатка выделили 1,62 г (70 %) 3-(метил-*о*-карборанил)-1,2-пропандиола, т. пл. 67–68 °С. Литературные данные [5]: 67–68 °С.

Действие галогеноводородных кислот на 3-(R-*o*-карборанил)-1,2-эпоксипропаны

а) К эфирному раствору 0,01 моль 3-(R-*o*-карборанил)-1,2-эпоксипропана прибавили 10 мл концентрированной галогеноводородной кислоты, и смесь перемешивали при 20 °С в течение 1,5–2 часов до исчезновения оксирана. Реакционную массу обработали водой и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, промыли раствором NaHCO₃, высушили над MgSO₄ и упарили. Из остатка выделили соответствующие галоидгидрины, константы и аналитические данные которых представлены в таблице 1.

б) К эфирному раствору 0,01 моль 3-(R-*o*-карборанил)-1,2-эпоксипропана прибавили 10 мл концентрированной галогеноводородной кислоты, и смесь перемешивали при 45–50 °С в течение 2–3 часов. Реакционную массу охладили до 20 °С, обработали водой и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, промыли раствором NaHCO₃, высушили над MgSO₄ и упарили. Из остатка дробной кристаллизацией и действием 2,4-динитрофенилгидразина выделили соответствующие галоидгидрины (табл. 1) и 2,4-динитрофенилгидразоны: β-(фенил-*o*-карборанил)акролеина, т. пл. 244 °С (из CH₃COOH) и β-(метил-*o*-карборанил)акролеина, т. пл. 220–222 °С (из CH₃COOH).

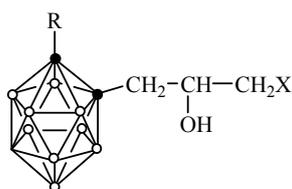
Найдено, %: N 14,15. C₁₂H₂₀B₁₀N₄O₄.

Вычислено, %: N 14,28.

в) К эфирному раствору 0,01 моль 3-(R-*o*-карборанил)-1,2-эпоксипропана прибавили 10 мл концентрированной галогеноводородной кислоты, и смесь выдерживали при периодическом встряхивании в течение суток, 7 суток и 3 месяцев. После обычной обработки реакционных масс получили галоидгидрины и акролеины. Выходы продуктов представлены в таблице 2.

Таблица 1

Константы и аналитические данные карборанилзамещенных галоидгидринов



№ п/п	R	X	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено, %				Формула	Вычислено%			
					C	H	B	X		C	H	B	X
1	C ₆ H ₅	Cl	97	72–73	42,60	6,77	-	11,14	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₀ OCl	42,31	6,73	-	11,36
2	C ₆ H ₅	Br	80	66–67	37,11	5,90	-	22,93	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₀ OBr	36,97	5,88	-	22,41
3	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Br	62	36–37	29,56	7,01	-	24,60	C ₈ H ₂₃ B ₁₀ OBr	29,72	7,12	-	24,77
4	C ₆ H ₅	I	85	71–72	33,12	5,46	26,95	30,95	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₀ OI	32,68	5,19	26,73	31,56
5	C ₆ H ₅	F	85	101–102	45,14	7,58	35,80	5,05	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₀ OF	45,27	7,09	35,43	5,35
6	CH ₃	F	84	84–85	30,94	7,90	46,38	8,01	C ₆ H ₁₉ B ₁₀ OF	30,76	8,11	46,15	8,11
7	<i>i</i> -C ₃ H ₇	F	72	93–94	36,80	8,60	41,15	7,11	C ₈ H ₂₃ B ₁₀ OF	36,64	8,78	41,22	7,25

Таблица 2

Зависимость выхода галоидгидринов и акролеинов при 20°С от времени реакции

Выход, %				Выход, %				Выход, %			
R	сутки	7 суток	3 месяца	сутки	7 суток	3 месяца	сутки	7 суток	3 месяца		
C ₆ H ₅	87	80	–	92	75	–	13/8	20/25	–		
CH ₃	79	70	15	85	60	10	21/15	30/40	85/90		
<i>i</i> -C ₃ H ₇	70	65	15	76	50	10	30/24	35/50	85/90		

Взаимодействие 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана с α -хлорэтилбутиловым эфиром в присутствии $ZnCl_2$ и $HgCl_2$

а) К ксилольному раствору 0,5 г (0,002 моль) 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана прибавили 0,3 г (0,002 моль) α -хлорэтилбутилового эфира, 0,1 г $ZnCl_2$, и смесь перемешивали при 80–90 °С в течение часа. Осадок отфильтровали, фильтрат обработали разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над $MgSO_4$ и упарили. Из остатка выделили 0,6 г (77 %) бутил[1-(изопропил-*о*-карборанил)-3-хлоризопропил]ацеталя, т. пл. 70–71 °С (из смеси гексан–эфир).

Найдено, %: С 44,21; Н 9,17; В 28,40; Cl 9,15. $C_{14}H_{35}B_{10}O_2Cl$.

Вычислено, %: С 44,39; Н 9,25; В 28,53; Cl 9,35.

б) Аналогично предыдущему опыту, из 0,5 г (0,002 моль) 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана, 0,3 г (0,002 моль) α -хлорэтилбутилового эфира и 0,1 г $HgCl_2$ получили 0,4 г (68 %) бис[1-(изопропил-*о*-карборанил)-3-хлоризопропил]ацеталя, т. пл. 226–227 °С (из смеси гексан–эфир).

Найдено, %: С 39,40; Н 8,67; В 39,52; Cl 12,80. $C_{18}H_{48}B_{20}O_2Cl_2$.

Вычислено, %: С 39,49; Н 8,78; В 39,49; Cl 12,98.

Взаимодействие 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана с β,β' -дихлорэтиловым эфиром в присутствии $HgCl_2$

Ксилольный раствор 1,2 г (0,005 моль) 3-(изопропил-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропана, 0,36 г (0,0025 моль) β,β' -дихлорэтиловым эфира и 0,1 г $HgCl_2$ выдерживали при 80–90 °С 150 часов. После обычной обработки получили 1,23 г (78 %) бис[1-(изопропил-*о*-карборанил)-3-хлоризопропил]ового эфира диэтиленгликоля, т. пл. 45–46 °С.

Найдено, %: С 38,11; Н 8,13; В 34,08; Cl 11,19. $C_{20}H_{50}B_{20}O_3Cl_2$.

Вычислено, %: С 38,28; Н 8,29; В 34,29; Cl 11,32.

Список литературы

- 1 Казанцев А.В., Кенжетаева В.Д. Синтез и исследование некоторых карборанилзамещенных α -эпоксидов // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1975. — № 2. — С. 73–77.
- 2 Кенжетаева В.Д., Казанцев А.В., Захаркин Л.И. Синтез и некоторые превращения 3-(*Р*-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропанов // Журнал общей химии. — 1976. — Т. 46. — С. 340–348.
- 3 Казанцев А.В., Кенжетаева В.Д. Некоторые превращения 3-(*Р*-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропанов // Экспериментальные исследования по химии и биологии. — Караганда: Изд. КарГУ, 1974. — Вып. 1. — С. 57–65.
- 4 Кенжетаева В.Д. Синтез и исследование карборановых α -эпоксидов: Дис. ... канд. хим. наук. — Караганда, 1976. — 124 с.
- 5 Казанцев А.В. Синтез и исследование органических и элементоорганических производных карборанов: Дис. ... д-ра хим. наук. — Караганда, 1980. — 367 с.

А.В.Казанцев, Е.Г.Горин, А.З.Әлімбеков, И.В.Корольков

3-(*Р*-*о*-КАРБОРАНИЛ)-1,2-ЭПОКСИПРОПАНАРДЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ КЕЙБІР АЙНАЛЫМДАРЫ

3-(*Р*-*о*-карборанил)-1,2-эпоксипропанар синтезделген және олардың B_2O_3 , H_3BO_3 , галогенді қышқылдармен, α -хлорэтилбутилді мен β,β' -дихлорэтилді эфирлермен реакциялары зерттелген. Реакцияларының заңдылықтары мен ерекшеліктері табылған. Карборандардың ғылыми, тұрмыстық мағынасы, жоғары функционалды туындылары синтезделген.

A.V.Kazantsev, E.G.Gorin, A.Z.Alimbekov, I.V.Korolkov

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 3-(*Р*-*о*-CARBORANYL)-1,2-EPOXYPROPANES

3-(*Р*-*о*-carboranyl)-1,2-epoxypropanes were synthesized; their reactions with B_2O_3 , H_3BO_3 , halic acids, α -chloroethylbutyl and β,β' -dichloroethyl ethers were investigated. Regularities and special features of these reactions were shown. Functional derivatives of carboranes, having scientific and practical interests were obtained.

Ж.Е.Ибраева

Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Рассмотрены получение наночастицы металлов и пути их стабилизации гидрофильными полимерами, изучены методы иммобилизации в матрицу гидрогелей. Иммобилизование в матрицу поли-N-изопропилакриламид наночастиц палладия позволяет контролировать выброс в окружающую среду активной фазы.

Ключевые слова: наночастицы металлов, стабилизация полимерными веществами, сорбция ионов благородных металлов.

Повышенный интерес исследователей к наночастицам металлов, стабилизированных водорастворимыми полимерами, обусловлен возможностью контролирования кинетикой роста, распределением, размерами, стабильностью наночастиц, что, в конечном итоге, определяет их каталитические, магнитные, электрические, оптические, оптоэлектронные, медико-биологические и др. свойства. В зарубежной и отечественной литературе имеются многочисленные обзорные статьи и публикации теоретического и экспериментального характера, посвященные данной проблематике. Успехи, достигнутые в этой области, сводятся к следующему: во-первых, удалось разработать методы направленного регулирования размеров наночастиц, во-вторых, открылись новые возможности экспериментального изучения их строения, электронных и оптических характеристик, в-третьих, разработаны различные методики стабилизации как отдельных наночастиц, так и их ансамблей вместе с изучением физико-химических свойств [1].

В настоящее время известны два способа получения наночастиц металлов, стабилизированных полимерными веществами [2]. Первый способ состоит в получении коллоидных частиц металлов путем кипячения солей благородных металлов и гидрофильных полимеров в водно-органической смеси. Однако полученные таким путем коллоидные растворы неустойчивы и склонны к агрегации и осаждению при стоянии. Второй способ заключается в сорбции ионов благородных металлов, таких как золото, палладий, платина, родий гидрогелями, затем восстановлении их в объеме гидрогеля до нульвалентного состояния путем обработки водородом, борогидридом натрия или лития. Главным недостатком этого способа является свободная миграция наночастиц в объеме геля и их вымывание в окружающую среду из-за больших размеров пор сетки.

Нами в настоящей работе предлагается комбинирование преимуществ этих двух методов, т.е. стабилизация наночастиц металлов гидрофильными полимерами с последующей их иммобилизацией в гидрогелевую матрицу для предотвращения миграции и вымывания. При использовании в качестве матрицы рН- и термочувствительных гидрогелей, способных изменять свои объемно-фазовые свойства, в зависимости от внешних стимулирующих факторов, удастся тонко регулировать морфологию и размеры пор пространственной сетки, что, в конечном итоге, может привести к целенаправленному управлению поведением наночастиц металлов.

Экспериментальная часть

Характеристики исходных материалов. Мономеры — акриламид (АА), N-изопропилакриламид (НИПАА) и акрилат натрия (АКNa) фирмы «Aldrich Chemical Co.» (США), сшивающий агент — N,N-метилен-бис-акриламид (МБАА) фирмы «Reanal» (Венгрия) и инициатор — персульфат аммония (ПСА) использовали без дополнительной очистки. Полиакриловая кислота (ПАК) с $M = 2,5 \cdot 10^5$, полиэтиленимин (ПЭИ) с $M = 2,5 \cdot 10^4$, поливиниловый спирт (ПВС) с $M = 1,4 \cdot 10^5$, поли-N-винилпирролидон (ПВПД) с $M = 4 \cdot 10^4$ являются коммерческими образцами фирмы «Polyscience» (США). HAuCl_4 , H_2PdCl_4 , PdCl_2 и AgNO_3 использовали марки «ч.д.а.».

Методы исследования. Спектры пропускания коллоидных растворов измеряли на двухлучевом спектрофотометре СФ-256 УВИ в интервале длин волн 190–1200 нм (ЛОМО, Россия). Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «SCD-050» фирмы «Hitachi S-4800» (Япония). Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) образцов получены на приборе ULVAC-PHI (Quantera SXM). Микрофотографии сухих образцов гидрогелей

получены на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe 733 JEOL (Япония). Образцы перед исследованием обрабатывали, напыляя золото в вакууме на установке Fine Coat, Ion Sputter JFC-1100 (JEOL, Япония).

Синтез наночастиц палладия, золота и серебра, протектированных ПВПД, ПВС, ПЭИ и ПАК. Полимер-протектированные наночастицы палладия готовили по методике [3, 4]. Для этого 1,35 ммоль ПВПД (ПВС, ПАК) и соль металла PdCl_2 (0,033 ммоль) растворяли в смеси воды (25 мл) и этанола (25 мл) и нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 4 часов при температуре 49 °С до образования темно-коричневого раствора. Согласно литературным данным [3, 4] средний размер коллоидных частиц палладия лежит в пределах 5–10 нм. Коллоидный раствор золота с АКNa готовили по методике, описанной в работе [5]. Водный раствор HAuCl_4 (2,5 мл 0,5 ммоль) кипятили в течение 5–10 минут с обратным холодильником. Затем в кипящий раствор добавляли 1,5 мл 40 ммоль раствора АКNa, температура которого поддерживалась при 50–60 °С и снова кипятили 30 минут. Полученный раствор окрашивался в малиновый цвет. Средний размер наночастиц золота, определенный методом просвечивающей микроскопии, составлял 11–17 нм. По аналогичной методике [5] готовили коллоидный раствор серебра с АКNa. Водный раствор AgNO_3 (25 мл 3 ммоль) кипятили в течение 5–10 минут с обратным холодильником. Затем в кипящий раствор приливали 12,5 мл 160 ммоль раствора АКNa, подогретого до 50–60 °С, и кипятили 30 минут. Получен раствор темно-зеленого цвета. Образец хранили без доступа лучей света.

Наночастицы золота, протектированные ПЭИ, готовили по методике, описанной Й.Кетцом [6]. Водный раствор HAuCl_4 (1 мл 0,5 ммоль/л) смешали с 1 мл 1 %-ного раствора ПЭИ при комнатной температуре. Затем смесь нагревали до 100 °С в течение 10 минут до образования раствора ярко-красного цвета.

Иммобилизация наночастиц металлов в матрицу гидрогелей проводилась двумя путями (рис. 1).

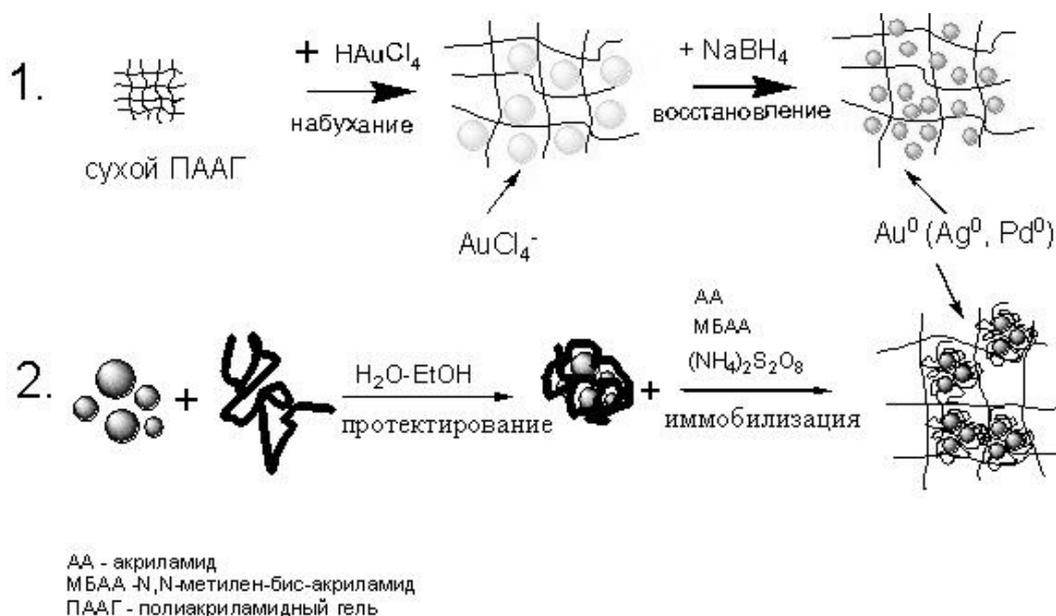


Рисунок 1. Схемы иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей

В первом случае предварительно высушенные образцы полиакриламидного геля (ПААГ) набухали в водном растворе золотохлористоводородной и тетрахлорпалладиевой кислоты или нитрата серебра, затем адсорбированные в матрицу гидрогелей соединения металлов восстанавливали раствором борогидрида натрия.

Во втором случае предварительно растворенный в коллоидных растворах металлов мономер, сшивающий агент и инициатор полимеризовали при 70 °С в течение 30 мин. Полученные монолитные образцы гидрогелей, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов, периодически промывали дистиллированной водой в течение 1 недели для удаления золь-фракций. Образцы гидрогелей, в объеме которых содержатся стабилизированные полимером наночастицы металлов,

являются однородными и имеют характерную окраску, соответствующую полимер-протектированным наночастицам металлов (рис. 2).

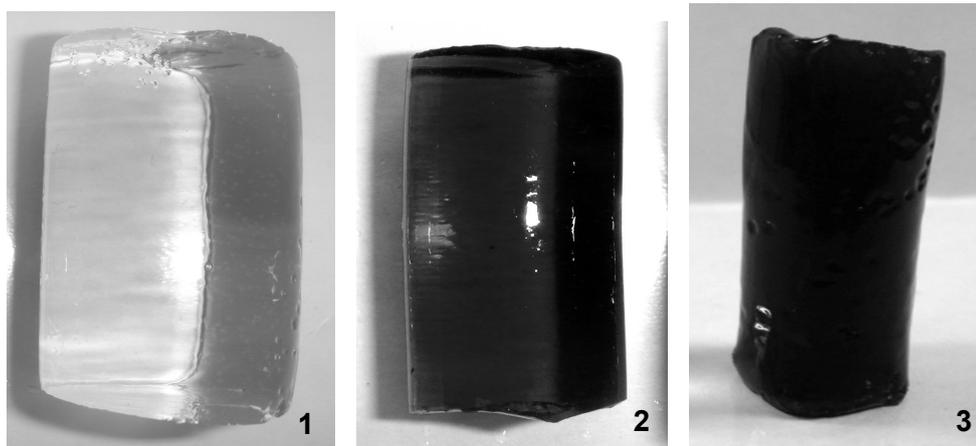


Рисунок 2. Образцы ПААГ, содержащие наночастицы серебра (1), золота (2) и палладия (3)

Результаты и обсуждение

Гидрогели, содержащие полимер-протектированные наночастицы металлов, представляют собой сложные системы, где в порах и междоузельном пространстве находятся как линейные макромолекулы в клубкообразном состоянии, так и наночастицы металлов [7]. При этом линейные макромолекулы играют роль стабилизаторов, предотвращающих агрегацию активных наночастиц металлов, а роль гидрогелевой матрицы заключается в ограничении диффузии полимер-протектированных наночастиц как внутри сетки, так и за ее пределы. Полимер-протектированные наночастицы металлов имеют характеристичные полосы поглощения в видимой области спектра при $\lambda_{\text{макс.}} = 295$ (Pd^0), 457 (Ag^0), 600 , 629 (Au^0) нм. Они удовлетворительно совпадают с литературными данными [8] и отвечают за пики поверхностных плазмонов наночастиц металлов.

Средние размеры наночастиц металлов, определенные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами и иммобилизованными в матрицу ПААГ

Система	ПВПД-Pd(0)	ПЭИ-Au(0)	AKNa-Ag(0)	AKNa-Au(0)	ПЭИ-Pd(0)
Размер наночастиц, нм	60	10–50	20–30	10	10

Как видно из данных таблицы, средние размеры наночастиц металлов, стабилизированных гидрофильными полимерами, составляют 10–60 нм, тогда как размеры частиц золота, сформированные в матрице ПААГ путем предварительной адсорбции HAuCl_4 и последующего восстановления NaBH_4 , лежат в пределах от 100 нм до 5 мкм (рис. 3). Эти данные свидетельствуют о том, что наночастицы металлов, стабилизированные гидрофильными полимерами, имеют более узкое распределение по размерам, чем иммобилизованные в матрицу ПААГ методом адсорбции и восстановления.

Валентное состояние наночастиц палладия, протектированного ПВПД и иммобилизованного в матрицу ПААГ, изучено методом РФЭС. Результаты показали, что атом палладия находится в двух электронных конфигурациях $3d_{5/2}$ (рис. 4).

Согласно литературным источникам [9] пик с энергией связи 335 эВ соответствует нульвалентному состоянию атома палладия, тогда как пик около 336 эВ относится к окисленной форме палладия PdO. Из рисунка 4 видно, что гидрогель ПААГ/ПЭИ-Pd(0) в большей части содержит окисленную форму палладия с учетом площади пиков.

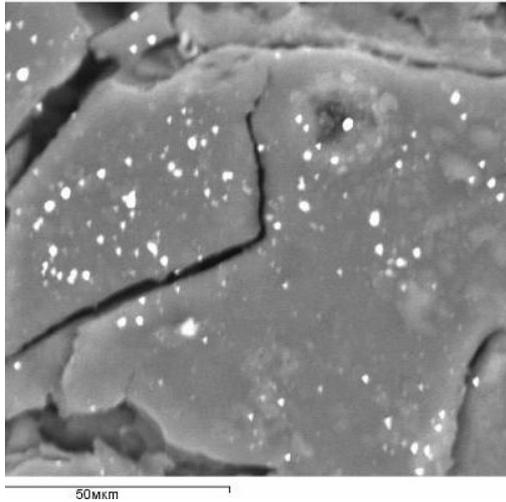


Рисунок 3. Результаты электронно-зондового микроскопа частиц золота, иммобилизованных в матрицу ПААГ

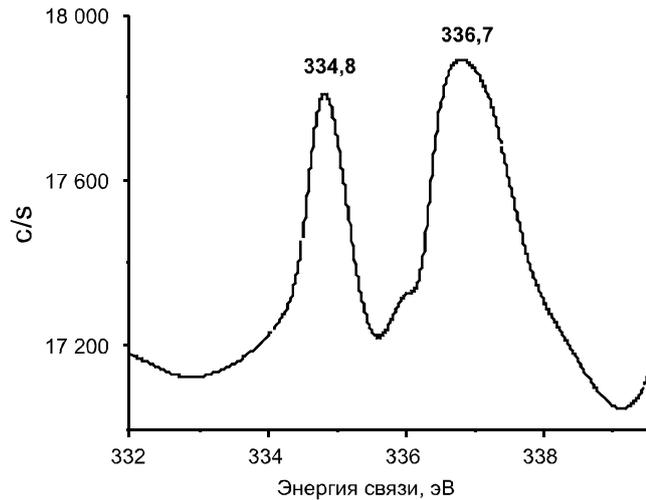


Рисунок 4. Рентгенофотоэлектронный спектр ПААГ/ПЭИ-Pd(0)

Образцы ПНИПААГ/ПВПД-Pd(0) обладают ярко выраженной термочувствительностью в интервале температур 25–40 °С, причем при повышении температуры до 40 °С наблюдается сжатие гидрогеля и выход иммобилизованного полимер-протектированного палладия ПВПД-Pd(0) во внешнюю среду, сопровождаемый резким помутнением окружающего гидрогель водного раствора. При понижении температуры до 25 °С образец набухает, а окружающий гидрогель водный раствор становится прозрачным, что связано с обратным поглощением ПВПД-Pd(0) гидрогелевой матрицей.

Процесс десорбции ПВПД-Pd(0) из гидрогелевой матрицы ПНИПААГ и обратной сорбции ПВПД-Pd(0) в сетку может происходить циклически при резком периодическом увеличении и уменьшении температуры. Это видно из графиков зависимости отношения диаметров образцов от температуры (рис. 5) и оптической плотности окружающего гидрогель раствора от температуры (рис. 6). Полученные результаты представляют интерес для создания каталитических систем с регулируемой активностью.

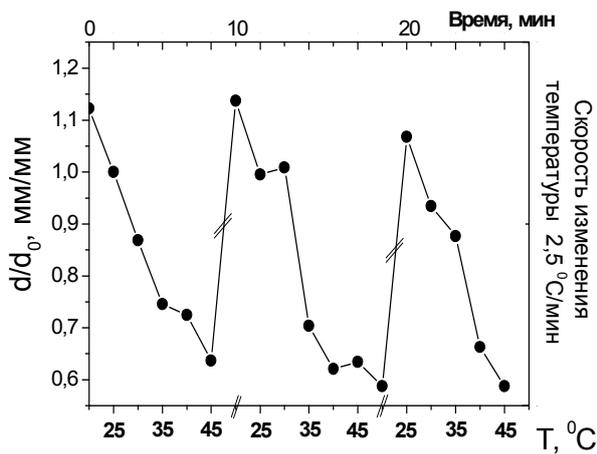


Рисунок 5. Циклическое изменение размеров сетки ПНИПААГ/ПВПД-Pd(0) в зависимости от температуры

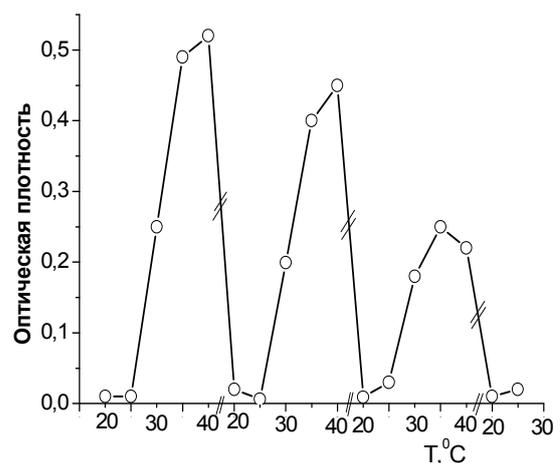


Рисунок 6. Периодическое изменение оптической плотности окружающего гидрогель водного раствора от температуры

Таким образом, описаны методы иммобилизации наночастиц металлов в матрицу гидрогелей полиакриламида и поли-N-изопропилакриламида. Показано, что наночастицы металлов, стабилизированные гидрофильными полимерами, распределяются в объеме гидрогелей равномерно и имеют более узкое распределение по размерам, чем иммобилизованные в матрицу гидрогелей методом адсорбции и восстановления. Иммобилизация полимер-протектированных наночастиц палладия в мат-

рицу термочувствительного геля — поли-N-изопропилакриламида позволяет контролировать выход активной фазы во внешнюю среду.

Список литературы

- 1 Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 10. — С. 899–923.
- 2 Еришов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. журн. — 2001. — Т. 45. — № 3. — С. 20–30.
- 3 Hirai H., Nakao Y., Toshima N. Preparation of colloidal rhodium in poly(vinyl alcohol) by reduction with methanol // J. Macromol. Sci. — Chem. — 1978. — Vol. A12. — P. 1117–1141.
- 4 Hirai H. Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid // J. Macromol. Sci. — Chem. — 1979. — Vol. A13. — P. 633–649.
- 5 Hussain I., Brust M., Papworth A.J., Cooper A.I. Preparation of acrylate-stabilized gold and silver hydrosols and gold-polymer composite films // Langmuir. — 2003. — Vol. 19. — P. 4831–4835.
- 6 Koetz J., Kosmella S. Polyelectrolytes and Nanoparticles. — Berlin: Springer-Verlag, 2007. — 105 p.
- 7 Kudaibergenov S.E., Dolya N., Tatykhanova G. et. al. Semi-interpenetrating polymer networks of polyelectrolytes // Eurasian Chemical Technological Journal. — 2007. — Vol. 9. — № 3. — P. 177–192.
- 8 Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. — 2008. — Т. 77. — С. 242–270.
- 9 Liz-Marzan L.M. Nanometals: formation and color // Materials Today. — 2004. — Vol. 2. — P. 26–31.

Ж.Е.Ыбыраева

ГИДРОФИЛДІ ПОЛИМЕРЛЕРМЕН ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗДЕНГЕН НАНОБӨЛШЕКТЕРДІ АЛУДЫҢ ЖАҢА ӘДІСТЕРІ

Металдардың нанобөлшектерін алу, оларды гидрофильді полимерлермен тұрақтандыру жолы және гидрогельдер матрицасына иммобилизациялау әдістері қарастырылды. Поли-N-изопропилакриламид гель матрицасына палладий нанобөлшегін иммобилизациялау арқылы тор өлшемін және белсенді фазаның қоршаған ортаға босап шығуын бақылауға болатындығы көрсетілді.

Zh.E.Ibraeva

NEW METHODS OF PREPARATION OF GEL-IMMOBILIZED NANOPARTICLES STABILIZED BY HYDROPHILIC POLYMERS

Preparation methods of nanoparticles of metals and the ways of their stabilization by hydrophilic polymers and immobilization within hydrogel matrix have been considered. It is shown that immobilization of nanoparticles of palladium within the matrix of poly(N-isopropylacrylamide) allows to control the release of active phase into environment.

М.А.Родичев

АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *ARTEMISIA TOURNEFORTIANA* Rechb.

В работе охарактеризованы наземные компоненты *Artemisia tournefortiana* Rechb. Из этого растения, в частности, из его наземной части впервые выделены основные компоненты эфирных масел — новые сесквитерпеновые лактоны турнефорин и вместе с тем выделен флавоноид 6-деметокси-4'-О-метилкапилларизин.

Ключевые слова: компонентный состав эфирного масла, экстракция полыни, сесквитерпеновый лактон.

Artemisia tournefortiana Rechb. (Asteraceae) полынь Турнефоровская представляет собой однолетнее растение до 100–150 см высотой, с толстым стеблем, ветвящееся только в соцветии, с укороченными веточками. Ареал распространения включает Кавказ, Среднюю и Переднюю Азию, Иран, Афганистан, Тибет, Индию. Встречается на всей территории Казахстана, за исключением западных областей [1]. М.И.Горяев указывает, что в надземной части данного растения содержится около 0,01 % эфирного масла [2], состав которого не изучен.

В результате хромато-масс-спектрометрии нами установлено, что основными компонентами полученного эфирного масла *Artemisia tournefortiana* являются: β -фарнезен — 20,9 %, цис-тонгаосу — 22,6 %, 1,8-цинеол — 2,3 %, камфен — 1,2 %.

Компонентный состав эфирного масла представлен в таблице.

Нами экстракцией надземной части данного вида полыни хлороформом, с последующей водно-спиртовой обработкой и разделением суммы экстрактивных веществ на колонке с силикагелем, при элюировании смесью петролейный эфир-этилацетат в соотношении 17:3 выделен новый сесквитерпеновый лактон эвдесманового типа — турнефорин (**1**) [3].

Т а б л и ц а

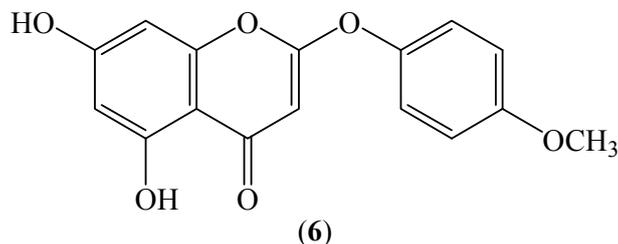
Компонентный состав эфирного масла *Artemisia tournefortiana*

№	Компонент	Содержание, %	№	Компонент	Содержание, %
1	Трициклен	0,5	15	β -Иланген	0,2
2	α -Пинен*	0,1	16	β -Элемен	0,8
3	Сантолинатриен	1,4	17	β -Кариофиллен	0,9
4	Камфен	1,2	18	Миртеналь	0,1
5	1,8-Цинеол	2,3	19	(Z)- β -Фарнезен	20,9
6	Неролоксид	0,1	20	δ -Терпинеол	0,5
7	α -Иланген	2,3	21	δ -Кадинен	0,2
8	α -Копаен	0,8	22	ар-Куркумен	0,1
9	Артемизиевый спирт	0,2	23	Куминовый альдегид	0,1
10	Хризантенон	0,1	24	Миртенол	0,2
11	α -Борбонен	0,2	25	Нерол	0,1
12	β -Кубебен	0,1	26	Гераниол	0,3
13	Пинокарвон	0,7	27	p-Цимен-8-ол	0,3
14	Транс- β -Бергамотен	0,1	28	Цис-тонгаосу	22,6

В ИК-спектре выделенного соединения (**1**) имеются полосы поглощения, характерные для γ -лактонного цикла, двойной олефиновой связи и несопряженной кетогруппы. Наличие последней подтверждается также присутствием сигнала при 213,25 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C , принадлежащего девятому углеродному атому [4].

В спектре ПМР (**1**) наблюдаются два трехпротонных синглета ангулярной метильной группы H-14 при 1,17 м.д., а также олефиновой метильной группы H-15 в области 1,86 м.д., что указывает на эвдесмановый углеродный остов [5], два симметричных дублета при 5,65 м.д. и 6,35 м.д. с КССВ $J_{13a,13b}=2,5$ Гц принадлежащие экзометиленовой метильной группе при C-13, мультиплет метинового

ния, методом РСА) вещество идентифицировано как 5,7-дигидрокси-2-(4-метоксифенокси)-4Н-хромен-4-он (6), выделенный из *Artemisia tournefortiana* впервые. Следует отметить, что данный флавоноид выделен ранее из *Artemisia rupestris* L.[7].



Таким образом, в результате проведенных исследований впервые с помощью метода ГЖХ-МС охарактеризован состав эфирного масла *Artemisia tournefortiana*, основными компонентами которого являются: β-фарнезен — 20,9 %, *цис*-тонгаосу — 22,6 %, 1,8-цинеол — 2,3 %, камфен — 1,2 %. Кроме того, из суммы экстрактивных веществ данного вида полыни выделен новый сесквитерпеновый лактон турнефорин, строение которого доказано химическими и спектральными методами, а также впервые идентифицирован флавоноид 6-деметокси-4'-О-метилкапилларизин.

Экспериментальная часть

Эфирное масло получено методом гидродистилляции на аппарате Клевенджера в течение 3-х часов. Выход составил 0,2 %.

Качественный состав образцов эфирного масла анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890N с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973N. Использовалась капиллярная кварцевая колонка DB-XLB FSC (30 м × 0,25 мм) с газом-носителем гелием. Скорость подачи 1 мл/мин. Газохроматографическую колонку выдерживали при температуре 40 °С в течение 10 мин; с программированием температуры до 240 °С, со скоростью изменения температуры 2 °С/мин, затем выдерживали в изотермическом режиме в течение 10 мин. Режим ввода пробы — без деления потока. Объем пробы 1 мкл. Температура испарителя 250 °С. Масс-спектры записывались в диапазоне *m/z* 10–425. Процентный состав эфирного масла вычисляли по площадям пиков без использования корректирующих коэффициентов. Качественный анализ основан на сравнении времен удерживания и полных масс-спектров с соответствующими данными компонент эталонных масел и чистых соединений, если они имелись, и с данными библиотек масс-спектров (Wiley 7th edition (390 тыс. спектров), NIST 02 (175 тыс. соединений)).

Температуры плавления определены на приборе Voetius. ИК-спектры получены на приборе «Vector 22» и «Avatar 360» фирмы Thermo Nicolet. Спектры ЯМР записаны на спектрометре «Bruker DRX-500» (рабочая частота 500,13 МГц для ¹H, 125,76 МГц для ¹³C), с использованием для регистрации двумерных спектров COSY и COLOC (9 Гц) стандартных программ фирмы «Bruker» (рабочая частота 400,13 МГц для ¹H, 100,61 МГц для ¹³C). Масс-спектры высокого разрешения (ЭУ, 70 эВ) получены на приборе «Finnigan MAT 8200». Элементный анализ проведен на автоматическом элементном микроанализаторе «Eurovector 3000». Данные элементного анализа соответствовали вычисленным. Рентгеноструктурный эксперимент проведен на дифрактометре Nicolet P4 и Bruker P4 (Мо К α -излучение с графитовым монохроматором, 2 θ / θ -сканирование в области 2 θ < 50°). Колоночную хроматографию проводили на SiO₂ марки КСК (фракции менее 0,3 мм).

Исходное сырьё — надземную часть *Artemisia tournefortiana* Rchb. — собрали в июле 2007 г. в горах Ортау Шетского района Карагандинской области в фазе бутонизации и высушивали на воздухе.

9-оксо-6 α ,7 α (H)-эвдесм-4(5),11(13)-диен-12,6-олид 1: 0,5 кг сырья экстрагировали настаиванием с 8 л CHCl₃ при 75 °С. Экстракцию повторили четыре раза (4 × 8 л). Объединённые экстракты отфильтровали, и растворитель упаривали под вакуумом. Полученный сухой остаток (0,15 кг) трижды обработали смесью EtOH–H₂O (2÷1) при 70 °С. Осаждённые балластные вещества отделили декантацией, и раствор отфильтровали. Фильтрат экстрагировали CHCl₃ (4 × 0,5 л), хлороформные извлечения объединили и упарили досуха, получили 59 г суммы веществ. Хроматографией этой суммы на SiO₂ элюент — смесь петролейный эфир–этилацетат с градиентным повышением последнего (от 0 до 15 %) выделили 2 г (0,4 %) лактона **1** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 170–172 °С, [α]_D +29,4° (с 0,68; CHCl₃).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 246 (M+, 97), 131 (50), 203 (100), 159 (19), 157 (42), 137 (22), 131 (45), 109 (27), 105 (23), 105 (23), 93 (23). Масс-спектр высокого разрешения: найдено (m/z): 246,12831. Рассчитано — 246,12559.

ИК-спектр (КВг, ν , см^{-1}): 1740 (C=O γ -лактона); 1716 (C=O), 1658, 1656 1319, 1278, 1264, 1214, 1145, 953, 863, 818, 677.

¹H-ЯМР δ (CDCl_3 , 500 МГц): 1,53 (м, Н-1А); 1,58 (м, Н-1В); 1,63 (м, Н-2А); 1,77 (м, Н-2В); 2,13 (м, 2Н-3); 5,75 (д, $J = 4,0$, Н-6); 3,65 (м, Н-7); 2,42 (дд, ($J = 14,0$, $J = 3,0$; Н-8А); 2,75 (дд, $J = 14,0$, $J = 0$, 7,5); 5,56 (д, Н-13А) $J = 2,5$); 6,35 (д, Н-13В) $J = 2,5$); 1,17 (3Н, с, Ме-10); 1,86 (3Н, с, Ме-4).

¹³C-ЯМР δ (CDCl_3 , 125,76 МГц): 34,07 (т, С-1); 17,68 (т, С-2); 32,24 (т, С-3); 139,75 (с, С-4); 128,19 (с, С-5); 75,01 (д, С-6); 37,38 (д, С-7); 40,79 (т, С-8); 213,25 (с, С-9); 47,09 (с, С-10); 137,89 (с, С-11); 169,41 (с, С-12); 123,92 (т, С-13); 24,50 (к, С-14); 17,68 (к, С-15).

9-оксо-4(5) α -эпокси-6,7 α (Н)-эвдесм-12,6-олид 1: 0,200 г вещества **1** растворили в 2 мл хлороформа и при перемешивании прибавили 3 мл надуксусной кислоты. Реакционную смесь выдержали в течение 3 суток. Ход реакции контролировали по ТСХ. После окончания реакцию обработали, растворитель упаривали в вакууме. Остаток (0,37 г) хроматографировали на колонке с силикагелем (8 г). При хроматографировании колонки смесью петролейного эфира (80) и этилацетата (20) выделено вещество **2** состава $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$, R_f 0,71 (EtOAc: петролейный эфир, 4:2) с т. пл. 195–198 °С. Выход 43,0 %.

ИК-спектр (КВг, ν , см^{-1}): 2941, 1755 (C=O γ -лактона); 1715 (C=O), 1660 (C=C), 1628, 1454, 1419, 1409, 1386, 1332, 1291, 1267, 1251, 1223, 1170, 1148, 1132, 1102, 1067, 1031, 1006, 958, 936, 923, 897, 860, 828, 815, 719, 670, 663, 613, 589, 489, 473, 457.

¹H-ЯМР δ (CDCl_3 , 500 МГц): 1,70 (м, Н-1А); 1,35 (м, Н-1В); 1,53 (м, Н-2А); 1,44 (м, Н-2В); 1,93 (м, Н-3А); 1,82 (м, Н-3В); 4,71 (д, $J = 10,0$, Н-6); 3,76 (м, Н-7); 3,00 (дд, ($J = 6,0$, $J = 15,0$; Н-8А); 2,60 (дд, $J = 2,0$, $J = 15,0$); 5,71 (д, Н-13А, $J = 3,0$); 6,38 (д, Н-13В, $J = 3,0$); 1,10 (3Н, с, Ме-10); 1,48 (3Н, с, Ме-4).

¹³C-ЯМР δ (CDCl_3 , 125,76 МГц): 29,33 (т, С-1); 14,82 (т, С-2); 27,37 (т, С-3); 63,43 (с, С-4); 65,00 (с, С-5); 76,98 (д, С-6); 34,91 (д, С-7); 39,83 (т, С-8); 211,28 (с, С-9); 45,59 (с, С-10); 136,67 (с, С-11); 169,00 (с, С-12); 124,61 (т, С-13); 20,13 (к, С-14); 20,11 (к, С-15).

Элементный анализ: Найдено %: С 68,5; Н 6,73. Вычислено %: С 68,7; Н 6,87.

13-диметиламино-9-оксо-6 α ,7 α ,11(Н)-эвдесм-4(5)-ен-12,6-олид 3: 0,375 г вещества **1** растворили в 5 мл этанола, при перемешивании прибавили по каплям 0,24 мл диметиламина. Ход реакции контролировали по ТСХ. Растворитель упаривали в вакууме. Получили 0,360 г бесцветного кристаллического вещества **3** состава $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}$ с т. пл. 89–91 °С. Выход 96,0 %.

ИК-спектр (КВг, ν , см^{-1}): 2816 (N-H), 1757 (C=O γ -лактона); 1710 (C=O), 1468, 1426, 1371, 1319, 1278, 1264, 1214, 1145, 1074 (C-N), 1043 (C-N), 953, 863, 818, 677.

Элементный анализ: Найдено %: С 71,20; Н 7,05. Вычислено %: С 70,07; Н 6,65.

13-диэтиламино-9-оксо-6 α ,7 α ,11(Н)-эвдесм-4(5)-ен-12,6-олид 4: 0,375 г вещества **1** растворили в 5 мл этанола, при перемешивании прибавили по каплям 0,4 мл диэтиламина. Ход реакции контролировали по ТСХ. Растворитель упаривали в вакууме. Получили 0,320 г бесцветного кристаллического вещества **4** состава $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}$ с т. пл. 162–164 °С. Выход 85 %.

ИК-спектр (КВг, ν , см^{-1}): 2816 (N-H), 1741 (C=O γ -лактона); 1714 (C=O), 1658, 1463, 1319, 1278, 1264, 1214, 1145, 1074 (C-N), 1043 (C-N), 953, 863, 818, 677.

Элементный анализ: Найдено %: С 70,13; Н 9,06. Вычислено %: С 71,44; Н 9,15.

13-морфолино-9-оксо-6 α ,7 α ,11(Н)-эвдесм-4(5)-ен-12,6-олид 5: 0,100 г вещества **1** растворили в 5 мл этанола, при перемешивании прибавили по каплям 0,3 мл морфолина. Ход реакции контролировали по ТСХ. Растворитель упаривали в вакууме. Получили 0,110 г бесцветного кристаллического вещества **5** состава $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$ с т. пл. 135 °С с разл. Выход 81 %.

ИК-спектр (КВг, ν , см^{-1}): 2816 (N-H), 1742 (C=O γ -лактона); 1716 (C=O), 1658, 1443, 1368, 1338, 1320, 1278, 1264, 1214, 1145, 1074 (C-N), 1043 (C-N), 953, 863, 818, 677.

Элементный анализ: Найдено %: С 68,13; Н 8,33. Вычислено %: С 68,44; Н 8,16.

5,7-дигидрокси-2-(4-метоксифенокси)-4Н-хромен-4-он 6: Хроматографией суммы экстрактивных веществ на SiO_2 элюент — смесь петролейный эфир–этилацетат с градиентным повышением последнего (от 0 до 30 %) выделили 0,5 г (0,1 %) флавоноида **6** в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 232–234 °С.

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 300 (M+, 100), 148 (43), 120 (18), 92 (9), 77 (8), 64 (4), 51 (2), 50 (1), 39 (1).

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3410 (OH), 1652 (C=O), 1618, 1468, 1571, 1460 (C=C аром.), 1221, 1021 (C-O-C).

^1H -ЯМР δ (CDCl_3 , 500 МГц): 5,04 (с, H-3), 6,19 (д, $J = 1,98$, H-6), 6,35 (д, $J = 2,14$, H-8), 7,05 (д, $J = 9,16$, H-2/6), 7,32 (д, $J = 9,16$, H-3/5), 3,76 (с, H-4'-OMe); 12,79 (5-OH), 10,82 (с, 7-OH).

^{13}C -ЯМР δ (CDCl_3 , 125,76 МГц): 167 (C-2), 99,3 (C-3), 183 (C-4), 161,4 (C-5), 93,9 (C-6), 163,93 (C-7), 87,1 (C-8), 154,9 (C-9), 102 (C-10), 144,3 (C-1'), 121,9 (2/6), 115,4 (3/5), 157,8 (4), 55,5 (4'-OMe).

Список литературы

- 1 Комаров В.Л. Флора СССР. — М.-Л., 1961. — 938 с.
- 2 Горяев М.И. Эфирные масла флоры СССР. — Алма-Ата, 1952. — 380 с.
- 3 Талжанов Н.А., Родичев М.А. и др. Турнефорин — новый эвдесманолид из полыни *Artemisia tournefortiana* Rchb. // Химия природ. соед. — 2007. — № 5. — С. 456–457.
- 4 Budesinsky M., Saman D. Carbon-13 NMR Spectra of Sesquiterpene Lactones // Copyright Academic Press Limited. — 1995. — P. 340.
- 5 Allen F.H., Kennard O. et al // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — № 12. — P. 1–19.
- 6 Rowland R.S., Taylor R. Intermolecular Nonbonded Contact Distances in Organic Crystal Structures: Comparison with Distances Expected from van der Waals Radii // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 7384.
- 7 Haji Akber Aisa, Yun Zhao, Chengxiang He. A 2-Phenoxyhromone from *Artemisia rupestris* // Chemistry of Natural Compounds. — 2006. — № 1. — С. 16–18.

М.А.Родичев

ARTEMISIA TOURNEFORTIANA Rchb. ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

Қазақстан флорасындағы *Artemisia tournefortiana* Rchb. өсімдігі жер беті бөлігінің химиялық компоненттері сипатталды. Осы өсімдіктен алғаш рет эфир майының негізгі компоненттері, жаңа сесквитерпенді лактоны турнефорин, сондай-ақ 6-деметокси-4'-О-метилкапилларизин флавоноиды бөлініп алынды.

M.A.Rodichev

CHEMICAL STUDY OF ARTEMISIA TOURNEFORTIANA Rchb.

Some chemical components of the aerial part of plant of Kazakhstan population of *Artemisia tournefortiana* Rchb. were characterized. New sesquiterpene γ -lactone tourneforin from this species was isolated and the structure of their molecule was determined. The known flavonoid 6-demetoxy-4'-O-methylcapillarizine was identified, which isolated first time from this species and the main components of essential oil were determined.

Р.И.Жалмаханбетова

«Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды

ГЕТЕРОАТОМДЫ СЕСКВИТЕРПЕНДІ ЛАКТОНДАРДЫҢ ТАБИҒАТТА ТАРАЛУЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СИНТЕЗІ

Мақалада қысқаша түрде құрамында гетероатомы бар сесквитерпенді лактондардың табиғатта таралуын, бөлуін, құрамын талдау және сесквитерпенді лактондар негізіндегі синтездердің мәліметтері берілген.

Кілтті сөздер: сесквитерпенді лактондар, транс-, цис-лактондар, мыңжапырақ, биологиялық белсенді қосылыстардың потенциалды көзі.

Сесквитерпенді лактондар әр түрлі құрылымды, әрі өсімдік метаболиттерінің аса үлкен тобын құрайтын қосылыстардың бірі болып табылады. Олардың 90 %-ға жуығы күрделігүлділер (*Asteraceae*) тұқымдастығында кездеседі. Сонымен қатар *Acanthaceae*, *Anacardiaceae*, *Apiaceae*, *Euphorbiaceae*, *Lauraceae*, *Magnoliaceae*, *Menispermaceae*, *Rutaceae*, *Winteraceae* және *Hepatidae* тұқымдастықтарынан да табылған [1–5]. Құрылымдары анықталған табиғи сесквитерпенді лактондардың әдебиеттерде келтірілген саны жылдан жылға жылдам қарқынмен өсіп келеді. Соңғы мәліметтерге қарағанда, қазіргі уақытта олардың саны 4000-нан астам [6]. Сесквитерпенді лактондардың сандық мөлшері және құрамы экологиялық жағдайларға, өсімдіктердің фенологиялық фазасына және органдарына байланысты өзгереді [7]. Сесквитерпенді лактондар құрылымында әрқашанда γ - немесе кейде δ -лактон сақинасы кездеседі. Табиғатта *транс*-лактондар ($6\alpha, 12$ -олид) өте кең тараған, сонымен қатар *цис*-лактондар ($6\beta, 12$ -олид) саны да артуда [8–11].

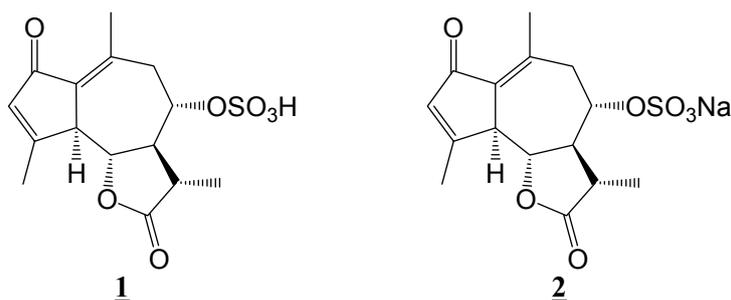
Сесквитерпенді лактондар молекуласында кето-, гидроксил, күрделі эфир және эпокситоптары жиі кездеседі. Құрамында эндоасқын тотығы, альдегид тобы бар сесквитерпенді лактондар табылған [5, 12–16]. Сонымен қатар димерлі сесквитерпенді лактондар да кездеседі [17–20]. Қазіргі кезде сесквитерпенді лактондардың 30-дан аса құрылымы белгілі [21]. Табиғатта неғұрлым кеңірек таралғанына гермакран, гвайан, эвдесман құрылымды сесквитерпенді лактондар жатады. Соңғы жылдары эремофилалидтер, әсіресе қытай зерттеушілерінің жұмыстарында көптеп кездесуде [22–24].

Табиғатта өсімдіктер құрамынан гетероатомды, атап айтқанда, хлор, азот, күкірт атомы бар сесквитерпенді лактондар табылған. Бұлардың ішінен хлор атомы бар сесквитерпенді лактондар кеңінен таралған, олар көбіне хлоргидрин түрінде кездеседі. Енді осылардың бөлініп алынған түрлеріне тоқталайық.

Қытай зерттеушілері (M.Yoshikawa және т.б.) азот атомы бар сесквитерпенді лактондарды шұбаршөптің *Saussurea radix* түрінен бөліп алған [25]. Сонымен қатар әдебиетте *Saussurea lappa* тамырынан бөлініп алынған азот атомы бар сесквитерпенді лактондар туралы мәліметтер кездеседі [26].

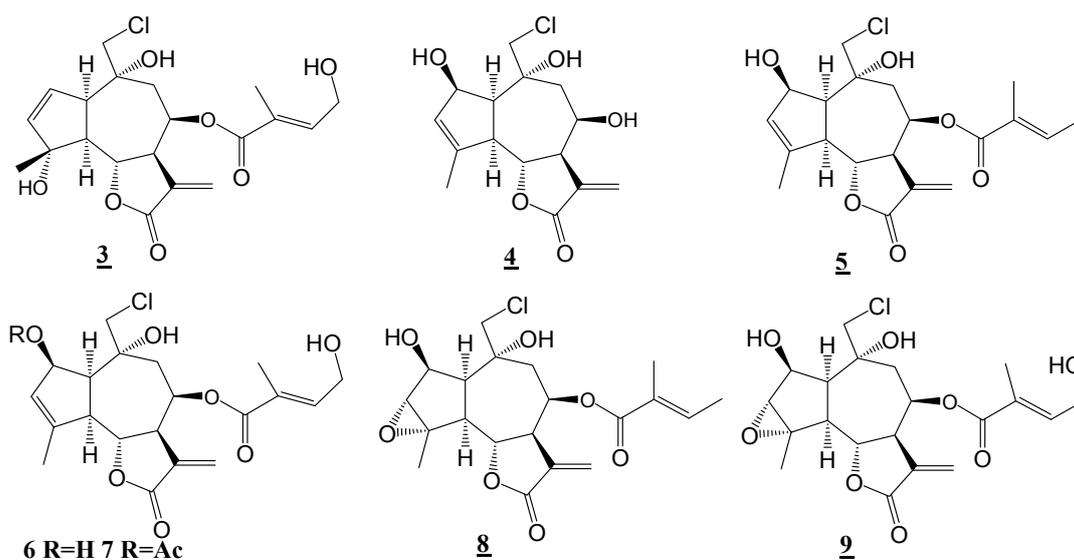
Авторлар [27] шұбаршөптің *Saussurea lappa* түрінен бөліп алған сесквитерпенді лактондардың құрамында күкірт атомы бар екендігін спектроскопиялық әдістермен дәлелдеп, абсолютті конфигурациясын анықтаған.

Зерттеушілер алғаш рет бақбақ (*Taraxacum*) түрінен күкірт атомы бар сесквитерпенді лактонды бөліп алған. Бақбақтың *Taraxacum alpinum* Hegetschw. et Heer. түрін зерттегенде белгілі 6 сесквитерпенді лактонмен қатар, екі жаңа гвайанолидті 8-деацетилматрикарин-8-О-сульфатты және оның натрий тұзы күйінде **1–2** бөліп алған [28].

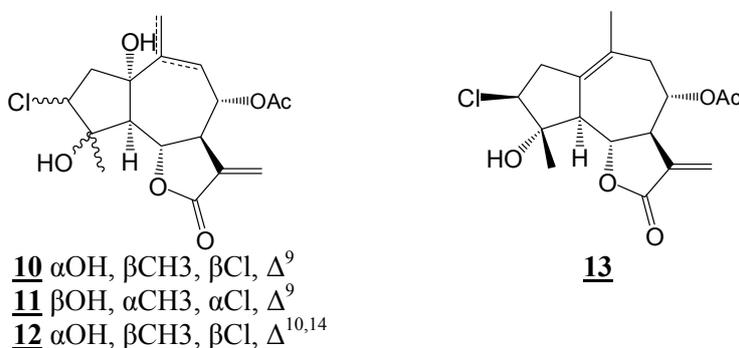


Хлор атомы бар сесквитерпенді лактондар бойынша көптеген мәліметтер белгілі [29–31].

Қытай зерттеушілері Линдель иткендірі (*Eupatorium lindleyanum* DC.) құрамын зерттеп, бірқатар жаңа сесквитерпенді лактондарды бөліп алған, олардың ішінде гвайан типті сесквитерпенді лактондардың құрамында хлор атомы бар екендігін анықтаған. Экстракциялауға экстрагент ретінде спиртті қолданған. Қосылыстарды бөліп алуда хроматографиялық әдістерді, атап айтқанда, кәдімгі колонкалық хроматографияны қолданған. Сонан соң алынған фракцияларды қайта хроматографиялау нәтижесінде, яғни рехроматографиялап, сәйкесті сесквитерпенді лактондарды бөліп алған. Олардың мөлшері аз болуына (8 мг, 9 мг т.с.с.) қарамастан, қосылыстарды идентификациялаған. Бұл қосылыстардың құрылысын бір және екі өлшемді спектроскопиялық (^1H , ^{13}C ЯМР, NOESY, EIMS, HMBC) әдістерді қолдана отырып дәлелдеген. Сонымен қатар зерттеушілер хроматографиялық әдісте адсорбент ретінде әдеттегі силикагельмен қатар, кері фазалы С-18 силикагелін қолданған [32]. Авторлар қосылыстардың белсенділігін зерттеп, олардың ішінде қосылыстың **5** күшті цитоуытты әсерін анықтаған.

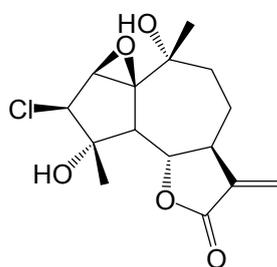
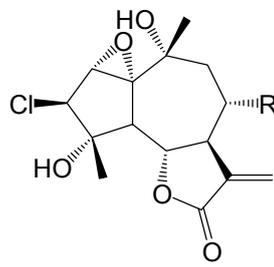


Artemisia suksdorfii түрінің жер беті бөлігін зерттегенде бір топ зерттеушілер жаңа жеті сесквитерпенді лактонды бөліп алған, олардың ішінен 4 қосылыстың құрамынан хлор атомы бар екендігі анықталған. Шикізатты бөлме температурасында дихлорметан-метанол қоспасымен экстракциялап, қалдықты колонкада хроматографиялаған. Одан алынған фракциялардан жоғары тиімді сұйықтық хроматографияны және препаративті жұқа қабатты хроматографияны қолданып, сесквитерпенді лактондарды **10–13** бөлген. Молекулада хлор атомының бар екендігі спектрлік мәліметтермен қатар, масс-спектріндегі молекулалық иондық шыңдардың болуымен дәлелденген. Қосылыстың **10** салыстырмалы стереохимиясы рентген-құрылымдық талдаумен анықталған [33].

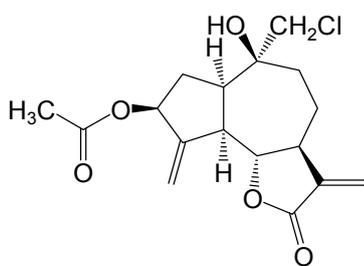
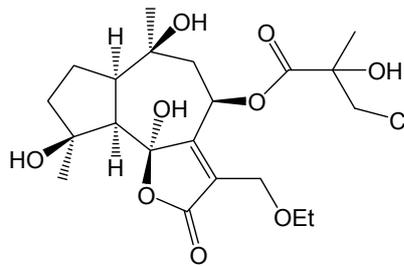


Бүкіл дүние жүзінде мыңжапырақ (*Achillea*) туысының 100-ге жуық түрі таралған. Осы туыс түрлерінде де сесквитерпенді лактондар көптеп кездеседі. Зерттеушілер тобы *Achillea lugictica* және *Achillea depressa* түрлерін зерттегенде құрамынан хлор атомы бар сәйкесті сесквитерпенді лактондарды **14–16** бөліп алған. Бұл қосылыстардың құрылысы өте ұқсас болып келді, яғни молекулалардағы функционалдық топтардың орналасуы, тіпті стереохимиясы да бірдей, тек эпокситоптарының конфигурациясымен ерекшеленді және қосылыс **16** молекуласында С-8 орында гидроксил тобы орналасқан.

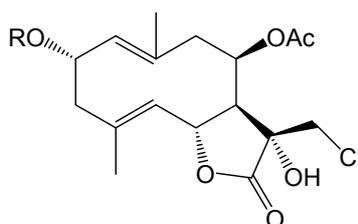
Бұл зерттеулерде де авторлар экстракцияны бөлме температурасында жүргізген. Сесквитерпенді лактондарды бөліп алуға колонкалы, Флеш колонкалы және препаративті жұқа қабатты хроматографияны, ал қосылыстарды идентификациялауда бір өлшемді спектроскопиямен қатар екі өлшемді (COSY, NOESY, HMQC, HMBC, HRMS) спектроскопияны қолданған. Колонкалы хроматографияға адсорбент ретінде «Sephadex-LH-20» және силикагель алынған [34, 35].

**14****15** R=H, **16** R=OH

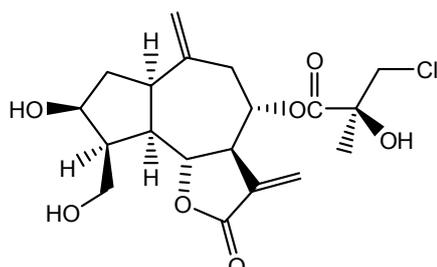
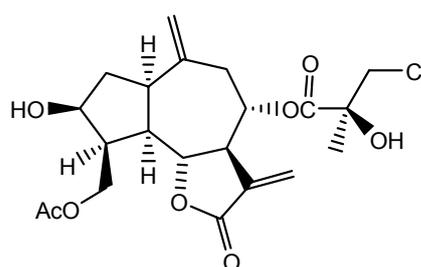
Гүлкекіренің *Centaurea acaulis* түрін зерттегенде испандық зерттеушілер жаңа гвайан типті сесквитерпенді лактонды — 14-хлор-10-гидрокси-10(14)-дигидрозалузанинді D **17** бөлген [36]. 6β12-лактон сақинасынан тұратын жаңа гвайан типті сесквитерпенді лактонның **18** C-8 орындағы күрделі эфир қалдығында хлор атомы кездеседі [37].

**17****18**

Әдебиетте кездескен құрамында хлор атомы бар гермакран типті жалғыз сесквитерпенді лактонды **19** және оның ацетатын **20** авторлар [38] бөліп алған. Бұл молекулада хлор атомы лактон сақинасында орналасқан.

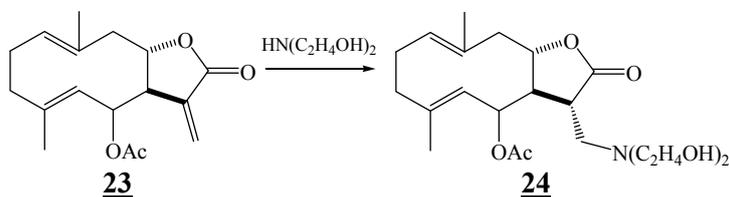
**19** R=H, **20** R=Ac

Қазақстан аумағында өсетін өсімдіктерден хлор атомы бар сесквитерпенді лактондардың әзірге тек екі түрі ғана бөлініп алынған. Олар, яғни **21** және **22**, түймебас маралтамырдан (*Rhaponticum serratuloides* (Georgi) Bobr.) бөлінген, гвайан типті сесквитерпенді лактондарға жатады [39].

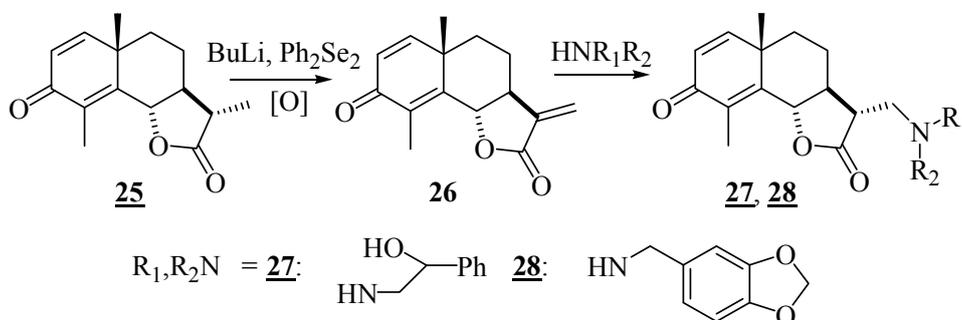
**21****22**

Сесквитерпенді лактондардың функционалдық топтарының қасиеттеріне байланысты көптеген химиялық өзгертулер жүргізуге болады. Мұндай реакцияларға тотығу, әр түрлі қайта топтасу, лактон сақинасы бойынша, сонымен қатар әр түрлі гетероатомдарды енгізу реакциялары жатады.

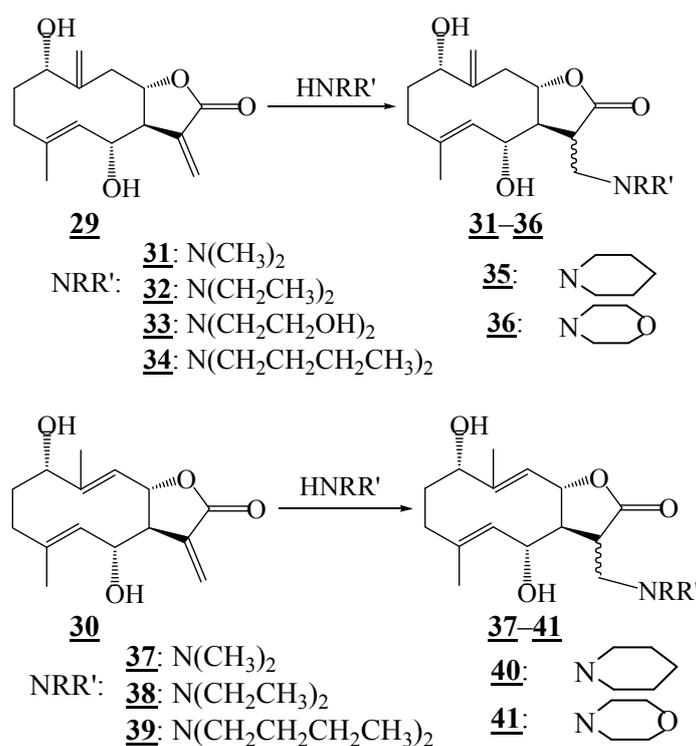
Моноциклды лактон лауренбиолитді **23** екіншілік аминмен әрекеттестіргенде жоғары шығымды амин туындысы **24** алынған [40].



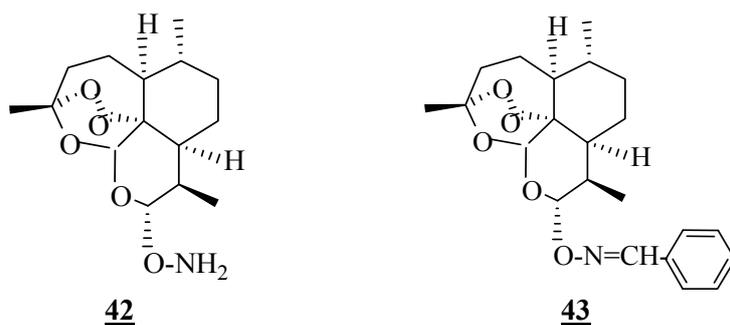
Авторлар [41] жаңа цитостатиктерді іздестіру мақсатында белгілі лактон сантониннің **25** бірқатар аминдермен әрекеттесуін зерттеген. Біріншілік, екіншілік алифатты, карбо- және гетероциклды аминдермен әрекеттестіргенде сантониннің бұрын сипатталмаған бірқатар амин туындылары алынған. Мысалы, ароматты аминдермен әрекеттестіргенде қосылыстар **27**, **28** синтезделген.



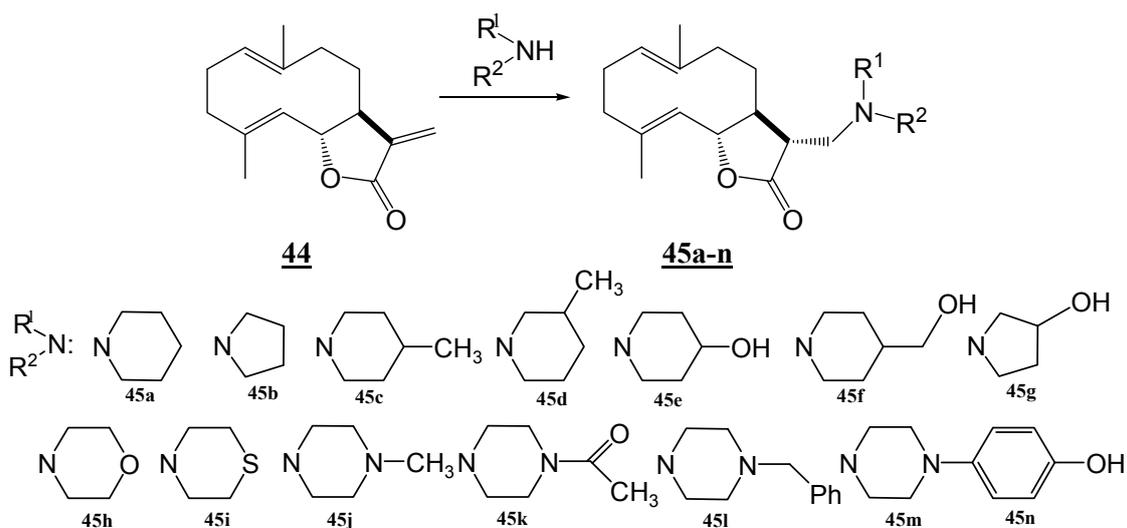
Қанықпаған α -метилден γ -лактон сақинасы бар сесквитерпеноидтар біріншілік және екіншілік аминдермен әрекеттесіп, сәйкесті туындыларын түзеді. Осы әдісті қолданып, сесквитерпенді лактондар танахин **29** мен тавулиннің **30** амин туындылары **31–41** алынған [42].



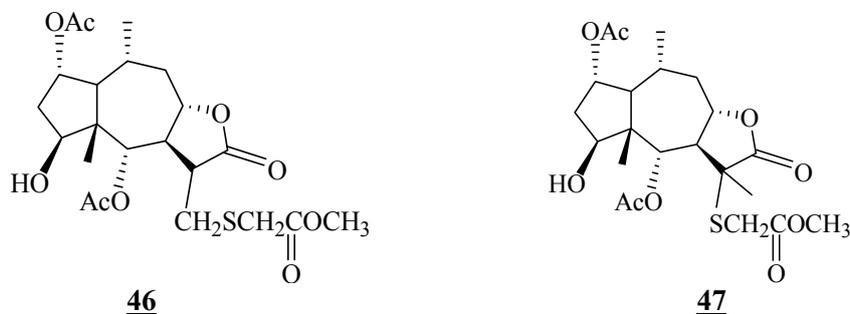
B.J.Kim мен T.Sasaki [43] артемизининнің азот атомы бар туындыларын **42**, **43** синтездеген.



Авторлар сесквитерпенді лактон костунолидті **44** аминдермен (R^1R^2NH) әрекеттестіріп, бірқатар амин туындыларын **45a-n** алған [44].

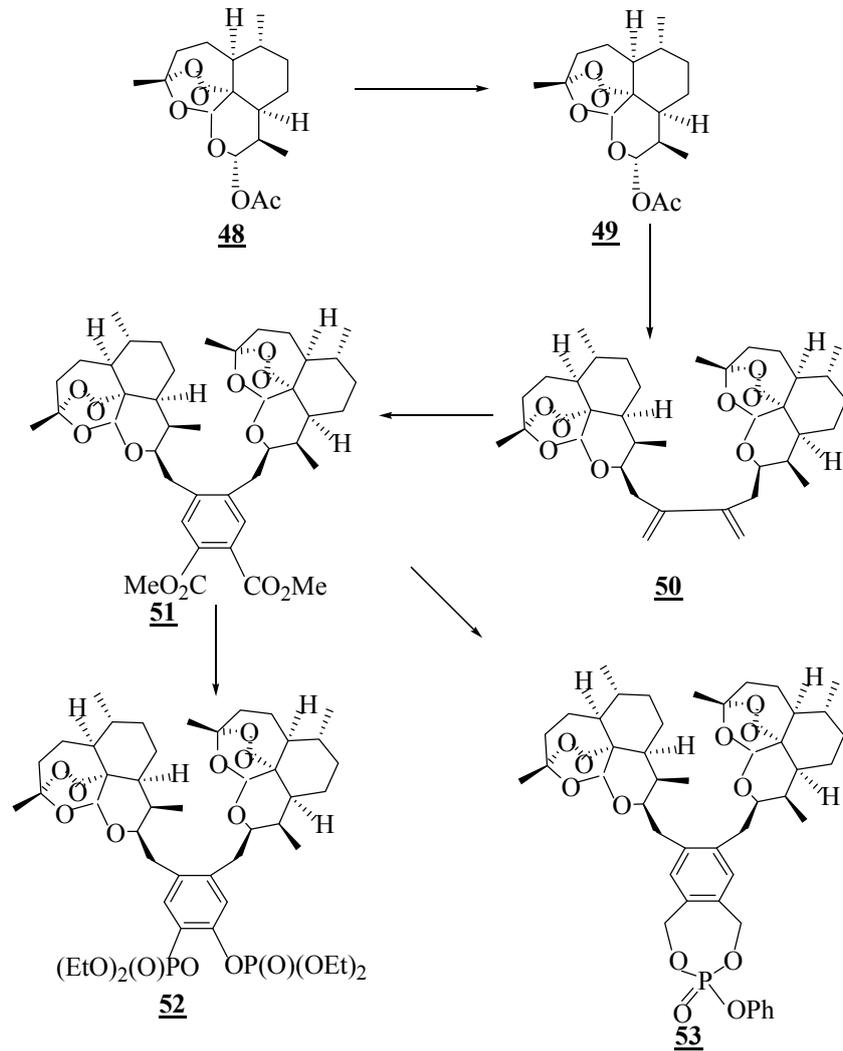


Британ андызындағы (*Inula britannica* L.) негізгі компоненттің бірі — псевдогвайанолид британин болып табылады. Британин молекуласының антибактериалды және антифидантты белсенділігін [45], құрамында сульфидті функциясы бар терпеноидтардың ісікке және безгекке қарсы әсерін ескере отырып, британиннің күкірт атомы бар туындыларын синтездеу үшін меркаптан сірке қышқылының метил эфирімен әрекеттестірген. Сонда лактон сақинасындағы экзоциклды қос байланысына қосылған екі қосылысты **46**, **47** синтездеген [46]. Қосылыстың **47** ПМР-спектрінде тек бес метил тобы сигналының болуы реакцияның Марковников ережесіне қарсы жүргендігіне дәлел болады. Мұны авторлар ^{13}C DEPT спектроскопиясымен де дәлелдеген. Зерттеу нәтижелері британин молекуласындағы электрон тығыздығының таралу ерекшеліктерімен де сәйкес келеді.

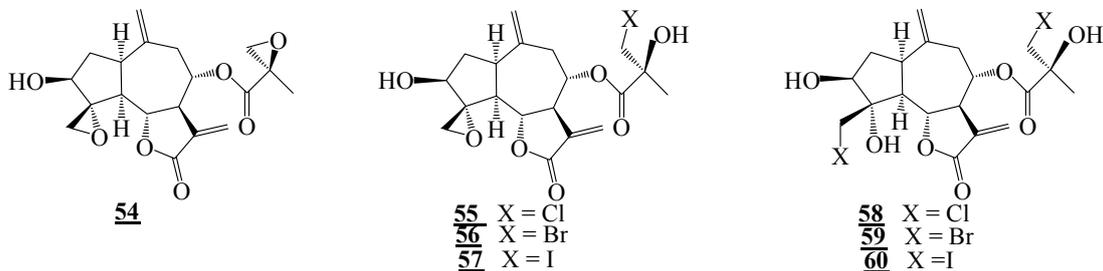


Соңғы жылдары авторлар [47] табиғи сесквитерпенді лактондар өкілінің бірі безгекке қарсы әсері бар қосылыс — артемизининге **48** фосфорлау реакцияларын жүргізген. Осы зерттеушілер кейбір мономерлі 1,2,4-триоксандардың, оның бір өкілі — табиғи артемизининнің безгекке қарсы айрықша белсенділік көрсетіп қана қоймай, сонымен қатар оның ісікке қарсы да ерекше белсенділікке ие екендігін ескере отырып, димерлі триоксандар да ісікке қарсы өте жоғары белсенділік көрсететіндігін

айтқан. Осыған байланысты артемизининнің димерленуін қарастырып, нәтижесінде фосфор туындыларын **52**, **53** синтездеген. Реакция бірнеше сатыда жүргізілген.



Авторлар [48] бірнеше табиғи гвайанолидтердің және репин **54** молекуласының синтетикалық туындыларының **55–60** цитоуытты белсенділігін зерттеп, олардың жоғары ісікке қарсы әсері бар екендігін анықтаған.



Сонымен, осы жүргізілген зерттеулерге талдау жасағанда өсімдік көздерінен бөлініп алынған құрамында хлор, азот, күкірт атомы бар сесквитерпенді лактондардың ішінен ең көп таралғаны хлор атомы бар сесквитерпенді лактондар екендігі, сондай-ақ басым көпшілігі гвайан типті құрылымға жататындығы анықталды. Қосылыстарды бөліп алуда қолданылған әдістер әдеттегіден ерекшеленбейді. Жалпы сесквитерпенді лактондарды бөліп алу, химиялық модификациялау, оларды идентификациялау, құрылысын анықтау бойынша мәліметтер әдебиеттерде жеткілікті болғанымен де, оның ішінде гетероатомды сесквитерпенді лактондар бойынша жасалған шолулар кездеспейді. Сонымен, бұл жүргізілген қысқаша шолудың нәтижесі гетероатомды сесквитерпенді лактондардың келешегі бар және

олардың биологиялық белсенді қосылыстардың потенциалды көзі ретінде маңызды екендігін айқындайды.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Seaman F.C. // The Botanical Rev. — 1982. — Vol. 48. — № 2. — P. 121–595.
- 2 Кагарлицкий А.Д., Адеkenов С.М., Куприянов А.Н. Сесквитерпеновые лактоны растений Центрального Казахстана. — Алма-Ата: Наука, 1987. — 240 с.
- 3 Fraga B.M. // Nat. Prod. Rep. — 2000. — Vol. 17. — P. 483–504.
- 4 Fraga B.M. // Nat. Prod. Rep. — 2002. — Vol. 19. — P. 650–672.
- 5 Michalska K., Kisiel W. // Biochemical Systematics and Ecology. — 2004. — Vol. 32. — P. 765–768.
- 6 Kang J.S., Yoon Y.D. et al // Biochemical and Biophysical Research Communications. — 2004. — Vol. 313. — P. 171–177.
- 7 Адеkenов С.М. Сесквитерпеновые лактоны растений Казахстана. Строение, свойства и применение: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М., 1992. — 44 с.
- 8 Fraga B.M. // Nat. Prod. Rep. — 2003. — Vol. 20. — P. 392–413.
- 9 Fraga B.M. // Nat. Prod. Rep. — 2004. — Vol. 21. — P. 669–693.
- 10 Fraga B.M. // Nat. Prod. Rep. — 2005. — Vol. 22. — P. 465–486.
- 11 Yang Ch., Yuan Ch.Sh., Han Y.F., Jia Zh.J. // Chinese Chem. Lett. — 2002. — Vol. 13. — № 9. — P. 855, 856.
- 12 Zaman S.S., Sharma R.P. // Heterocycles. — 1991. — Vol. 32. — № 8. — P. 1593–1638.
- 13 Bashyal B.P., McLaughlin S.P., Gunatilaka A.A.L. // J. Nat. Prod. — 2006. — Vol. 69. — P. 1820–1822.
- 14 Cartagena E., Bardon A., Catalan C.A.N. et al // J. Nat. Prod. — 2000. — Vol. 63. — P. 1323–1328.
- 15 Matsunaga K., Saiton N., Phizumi Y. // Tetrahedron Lett. — 1996. — Vol. 37. — № 9. — P. 1455, 1456.
- 16 Catalan C.A.N., Cuenca M. del R., Hernandez L.R., Joseph-Nathan P. // J. Nat. Prod. — 2003. — Vol. 66. — P. 949–953.
- 17 Wu Q.X., Liu X., Shi Y.P. // Chin. Chem. Lett. — 2005. — Vol. 16. — № 11. — P. 1477–1480.
- 18 Wong H.-F., Brown G.D. // J. Nat. Prod. — 2002. — Vol. 65. — P. 481–486.
- 19 Lee S.-H., Kang H.-M., Song H.-Ch. et al // Tetrahedron. — 2000. — Vol. 56. — P. 4711–4715.
- 20 Zhang Zh.-X., Wang Ch.-M., Fei D.-Q., Jia Zh.-J. // Chem. Lett. — 2008. — Vol. 37. — № 3. — P. 346, 347.
- 21 Costa F.B.D., Binev Y., Gasteiger J., Aires-de-Sousa J. // Tetrahedron Lett. — 2004. — Vol. 45. — P. 6931–6935.
- 22 Zhangy Q.J., Dou H., Zheng Q.X. et al // Chinese Chem. Letters. — 2005. — Vol. 16. — № 3. — P. 362–364.
- 23 Wu Q.H., Wang H.X., Gao K. // Chinese Chem. Letters. — 2006. — Vol. 18. — № 2. — P. 215–217.
- 24 Shi Sh.Y., Wu D.Y., Gong X. et al // Chinese Chem. Letters. — 2007. — Vol. 18. — № 1. — P. 59–61.
- 25 Yoshikawa M., Hatakeyama S., Inoue Y., Yamahara J. // Chem. Pharm. Bull. — 1993 — Vol. 41. — № 1. — P. 214–216.
- 26 Matsuda H., Toguchida I., Ninomiya K. et al // Bioorg. Med. Chem. — 2003. — Vol. 11. — № 5. — P. 709–715.
- 27 Yin H.Q., Fu H.W., Hua H.M. et al // Chem. Pharm. Bull. — 2005. — Vol. 53. — P. 841, 842.
- 28 Michalska K., Kisiel W. // Polish J. Chem. — 2007. — Vol. 81. — № 4. — P. 515–519.
- 29 Дембицкий В.М., Толстиков Г.А. Природные галогенированные органические соединения. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. — 366 с.
- 30 Bruno M., Rosselli S., Maggio A. et al // J. Nat. Prod. — 2005. — Vol. 68. — P. 1042–1046.
- 31 Chen X., Zhan Z.J., Yue J.-M. // Nat. Prod. Res. — 2006. — Vol. 20. — № 2. — P. 125–129.
- 32 Huo J., Yang Sh.-P., Ding J., Yue J. -M. // J. Nat. Prod. — 2004. — Vol. 67. — P. 1470–1475.
- 33 Ahmed A.A., El-Moghazy S.A., El-Shanawany M.A. et al // J. Nat. Prod. — 2004. — Vol. 67. — P. 1705–1710.
- 34 Ahmed A.A., Gâti T., Hussein T.T. et al // Tetrahedron. — 2003. — Vol. 59. — P. 3729–3735.
- 35 Trifunović S., Aljančić I., Vajs V. et al // Biochemical Systematics and Ecology. — 2005. — Vol. 33. — P. 317–322.
- 36 Bentamene A., Benayache S., Creche J. et al // Biochemical Systematics and Ecology. — 2005. — Vol. 33. — P. 1061–1065.
- 37 Chen X., Zhan Z.J., Yue J.M. // Nat. Prod. Res. — 2006. — Vol. 20. — P. 125.
- 38 Tori M., Takeichi Y., Kuga H., Nakashima K., Sono M. // Chem. Pharm. Bull. — 2002. — Vol. 50. — P. 1250.
- 39 Berdin A.G., Raldugin V.A., Shakirov M.M., Adekenov S.M. // International Conference on Natural Products and Physiologically Active Substances (ICNPAS). — Novosibirsk, 1998. — P. 252.
- 40 Тауходжаев Б. // Химия природ. соед. — 2004. — № 6. — С. 454–457.
- 41 Ключков С.Г., Афанасьева С.В., Пушкин А.Н., Булычев Ю.Н. // Актуальные проблемы химии природных соединений. — Ташкент, 2009. — С. 370.
- 42 Избосаров М.Б., Заирова Х.Т., Абдуазимов Б.Х., Маликов В.М. // Химия природ. соед. — 2000. — № 3. — С. 233–235.
- 43 Kim B.J., Sasaki T. // J. Org. Chem. — 2004. — Vol. 69. — P. 3242–3244.
- 44 Srivastava S.K., Abraham A.A., Bhat B. et al // Biorg. Med. Chem. — 2006. — Vol. 16. — P. 4195–4199.
- 45 Растительные ресурсы СССР. — М.: Наука, 1993. — 425 с.
- 46 Артемова Н.П., Никитина Л.Е., Юшков Д.А. и др. // Химия природ. соед. — 2005. — № 1. — С. 37, 38.
- 47 Paik I.-H., Xie S., Shapiro Th.A. et al // J. Med. Chem. — 2006. — Vol. 49. — P. 2731–2734.
- 48 Bruno M., Rosselli S., Maggio A. et al // J. Nat. Prod. — 2005. — Vol. 68. — P. 1042–1046.

Р.И.Жалмаханбетова

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ ГЕТЕРОАТОМНЫХ
СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ И ИХ СИНТЕЗ**

В кратком обзоре приведены сведения о распространенности в природе, выделении, установлении структуры и синтезе сесквитерпеновых лактонов, содержащих гетероатомы.

R.I.Zhalmakhanbetova

**SPREADING IN NATURE HETEROATOMIC SESQUITERPENE LACTONES
AND THEIR SYNTHESIS**

In this short review were shown the spreading in nature, their isolation, establishing of structure and synthesis information of the heteroatom containing sesquiterpene lactones.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 665.5

Ж.С.Ахметкаримова, А.Б.Татеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО ШЛАМА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАЖАНБАС»

В статье рассмотрены методы вторичной переработки нефтяных шламов месторождения Каражанбас. С помощью высокотехнологичных методов определено количество металлов в нефтяном шламе.

Ключевые слова: каталитическая и термическая преработка нефтяного шлама, компонентный состав нефтяного шлама, хроматограммы, металлы.

Согласно постановлению Правительства Республики Казахстан от 6 ноября 2002 г. № 1173 «Положение о Министерстве охраны окружающей среды Республики Казахстан» в нашем государстве ведется мониторинг за процессами переработки и утилизации отходов промышленности [1]. Существует проблема утилизации нефтешламов, образующихся при строительстве нефтяных и газовых скважин, при промысловой эксплуатации месторождений, очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, а также при чистке резервуаров и другого оборудования.

Анализ полученных данных показал, что с течением времени происходит «старение» эмульсий вследствие испарения легких фракций, окисления и осмоления нефти, образования коллоидно-мицеллярных конгломератов, дополнительного попадания неорганических механических примесей. Решающим фактором, определяющим загрязняющие свойства шламов, а также направления их утилизации и нейтрализации вредного воздействия на объекты природной среды, является состав и физико-химические свойства. По данным некоторых исследователей, к не утилизируемым нефтесодержащим отходам относятся нефтешламы, образующиеся при очистке емкостей, резервуаров, участков конденсатопроводов, шлам реагентной очистки сточных вод [2]. Удорожание природных ресурсов и ужесточение природоохранных требований в Казахстане заставляет ученых и специалистов отрасли искать новые эффективные способы утилизации нефтяных отходов, достигая при этом дополнительных результатов в виде необходимой и полезной энергии, а также способствуя повышению эффективности и экологической чистоты топливосжигающих установок.

В ходе исследования данной проблемы мы выявили, что в Казахстане близ некоторых месторождений нефтяные разливы настолько велики, что их можно сопоставить с озерами с густой углеводородной смесью [3]. Нефтяные отходы — это различные по составу и физико-химическим свойствам углеводородные смеси, образующиеся в процессах хранения, транспортировки и использования нефтяного топлива, а также нефтепродукты, потерявшие товарные качества и непригодные к дальнейшему использованию по назначению [4].

Изучение теории и практики переработки нефтешлама [5–7] показало, что характер нефти на каждом месторождении практически уникален, и технология утилизации нефтешламов должна разрабатываться индивидуально, с учетом специфики конкретного месторождения.

Следует отметить, что применение нефтешламов в качестве сырья является на сегодня одним из рациональных способов его использования, так как при этом достигается определенный экологический и экономический эффект. Практика показывает, что при производстве продукции из нефтешлама не требуется специального оборудования и дополнительной энергии [5]. Отрицательный же аспект — это необходимость и сложность транспортировки шлама к месту потребления.

Анализ результатов исследования материалов показал, что в нефтешламах часто встречаются тяжелые металлы. Известно, что при переработке нефти получают до 30 % тяжелых нефтяных остатков. Крекинг: остаток, смолистый экстракт, гудрон, полугудрон, мазут, нефтяной пек (из гудрона), отходы (нефтешламы, отработанные масла, кислые гудроны, загрязненные нефтепродукты). Все эти богатые остатки и отходы лишь частично (10–15 %) применяются в промышленности для получения битума, кокса. Неиспользованные отходы и их скопление в результате приводят к тому, что создается неблагоприятная среда со все возрастающим перепроизводством тяжелых остатков, наносящих ощутимый ущерб окружающей среде. Поэтому в целях снижения рисков в перерабатывающих отраслях производства сегодня остро стоит проблема разработки технологических процессов получения тяжелых остатков из отходов и утилизации нефтяных шламов.

В результате поиска путей решения этой проблемы мы произвели анализ компонентного состава продуктов термической и каталитической переработки нефтешлама адсорбционным способом, используя высокоэффективный хроматограф Agilent Technologies 5975, спектр которого приведен на рисунке 1.

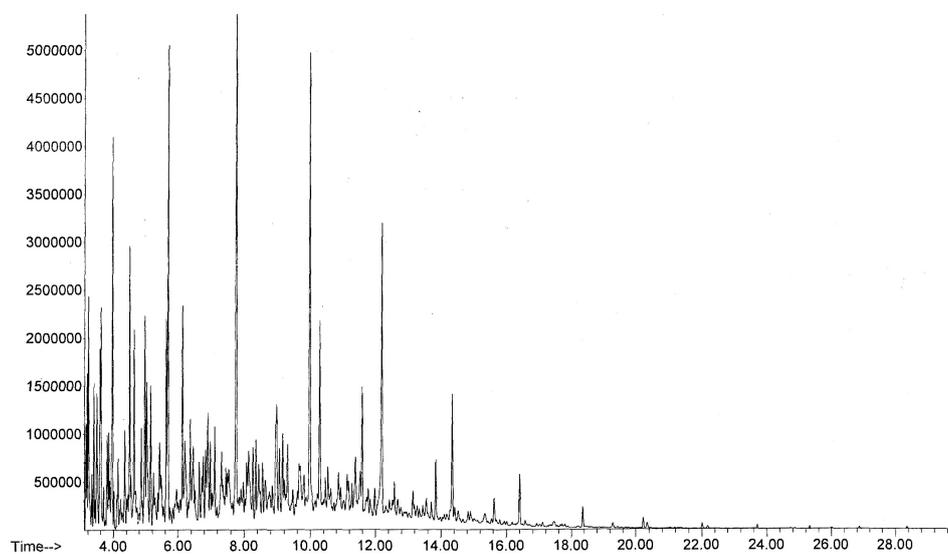


Рисунок 1. Спектр фракции 200 °С нефтяного шлама месторождения Каражанбас

Этот метод позволяет разделить вещества близкой природы и определить их количественное содержание в смеси. Анализ показал, что в исследуемой фракции идентификация веществ выявила в смеси содержание углеводородов, наименование которых приведены ниже (табл. 1). Из приведенных результатов следует, что фракция 200 °С на 79,43 % состоит из парафиновых углеводородов; на 10,42 % — из ароматических; на 5,25 % — из непредельных углеводородов и на 4,9 % — из нафтеновых.

Т а б л и ц а 1

Компонентный состав фракции н.к. 200 °С

Компоненты	Содержание (%)		
	Без катализатора	Пирротин	Цеолит
Циклогексан	4,90	0,53	1,29
Ундекан	17,31	4,03	14,75
Додекан	16,11	1,06	4
Декан	11,18	0,90	3,46
1,2,3-триметилбензол	4,44	42,43	17,07
Тридекан	8,33	5,5	2,27
4-Метилдекан	4,95	1,02	0,50
1,2,3,5-Тетраметилбензол	5,98	13,59	0,69

Каталитические методы являются наиболее крупнотоннажными и занимают ключевые позиции в технологических схемах нефтеперерабатывающих предприятиях. Для определения влияния катали-

тических добавок на выход светлых фракций раствора нами применялась каталитическая переработка шлама. В качестве катализаторов использовался цеолит и пирротин, хроматограммы которых приведены ниже (рис. 2, 3). Данные каталитические системы характеризуются выраженной крекирующей функцией, позволяющей повысить выход легких фракций. Применение катализаторов позволило снизить содержание парафиновых углеводородов, увеличив концентрацию ароматических, нафтеновых, олефиновых и циклодиеновых соединений, усилив детонационную стойкость моторных топлив. Однако следует отметить, что высокое содержание данных компонентов делает топливо химически нестабильным, повышается нагарообразование, ухудшаются показатели топлива при хранении.

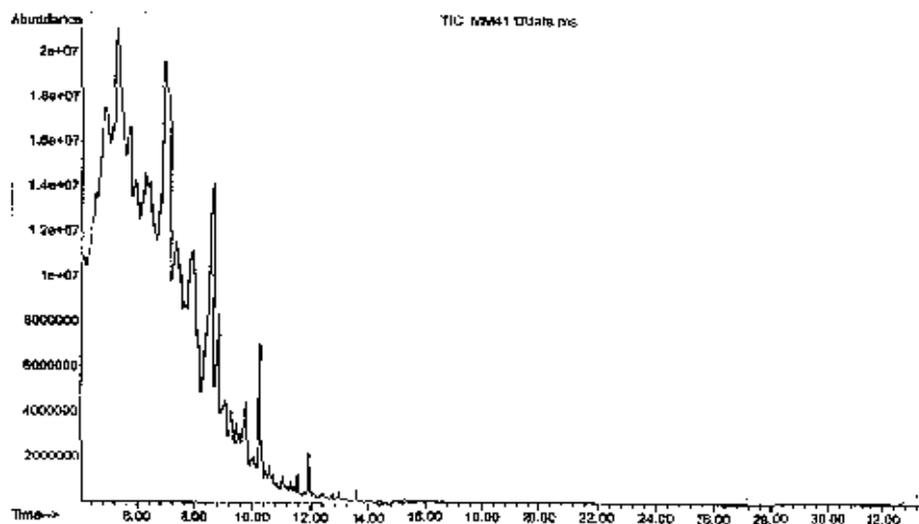


Рисунок 2. Хроматограмма фракции н.к. 200 °С, полученной после каталитической переработки нефтяного шлама с использованием катализатора — цеолита

Для получения высококачественных топлив данную фракцию необходимо подвергнуть гидроочистке, либо ввести в процесс присадки замедляющие реакции полимеризации и поликонденсации. Данная фракция может быть исследована для получения бензиновых компаундов. Результаты исследования показывают, что катализаторы влияют не только на скорость осуществляемого процесса, выход фракции, но и на ее состав.

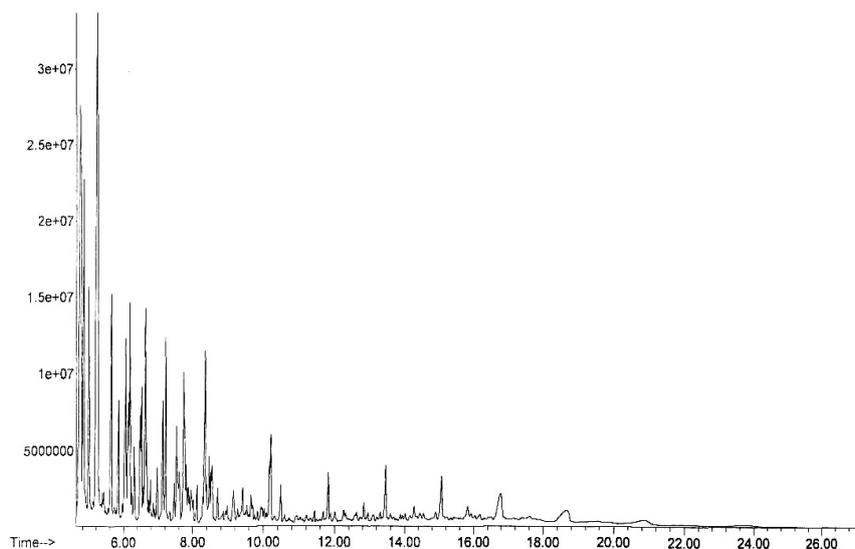


Рисунок 3. Хроматограмма фракции н.к. 200 °С, полученной после каталитической переработки нефтяного шлама с использованием катализатора — пирротина

Переработка нефтяного шлама в присутствии катализаторов значительно влияет на состав светлых фракций (табл. 1, 2). При воздействии на процесс переработки пирротинном выявлено 137 соединений, цеолитом — 78. В таблице 2 приведен групповой состав светлых фракций н.к. 200 °С.

Т а б л и ц а 2

Групповой состав светлых фракций н.к. 200 °С

Наименование	Групповой состав (%)		
	Без катализатора	Цеолит	Пирротин
Парафиновые	79,43	36,67	21,567
Ароматические	10,42	43,79	65,377
Нафтеновые	4,9	6	8,15
Непредельные	5,25	8,15	2,017
Циклодиеновые	–	2,75	0,716

Однако все каталитические методы переработки имеют ограничения по содержанию в исходном сырье металлов, снижающих эффективность данных процессов. Существует ряд причин, вызывающих необходимость удаления металлов из нефти. Такие металлы, как никель, железо и ванадий катализируют нежелательные реакции дегидрирования и коксообразования. Присутствие их в нефти наносит ущерб нефтеперерабатывающему оборудованию, снижает срок службы газотурбинных и котельных установок. Ванадий-органические соединения являются основными стабилизаторами нефтяных эмульсий, затрудняющими их разрушение. Высокий уровень отложений металлов снижает присущую каталитическую активность по двум механизмам: ограничение доступа к активным центрам и образование реакционноспособных промежуточных веществ, которые атакуют и разрушают каталитически активные центры. Разрушение кристаллической решетки цеолитов вызывает ванадий, образуя легкоплавкие соединения в виде ванадатов при регенерации катализатора. Общеизвестно, что никель и ванадий являются ценными металлами, к тому же ванадий относится к редкоземельным металлам и применяется в полупроводниковых материалах. Тяжелые же нефти Западного Казахстана, к которым относится месторождение Каражанбас, отличаются именно большим содержанием ряда металлов.

Содержание никеля и железа мы определяли на атомно-адсорбционном спектрометре АА 140/240 фирмы Varian. Определение микроэлементов в нефтях методом атомно-адсорбционной спектроскопии является наиболее современным и широко используемым методом и позволяет устанавливать содержание целого ряда металлов с точностью до грамма на тонну. Этим методом в исследуемых образцах после термической и каталитических переработок устанавливалось наличие таких металлов, как железо и никель, содержание которых приведено в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Содержание Fe и Ni в исследуемых образцах нефтяного шлама (в твердых остатках)

Исследуемый образец	Содержание микроэлементов, г/т	
	Fe	Ni
Исходный НШ	105	6
Переработанный НШ	730	71
Переработанный НШ с добавкой катализатора — цеолита	265	428

Также наличие микроэлементов в составе исследуемого нефтяного шлама определяли атомно-эмиссионным методом анализа, используя Спектрограф ДФС-8, и Спектропроектор Пс-18. Полученные данные представлены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

Содержание металлов в исследуемых образцах нефтяного шлама (в твердых остатках)

Исследуемый образец	Содержание микроэлементов, г/т			
	Cr	Mn	V	Ni
Исходный НШ	80	400	250	250
Переработанный НШ с добавкой катализатора — цеолита	400	600	500	800

Анализ показал, что в нефтяном шламе месторождения Каражанбас присутствует значительное содержание таких металлов, как никель, хром, марганец, ванадий и железо. Для определения микроэлементов в составе исследуемого нефтяного шлама авторами был произведен анализ с использованием каталитической добавки — цеолита. Ведется работа по анализу и интерпретации полученных результатов переработки нефтешлама с использованием каталитической добавки — пирротина.

Предварительные результаты проведенного анализа результатов переработки нефтешлама позволили авторам прийти к следующему выводу: каталитическая переработка с использованием цеолита в виде катализатора, по сравнению с термически обработанным остатком нефтяного шлама, увеличивает содержание никеля, ванадия в твердом остатке. Авторы предполагают, что цеолит выступает в качестве хорошего сорбента для металлов, и процесс основан на свойстве никеля к сорбции (осаждению) на сорбент. После исследования влияния пирротина на твердый остаток нефтяного шлама авторы пришли к выводу о том, что следует провести сравнительный анализ влияния каталитических добавок на содержание металлов в них.

Сегодня остро стоит проблема увеличения выхода светлых (легких) фракций из нефтей. Авторы данной статьи считают, что обозначенная в рамках статьи проблема может быть решена путем их углубленной переработки с широким применением каталитических добавок.

Таким образом, полученные данные позволяют нам предположить, что в целях извлечения таких ценных металлов, как Ni и V имеется возможность переработки нефтяного шлама месторождения Каражанбас с применением каталитических методов переработки нефти. Развитие данного направления в отрасли особенно актуально для Республики Казахстан на современном этапе.

Список литературы

- 1 Постановление Правительства Республики Казахстан № 1173 «Положение о Министерстве охраны окружающей среды Республики Казахстан» от 6 ноября 2002 г.
- 2 *Кративский Е.И.* Радиоэкологический мониторинг территорий и оборудования нефтегазового комплекса // Экологическая химия. — 2004. — № 13(4). — С. 236–247.
- 3 *Алимбаев К.Р.* Разработка процессов утилизации побочных продуктов нефтепереработки и отходов углеводородного сырья. — Алматы, 1999. — С. 97–120.
- 4 *Венх М.Л., Жалгасулы Н.Ж., Жантохов С.К.* Перспективы снижения загрязнения окружающей среды // Вестник КазНТУ. — 2007. — № 1. — С. 158–161.
- 5 *Жантохов С.К., Байсынов Ш.Д., Оразбекова Р.Ж.* Высокопроизводительная переработка земляных амбаров нефти // Новое в безопасности.
- 6 *Артемова Г.Т.* Экологическая оценка влияния нефтяных загрязнений на окружающую среду. — Алматы. — 2001.
- 7 *Елашева О.М., Лубсандоржиева Л.К., Смирнов И.Н., Федорова Е.В.* Вовлечение дренажных эмульсий и нефтешламов в товарную нефть // Химия и технология топлив и масел. — 2003. — № 3. — С. 54–56.

Ж.С.Ахметкерімова, А.Б.Татеева

«ҚАРАЖАНБАС» КЕН ОРНЫНЫҢ МҰНАЙ ШЛАМЫНЫҢ ҚАЙТА ӨНДЕУ ҚОРЫТЫНДЫСЫНЫҢ САЛЫСТЫРМАЛЫ САРАПТАМАСЫ

Мақалада Қаражанбас кен орнының мұнай шламын қайта өңдеу үрдісінің мәселесі қарастырылған. Жоғары технологиялық әдістер арқылы мұнай шламының құрамындағы металл мөлшері анықталған.

Zh.S.Akhmetkarimova, A.B.Tateeva

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE REFINING OF OIL SLUDGE DEPOSITS «KARAZHANBAS»

In this article considered the problem, which connecting with oil-sludge on field. The composition property of oil-sludge is research and introduce the results of research which showing the effective applying the methods on the process of utilization was descript.

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, К.З.Рахимжанов, Д.Е.Рахимжанова

Карагандинский государственный университет им Е.А.Букетова

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

С помощью потенциометрического метода определены константы устойчивости для комплексов d-металлов и калий диалкилдитиофосфата. По итогам кондуктометрического измерения рассчитан состав комплекса 1:1. Ссылаясь на температурные зависимости, рассчитаны важные термодинамические параметры. Изменение состава воды объяснено действием фонового электролита и его дегидратацией.

Ключевые слова: флотация, измерение электропроводности растворов, кондуктометрический анализ, расчет термодинамических параметров.

Флотация среди методов обогащения полезных ископаемых занимает в настоящее время ведущее место, что определяется ее высокой универсальностью (по отношению к рудам разных типов), высокими технологическими показателями и относительно высокой рентабельностью [1]. Причем развитие определенной теории как в области физической химии, так и металлургии и других направлений предусматривает установление определенных закономерностей изменения физико-химических свойств, а также кинетических и термодинамических параметров изучаемых систем.

Поэтому наиболее принципиальными являются разработки в области теории флотационных процессов, базирующиеся на явления гидрофобных взаимодействий. Необходимо отметить, что первыми на публикацию Г.Немеси и Х.Шераги (1962 г.) откликнулись исследователи флотационных процессов: к 1968 г. ими было получено, как минимум, два экспериментальных результата, подтверждающих теснейшую связь между гидрофобными взаимодействиями (ГФВ) и флотопроцессами [2–6].

В связи с этим исследования процессов взаимодействия ионов никеля (II) и меди (II) с дибутилдитиофосфатом калия, а также определение их термодинамических характеристик являются актуальными и представляют теоретический и практический интерес.

Экспериментальная часть

Измерения электропроводности растворов проводили на кондуктометре марки ОК-2. Все исследования и обработка полученных результатов проводились по известной методике [7]. Исходные концентрации диалкилдитиофосфата калия и натрия (L) и соли меди (II) и никеля (II) были равны $1 \cdot 10^{-4}$ М. В качестве фонового электролита использовали раствор NaNO_3 . Используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.», «ч.д.а.» и «ос.ч.».

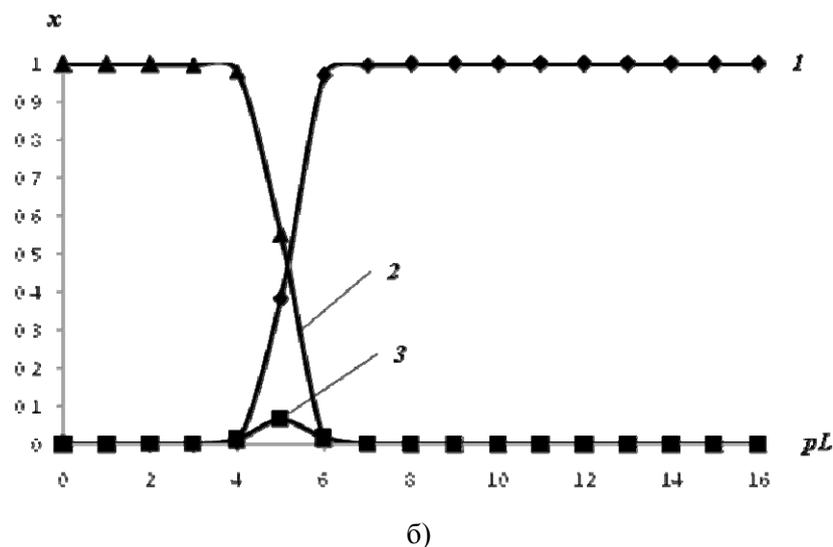
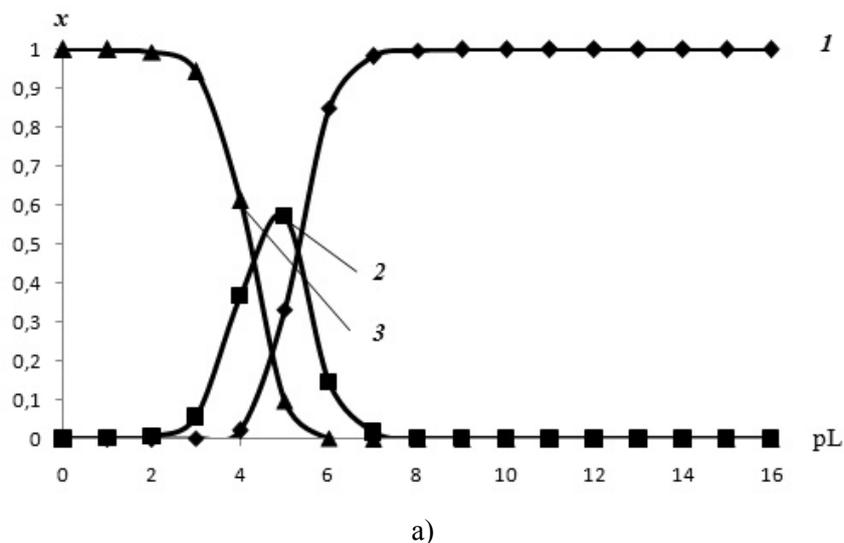
В последнее время большое число исследований направлено на электрохимическое изучение процессов, протекающих в гетерогенных системах с участием твердой фазы. Так, в работе [8] рассмотрено электрохимическое растворение сложного халькопиритного концентрата в среде серной кислоты. В связи с этим наиболее эффективным и точным методом изучения равновесий в окислительно-восстановительных и комплексообразующих средах является потенциометрический метод.

Обсуждение результатов

В данной работе кондуктометрическим методом определены состав и константа диссоциации дибутилдитиофосфорной кислоты $pK = 2,49$, на основании которой были построены кривые распределения комплексных форм для систем дибутилдитиофосфат калия — ионы Ni^{2+} , дибутилдитиофосфат — ионы Cu^{2+} , приведенные на рисунке 1 при 25°C и ионной силе 0,1. Показано, что состав комплексов переходных металлов с дибутилдитиофосфатом калия равен 1:1, полученные результаты находятся в соответствии с кривыми распределения (рис. 1).

Анализ кривых распределения для ионов меди показывает, что в области больших концентраций лиганда от 10^{-2} до 1,0 М преобладает ML_2 форма, в интервале концентраций дибутилдитиофосфата калия от 10^{-4} – 10^{-6} М доминирует комплекс состава ML , мольная доля которого составляет 0,61. В случае ионов никеля концентрация комплекса состава $\text{M:L} = 1:2$ максимальна при содержании дибутилдитиофосфата калия от 10^{-4} до 1,0 М, в то время как монолигандный комплекс преобладает в

том же интервале концентраций, как в случае ионов меди, мольная доля данного соединения составляет 0,066.

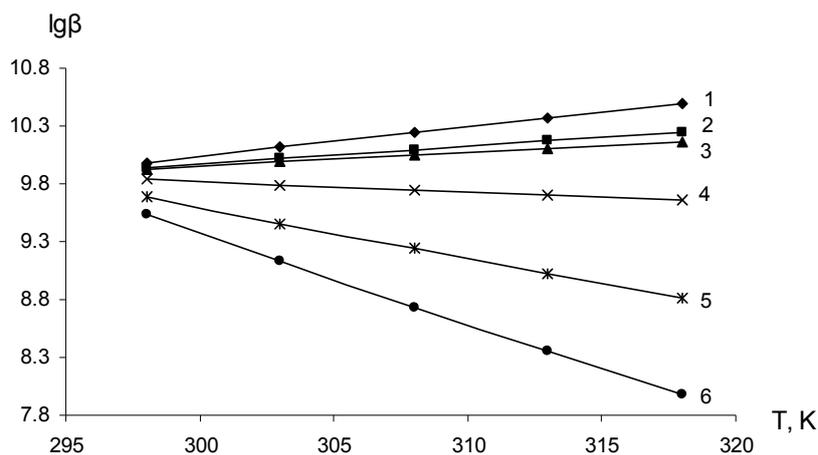


Ионная сила 0,1: 1 — xM , 2 — xML_2 , 3 — xML

Рисунок 1. Кривые распределения комплексных форм дибутилдитиофосфатов меди (а) и никеля (б)

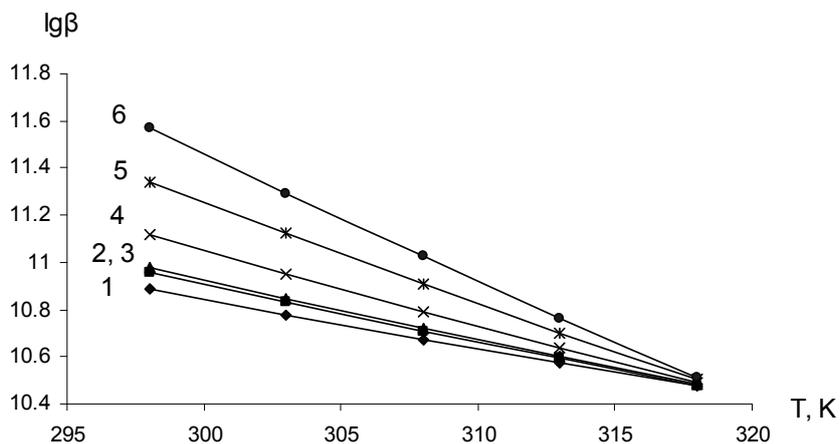
Далее были определены концентрации комплексных форм дибутилдитиофосфатов меди и никеля для концентрации лиганда 10^{-4} М. В первом случае содержание комплекса состава 1:1 равно $3,66 \cdot 10^{-5}$ М, комплекса состава 1:2 — $6,13 \cdot 10^{-5}$ М, во втором — содержание форм ML и ML_2 соответственно равно $1,18 \cdot 10^{-6}$ и $9,81 \cdot 10^{-5}$ М. Следовательно, для ионов меди при данной концентрации лиганда сосуществуют комплексы обоих составов, а для дибутилдитиофосфатов никеля — только ML_2 . Поэтому в расчетах констант равновесия для ионов меди необходимо учитывать присутствие комплексов состава 1:1. Это, видимо, связано с процессами восстановления ионов меди дибутилдитиофосфатом калия, что позволяет рассматривать дибутилдитиофосфаты в рамках теории, предложенной для ксантогенатов, с той лишь разницей, что для последних характерны более сильное взаимодействие с ионом металла и большая интенсивность окислительно-восстановительных процессов.

Следующим этапом работы было определение констант равновесия диалкилдитиофосфатных комплексов ионов меди и никеля при влиянии ионной силы (I) и температуры (298–318 К) (рис. 2, 3).



1 — 0I; 2 — 0,075I; 3 — 0,10I; 4 — 0,250I; 5 — 0,500I; 6 — 0,750I

Рисунок 2. Температурная зависимость констант стабильности комплексов ионов меди (II) с дибутилдитиофосфатом калия



1 — 0I; 2 — 0,075I; 3 — 0,10I; 4 — 0,250I; 5 — 0,500I; 6 — 0,750I

Рисунок 3. Температурная зависимость констант стабильности комплексов ионов никеля с дибутилдитиофосфатом калия при влиянии ионной силы

Показано, что при увеличении содержания фонового электролита в растворе наблюдается снижение стабильности в интервале температур 298–318 К, что говорит о замещении молекул лиганда анионами соли в первой гидратной оболочке иона металла комплексообразователя. Как видно из рисунка 2, возрастание температуры от 298 до 318 К приводит к увеличению устойчивости образующихся соединений (ионная сила 0–0,1), что позволяет сделать предположение об эндотермическом характере реакций. Возрастание устойчивости комплексов с повышением температуры вызвано разрушением гидратных оболочек как иона комплексообразователя, так и молекул лиганда. Однако в интервале ионной силы 0,25–0,75 имеет место обратный процесс, т.е. ионы фонового электролита участвуют в реакциях формирования комплексов.

Как видно из данных температурной зависимости констант устойчивости комплексов ионов меди и никеля с дибутилдитиофосфатом калия, повышение температуры в большинстве случаев приводит к снижению стабильности указанных соединений. Это связано, прежде всего, с изменением гидратного окружения иона металла комплексообразователя. Так, например, для иона меди (II) величина энтропии гидратации ($-\Delta_h S^0$) составляет 246,0 Дж/моль·К, а для иона никеля (II) она равна 277,2 Дж/моль·К [9], т.е. ион никеля менее гидратирован по сравнению с ионом меди, и поэтому в большей степени подвержен отрицательному влиянию температуры, чем ион Cu^{2+} .

С другой стороны, немаловажным фактором, оказывающим влияние на стабильность комплексов, является природа среды. В данном случае это влияние ионной силы раствора (рис. 3). Так, увеличение содержания фонового электролита до 0,75 моль/л при низких температурах (298–313 К) способствует увеличению констант устойчивости ксантогенатных комплексов никеля, тогда как при $T = 318$ К присутствие фонового электролита не оказывает существенного влияния на константы стабильности. В первом случае это связано с дегидратирующим действием ионов калия, которые координируют молекулы воды, увеличивая тем самым комплексообразующую способность ионов никеля, во втором (для ионов меди) — обусловлено протеканием конкурирующих реакций с участием нитрат-ионов [10].

Однако приведенные выше данные, касающиеся констант равновесия, недостаточно информативны. В связи с этим был проведен расчет основных термодинамических параметров изученных процессов (приведены в таблицах 1 и 2).

Т а б л и ц а 1

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

I	$-\Delta_r H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^{\circ}$, кДж/моль
0	-46,18	-46,16	-46,14	-46,12	-46,10
0,075	-27,43	-27,42	-27,41	-27,4	-27,39
0,1	-21,19	-21,18	-21,17	-21,16	-21,15
0,25	16,30	16,30	16,29	16,28	16,28
0,5	78,79	78,76	78,72	78,69	78,66
0,75	141,27	141,21	141,16	141,10	141,04
I	$-\Delta_r G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{303}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{308}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{313}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_r G_{318}^{\circ}$, кДж/моль
0	56,98	58,71	60,44	62,17	63,90
0,075	56,72	58,14	59,55	60,96	62,37
0,1	56,64	57,94	59,25	60,55	61,86
0,25	56,13	56,80	57,46	58,13	58,80
0,5	55,27	54,88	54,49	54,09	53,70
0,75	54,42	52,97	51,51	50,06	48,60
I	$-\Delta_r S_{298}^{\circ}$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{303}^{\circ}$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{308}^{\circ}$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{313}^{\circ}$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{318}^{\circ}$, Дж/моль·К
0	-346,17	-340,49	-335,16	-330,16	-325,46
0,075	-282,41	-277,79	-273,46	-269,39	-265,56
0,1	-261,16	-256,89	-252,89	-249,13	-245,60
0,25	-133,63	-131,49	-129,48	-127,59	-125,81
0,5	78,90	77,51	76,21	74,99	73,84
0,75	291,44	286,51	281,90	277,57	273,49

Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о преобладании энтропийного слагаемого в общую энергию стабилизации системы для низких ионных сил, тогда как для ионной силы 0,5 и 0,75 в большей степени проявляется энергетическая составляющая. Показано, что увеличение ионной силы приводит к уменьшению поглощения тепла, что способствует снижению устойчивости образующихся комплексных соединений. С другой стороны, при низких ионных силах высокая стабильность комплексов обусловлена присутствием как нитрат ионов, так и молекул воды. Дальнейшее повышение ионной силы приводит к снижению стабильности системы, вследствие разрушения водородных связей между ионами металла и молекулами воды.

Анализ данных по энтропии свидетельствует об изменении структуры комплекса. Так, в интервале ионной силы 0–0,25 комплексы имеют более рыхлую структуру, т.е. нитрат-ионы внедряются во внешнюю сферу комплекса и проявляют стабилизирующую функцию. Показано, что повышение температуры в случае низких ионных сил способствует незначительному уменьшению энтропии, что позволяет судить об удалении молекул растворителя, координационно связанных с ионом металла, что приводит к упрочнению связей металл–лиганд. В то же время для концентраций фонового элек-

тролита 0,5 и 0,75 М резкое снижение энтропии связано с протеканием процессов замещения нитрат ионами молекул лиганда и растворителя в ближней гидратной сфере.

Т а б л и ц а 2

Термодинамические параметры процессов образования комплексов ионов Ni^{2+} с дибутилдитиофосфатом калия

I	$-\Delta_r H_{298}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{303}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{308}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{313}^o$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{318}^o$, кДж/моль
0	37,37	37,36	37,34	37,33	37,31
0,075	43,22	43,2	43,18	43,16	43,15
0,1	45,16	45,15	45,13	45,11	45,09
0,25	56,85	56,83	56,81	56,78	56,76
0,5	76,33	76,3	76,27	76,24	76,21
0,75	95,81	95,77	95,73	95,69	95,66
I	$-\Delta_r S_{298}^o$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{303}^o$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{308}^o$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{313}^o$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S_{318}^o$, Дж/моль·К
0	-83,04	-83,09	-83,14	-83,19	-83,24
0,075	-64,74	-64,8	-64,85	-64,91	-64,96
0,1	-58,64	-58,7	-58,76	-58,82	-58,87
0,25	-22,03	-22,11	-22,18	-22,26	-22,33
0,5	38,98	38,88	38,77	38,68	38,58
0,75	99,99	99,86	99,73	99,61	99,49

Установлено, что для ионов никеля увеличение экзотермичности с ионной силой связано с упрочнением связи металл–лиганд за счет отщепления молекул воды, связанных с ионом металла. В то же время слабая зависимость энтальпии от температуры позволяет судить о формировании прочного лабильного комплекса, аналогичного таковому для меди. Более низкие величины энергетического вклада в общую стабильность системы для комплексов никеля с дибутилдитиофосфатом калия обусловлены прежде всего особенностями электронного строения иона металла комплексообразователя, а также относительно низкой комплексообразующей способностью ионов никеля.

Сравнивая изменение энергии Гиббса для процессов взаимодействия ионов меди и никеля с фосфорсодержащими собирателями (рис. 4), можно сделать вывод, что температура служит фактором, нивелирующим влияние плотности заряда на гидратное окружение, а следовательно, и на стабильность комплексов, именно при низкой ионной силе. Тогда как для высоких концентраций фонового электролита имеет место обратное, т.е. увеличение температуры дестабилизирует комплексы ионов меди сильнее, чем никеля.

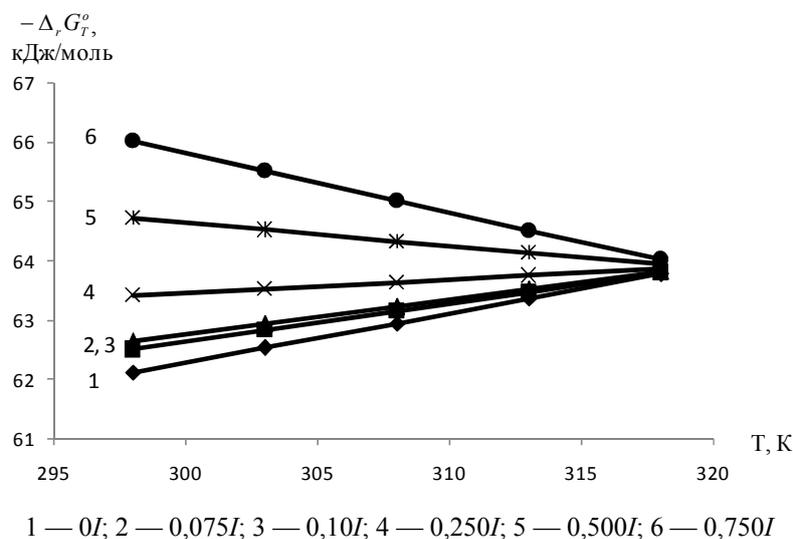


Рисунок 4. Изменение энергии Гиббса образования комплексов ионов никеля с дибутилдитиофосфатом калия в водных растворах

Другим немаловажным параметром, характеризующим устойчивость комплексов к действию внешней среды (растворитель, фоновый электролит, температура), является изменение энтропии. Так, для ионов никеля в реакциях с дибутилдитиофосфатом калия при низких ионных силах положительные значения энтропии свидетельствуют о стабилизации комплексов молекулами воды в меньшей степени, чем для ионов меди [10]. Поэтому образование связи собирателя с ионами никеля протекает с меньшими энергетическими затратами, чем для ионов меди. Учитывая все изложенное выше, можно предположить, что именно прочность связи металл–лиганд (флотореагент) определяет вероятность флотирования минералов, а следовательно, и эффективность флотации.

Таким образом, в результате проведенных исследований были определены константы устойчивости комплексов ионов переходных металлов с дибутилдитиофосфатом калия. Выявлено, что присутствие сильного электролита оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования и на поведение комплексов в растворе. Анализ термодинамических параметров показал, что дибутилдитиофосфат калия является селективным собирателем к ионам никеля. Также на основании температурной зависимости констант стабильности комплексных солей переходных металлов рассчитаны изменения термодинамических параметров, причем основной вклад в энергию Гиббса вносит энтропийная составляющая.

Список литературы

- 1 Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. II том. Моногр.: В 10 т. / Под ред. А.А.Жарменова. — Астана, 2003. — 240 с.
- 2 Горгер Ю.А., Классен В.И., Рыскина Н.И. Новые методы повышения эффективности обогащения полезных ископаемых — М.: Гостортехиздат, 1968. — 188 с.
- 3 Глембоцкий В.А., Еремин Ю.П. Влияние ультразвука на поверхностные свойства пузырьков при элементарном акте флотации // ДАН СССР. — 1968. — Т. 183. — № 4. — С. 888.
- 4 А.с. СССР. № 202807. Способ флотационного обогащения полезных ископаемых / Еремин Ю.П., Глембоцкий В.А., Духанин В.И. Оpubл. 1967.
- 5 Еремин Ю.П., Духанин В.И. О флотационных свойствах свежеталой воды // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1967. — № 1. — С. 6.
- 6 Еремин Ю.П. Зависимость селективного разделения берилла и кварца от наличия талой воды в пульпе // Бюлл. «Цветная металлургия». Цветметинформация. — М., 1968. — № 23. — С. 23.
- 7 Амерханова Ш.К. Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика: Моногр. — Караганда: Профобразование, 2002. — 141 с.
- 8 Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. — М.: Высш. шк., 1982. — 320 с.
- 9 Бакеев М.И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. — Алма-Ата: Наука, 1978. — 244 с.

Ш.К.Амерханова, Р.М.Шляпов, К.З.Рахимжанов, Д.Е.Рахимжанова

АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАР ИОНЫНА ҚАТЫСТЫ ФЛОТОРЕАГЕНТТЕРДІҢ РЕАКЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТТІЛІГІНІҢ БАҒАСЫ

Потенциометрлік әдіс көмегімен d-металдар мен калий диалкилдидитиофосфат комплекстерінің тұрақтылық константалары анықталды. Кондуктометрлік өлшеу нәтижелерге негізделіп, комплекс құрамы 1:1 екені есептелді. Температуралық тәуелдікке сүйене отырып, маңызды термодинамикалық параметрлер есептелді. Су құрылысының өзгеру негізінен фондық электролиттің әсері мен оның дегидраттық қабілеті түсіндіріледі.

Sh.K.Amerkhanova, R.M.Shlyapov, K.Z.Rakhimzhanov, D.E.Rakhimzhanova

RATING REACTIVITY OF FLOTOREAGENTS TO IONS OF TRANSITION METALS

Potentiometer method determines constants of stability of complexes of d-metals with potassium dibuthildithiophosphate. According to results conductivity meter measurements it is revealed, that complexes have structure equal 1:1. On the basis of temperature dependence the important thermodynamic parameters are designed. It is shown, that influence of background electrolyte is expressed in change of structure of water, and also in dehydration to ability.

M.I.Baikenov¹, G.G.Baikenova¹, A.B.Tateeva¹, A.K.Moldabaev³, R.Nuerzai²,
G.K.Kudaibergen¹, D.R.Zhienbaeva¹, A.Tusiphan¹

¹Karaganda State University named after E.A.Buketov;

²Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

³Kazakhstan State University named after Al-Farabi, Almaty

STUDY OF NATURAL FRUIT SHELL OF CARBONAZATION AND ITS APPLICATION IN THE TRACE METALS ABSORPTIONS (II)

Hydro-liquefaction technology of Wucaiwan coal was studied basically. It was investigated the influence of initial H₂ pressure, reaction time and ratio of solvent to coal(S/C) on effects of Hydro-liquefaction by orthogonal design with three factors and two levels. Through analysis of visual and variance for experimental results the optimal hydro-liquefaction conditions are obtained. Results show that the maximum oil yield reaches up to 56.16%, the maximum conversion 76.14% at conditions of reaction temperature 400 °C, initial H₂ pressure 6.0MPa, reaction time 45min, and S/C=2. So Wucaiwan coal from Xinjiang, China is fit for hydro- liquefaction.

Key words: Heishan coal liquefaction, residue oil, oil yield.

Because of the natural fruit of many chemical constituents of the material for the carbon, and carbon molecular sieve is a well-developed pore structure, immense surface area and good adsorption properties of carbon material. In the chemical, fine chemical products, petrochemical and metals industries need to purify high-quality, special activated carbon to complete their product filtration, adsorption, separation [1–2] processes or detreated literature at home and abroad have been reported Especially in the orientation Absorption of trace metals, precious metals tailings trace enrichment, litter Living Absorption of trace heavy metals and other special fields, with the rapid economic development, China's natural fruit putamen unique orientation Absorption of activated carbon (carbon molecular sieve) the demand for more and more large, high-quality, special activated carbon development and market prospects are very broad.

Author study and explore the carbonization temperature at the same time natural fruit putamen (walnut shells and grape nuclear) Absorption of different metals and concentration, trying to find out the scope of the trace (less than 0.5mg / L) effectively Absorption and accumulation of valuables metal adsorbent.

1. Experimental part

1.1 Adsorbent Preparation and performance testing. The use of 300–600 °C carbonation putamen natural fruit smash charcoal to less than 300~500 μm, add binder be mixed after the extrusion molding, drying, electric converter tube placed in nitrogen under the protection of the use of natural gas carbonization, heating conditions heating rate 15 °C/min, end temperature 600 °C, constant temperature time 30 min, at nitrogen cooling has been under the protection of the natural fruits of carbonation putamen (carbon molecular sieve). Using Micromeritics ASAP 2000 automatic adsorption samples for determination of nitrogen adsorption isotherms (73 K), by BET method to calculate the sample volume and specific surface area.

1.2 Preparation of metal ion solution. Cu(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) and Pb(II) solution preparation: the exact sequence that take a variety of metal ions on nitrate (A.P), in the beaker 100 ml add 10 ml of aqueous solution containing nitric acid, the question is completely dissolved, the volume deionized water, a metal ion concentration of 20 mg/L solution ready. Au solution preparation: an accurate check, Hydrochloro-auric acid (HAuO₄·4H₂O/S.P), in 0,2 N HCl beaker add 10 ml, to be completely dissolved, deionized water volume, the concentration of Au was 0,1–1,0 mg/L ready solution. With SHIMASTU-667 atomic absorption spectrometer samples were absorption determination of the content in a variety of metal ions.

2. Results and Discussion

2.1 Carbonization temperature putamen at the same time the natural fruit of the physical parameters. Table 1 shows the temperature at the same time natural carbonation of the fruits of the physical parameters of the nuclear shell, grape and walnut shell nuclear surface area, pore volume and water absorption varied widely, illustrated at carbonation process, the molecular sieve carbon yield due to ash General to decide how much [3]. Grape nuclear carbon molecular sieve pore and developed low-ash of the 600 °C natural fruit putamen carbon molecular sieve with the largest surface area and the best performance of air separation, the carbonization temperature of 600 °C for the production of natural fruit putamen optimum temperature carbon molecular sieve. Therefore approved as a natural fruit shell Preparation of activated carbon or carbon

molecular sieve precursor, wood vinegar, wood tar can be further processed and prepared a variety of chemical products, high gas, calorific value, suitable as a civilian gas [4].

Table 1

Different natural of the nuclear shell fruit carbonation temperature the physical parameters

T _{carb.} , °C	Adsorbent	Density, g/ml	Hole capacity, %	Hygroscopicity, %	Surface area, cm ² /g
600	Nuclear grapes	1,64	72,35	92,66	780
	Walnuts nuclear	1,09	45,36	63,75	650
300	Nuclear grapes	1,23	55,18	69,48	600
	Walnuts nuclear	0,87	36,39	47,62	475
25	Nuclear grapes	0,82	38,02	46,30	420
	Walnuts nuclear	0,65	27,42	31,50	300

2.2 Carbonization natural fruit putamen volume of adsorbent on adsorption of metal enrichment.

Through carbonization temperature 600 °C natural fruit putamen carbon molecular sieve adsorption of different metal ions adsorption capacity of observation, the adsorption capacity is at 50 % or more. Table 2 lists the carbonization temperature at 600 °C when the natural fruit putamen volume of adsorbent for metal adsorption. Grape nuclear molecular sieve carbon for heavy metals (Pb) adsorption capacity greater than 55 %, and on other metals Absorption weak. Carbon molecular sieves from walnut shells of heavy metals (Pb) Absorption weak, and on other metal adsorption capacity greater than 50 % of the Ni metal adsorption close to 90 %.

Table 2

Carbonation temperature 600 °C the natural fruit of the metal shell of the adsorbent adsorption

Adsorbent	Time, min	Measured values of metal ions, mg/l				
		Pb	Co	Ni	Cd	Cu
Walnuts nuclear	–	11,6	6,0	7,1	7,5	9,3
	5	3,6	2,0	6,4	4,7	0,9
	15	2,7	3,5	5,4	4,8	2,0
	30	2,5	3,1	5,0	2,6	5,9
	45	3,8	1,0	5,3	3,2	5,1
Nuclear grapes	–	11,0	5,3	7,6	0,4	9,8
	5	7,6	1,7	2,8	0,15	3,3
	15	7,3	2,6	4,2	0,2	3,3
	30	7,4	2,8	4,5	0,2	3,4
	45	7,2	3,1	4,7	0,3	3,7

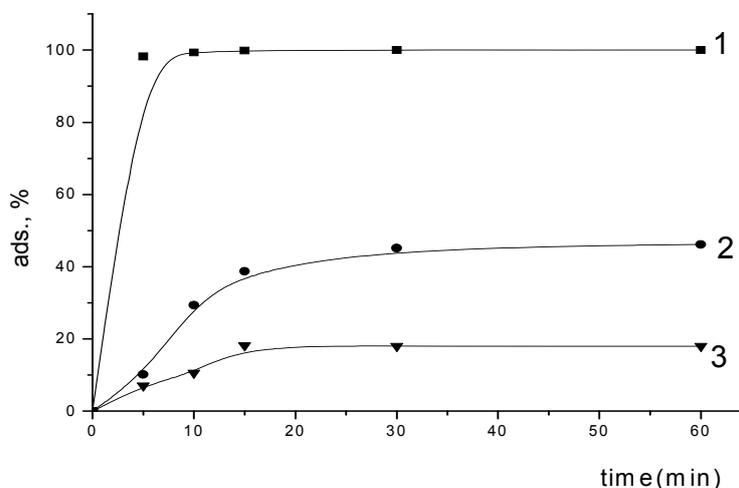


Figure 1. Carbonation temperature 600 natural zeolite carbon absorption of the metal Au changes with time

Authors studied the carbonization temperature of 600 °C at the time of grape nuclear carbon molecular sieve adsorbent for heavy metal adsorption capacity greater than 55 %, and on, especially for trace other metals absorption weak notable feature [5], precious metals (Au) were absorption enrichment research (Au volume at 0,24 mg/L range), can be seen from figure 1, grape nuclear molecular sieve carbon, molecular sieve carbon nuclear walnut and wood, compared to when zeolite, carbon molecular sieve carbon nuclear grapes on the trace of the Au has unique orientation and selective enrichment of a very high adsorption, and other adsorbents are not similar orientation is very high enrichment and selective adsorption.

By summing up the experimental results can be drawn the following conclusions:

1. Carbonation natural fruit putamen carbon molecular sieve is a well-developed pore structure, immense surface area and good adsorption properties of carbon materials.

2. There is a unique orientation is very high enrichment and selective adsorption performance of trace precious metals may have do not know the structure of existence, pending further experimental study.

3. Carbonization temperature of 600 °C at the time of grape nuclear carbon molecular sieve adsorbent of trace precious metals Au has a unique orientation and selective enrichment of a very high adsorption.

References

- 1 Ereshep N., et al. II International Seminar: Abstracts. The influence of oil production and main oil pipe-lines on the environment. — Almaty, 1998. — P. 56–58.
- 2 Erezhep N., et al. Ni-Carbon Mineral Sorbent Catalyst of Sulfur Dioxide Sorption // J. Eurasian Chem. Tech. — 2001. — Vol. 24(2). — P. 119.
- 3 № 43194 Patente of Kazakhstan.
- 4 Long R.Q., Yang R.T. Carbon nanotubes as superior sorben for dioxin removal // J. Am. Chem. Soc. — 2001. — Vol. 123. — P. 2058.
- 5 Li Y.H., Wang S.G., Wei Q. Lead adsorption on carbon nano tubes // Chem. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 357. — P. 263.

М.И.Байкенов, Г.Ф.Байкенова, А.Б.Татеева, А.К.Молдабаев,
Р.Нуерзай, Г.К.Құдайберген, Д.Р.Жиенбаева, А.Түсіпхан

ТАБИҒИ ЖЕМІСТЕРДІҢ ҚАБЫҚШАЛАРЫНЫҢ ҚҰНДЫ МЕТАЛДАРДЫҢ АДСОРБЦИЯСЫНДА ҚОЛДАНУ ЖӘНЕ КАРБОНИЗАЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Әр түрлі металл иондарының байыту мен таңдамалы абсорбциясын қарастыратын эксперименталды фактілер көрсеткендей, 600 °C температурада цеолит карбон адсорбентте асыл металл Au табылды, бұл жоғары абсорбция кезіндегі селективті байыту болып табылады.

М.И.Байкенов, Г.Г.Байкенова, А.Б.Татеева, А.К.Молдабаев,
Р.Нуерзай, Г.К.Кудайберген, Д.Р.Жиенбаева, А.Тусипхан

ИЗУЧЕНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ ФРУКТОВЫХ КОСТОЧЕК И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Экспериментальные факты, рассматривающие обогащение и селективную абсорбцию различных металлических ионов, показывают, что при температуре 600 °C в карбонизации винограда на адсорбенте цеолит-карбон находят драгоценный металл Au, что дает уникальный ориентир и селективное обогащение (при очень высокой абсорбции).

M.I.Baikenov¹, Zhou Jian-lin², Ma Feng-yun², Zhou Qi-xiong², Guo Jing²,
G.G.Baiknova¹, A.K.Moldabaev³, G.K.Kudaibergen¹, D.R.Zhienbaeva¹, A.Tusiphan¹

¹Karaganda State University named after E.A.Buketov, Kazakhstan;

²Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

³Kazakhstan State University named after Al-Farabi, Almaty

CO-LIQUEFACTION OF HEISHAN COAL AND RESIDUE OIL WITH BOILING TEMPERATURE >520 °C

Liquefaction of Heishan coal was performed in an autoclave of 1.0L capacity, at solvent/coal ratio = 2 with tetralin and residue oil under the reaction hydrogen pressure of 6 MPa by using Fe₂O₃&S catalyst. The maximum oil yield (68%) was obtained at the donor solvent/coal ratio of 2, while Solvent-free liquefaction gave the minimum oil yield (19%). In order to study the effects of varies S/C, P(H₂) and θ(Time) to the liquefaction of Heishan coal, The results suggest that the S/C and P(H₂) are the prominent factors, the Heishan coal liquefaction temperature maybe above 400 °C.

Key words: nuclear grapes, walnuts nuclear, carbonizations, metal ions, trace ions, carbon zeolites, absorbent.

1. Introduction

Energy sources are the need of modern civilization. Petroleum and petroleum based oils are the key sources used for power generation in the premium market i.e. as traffic fuels. Other alternative fuels are being researched recently to reduce the reliance on petroleum based oils. However, they will be in the center of the energy scene in the future. Keeping in view the heralding oil crises, there is a need to focus on carbonaceous candidate materials for conversion in to highly demanding liquid fuels. Coal is the most plentiful and versatile fuel available on earth which becomes very important both sources of energy and organic feedstock in the 21st century. There are several ways to get chemicals and synthetic fuels through coal conversing [1–5]. Coal directly liquefaction is one of the ways of coal conversion getting useful products.

2. Experimental

2.1 Materials. Basis on an iron-catalyst, Fe₂O₃ mixing with S were used in this work. The chemicals used in Experiment such as Fe₂O₃, S, *n*-hexane, toluene, THN and THF was purchased from market, and they were needn't to preparation.

Coal sample was supplied by Heishan coal mine of Shenhua Group. Residue oil was supplied from petroleum of DuShanZi in Xinjiang, China. Autoclave was made in DaLian, China. Analysis results of the samples of coal and residue oil are summarized in Table 1 and 2, respectively. Tetralin (THN) was used as liquefaction solvents.

Table 1

The proximate and ultimate analysis of coal sample, w_t %, daf

Coal sample	Proximate analysis				Ultimate analysis					H/C
	M	A _d	V _{daf}	FC ^a	C	H	O ^a	N	S	
Heishan	4,78	3,28	34,18	57,76	70,48	3,50	16,75	1,00	0,21	0,60

^a: By difference.

Table 2

Properties of the residue oil after >520 °C

Wax content w _t %	Soft point °C	ductibilit 15 °C, cm	Needle degree 1/10 mm, 25 °C	Saturate w _t %	Aromatic w _t %	Gel& asphaltene, w _t %
1,87	43,5	>150	109	30,62	29,52	39,86

2.2 Liquefaction procedure. Coal liquefaction was performed in an autoclave of capacity of 1 L with electromagnetic-driven at 400 °C. The amount of sample was 30 g, solvent 60 g, and catalyst 3 wt% daf of amount of the sample (S/Fe = 2). They were charged to the autoclave together. The liquefactions were per-

formed under 6 MPa of hydrogen pressure at reaction temperature for 60 min. The heating rate was 7~8 °C/min. The stirring speed was 300 rpm. After reaction, the reactor was cooled. The product of coal liquefaction was extracted with THF, and then separated with THF by evaporation. It was extracted with *n*-hexane, toluene and THF in sequence. The substances of *n*-hexane-soluble (HS), hexane-insoluble but toluene-soluble (HI-ACS), toluene-insoluble but THF-soluble (ACI-THFS), and THF-insoluble (THFI) were defined as oil (O), asphaltene (A), preasphaltene (PA), and residue (R), respectively. The gas yield was calculated by weight difference between initial coal and recovered product.

The oil yield was calculated by subtracting the solvent weight from the total weight of HS [6].

3. Results and discussion

3.1 Only Heishan coal liquefaction. Conditions and results of the sample hydrogenation liquefaction show in Tables 3. As shown in tables 3 the oil yield ranges 30~45 %, these data indicate that the sample decomposes lightly at 400 °C. Besides, as a catalyst Fe₂O₃ mixing with sulfur is of low activity at 400 °C, is insufficient to hydrogenate the decomposed fragments from coal and to eliminate the condensation reactions. This suggests that the sample liquefaction at temperature should excess 400 °C. Figure 1 and 2 analysis visually influence of these three factors on oil yield and liquefaction yield. If oil yield is a target, ratio of s/c is a key factor, whereas the other two factors are general factors. If liquefaction yield is a target, initial hydrogen pressure is a key factor, whereas the other two factors are general factors.

Table 3

Orthogonal designing plan of experimental conditions of the sample

№	Hydrogen Pressure P(H ₂), MPa	Time, mins	S/C w: w	Oil yield, w _t %	Liquefaction yield, w _t %
1	5,0	45	1:1	36,93	53,79
2	5,0	45	2:1	37,73	57,31
3	5,0	60	1:1	31,23	51,18
4	5,0	60	2:1	44,37	53,67
5	6,0	45	2:1	43,55	66,72
6	6,0	45	1:1	29,41	57,42
7	6,0	60	2:1	44,32	63,57
8	6,0	60	1:1	37,25	65,10

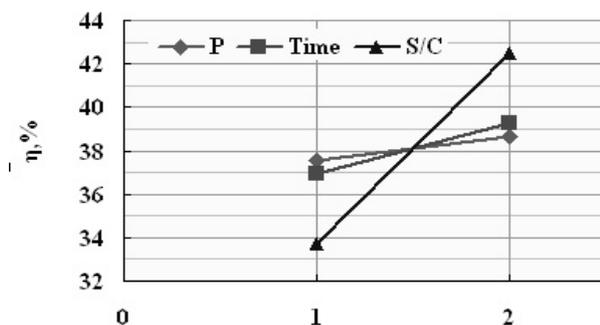


Figure 1. Analysis Visually the relationship between three factors and oil yield

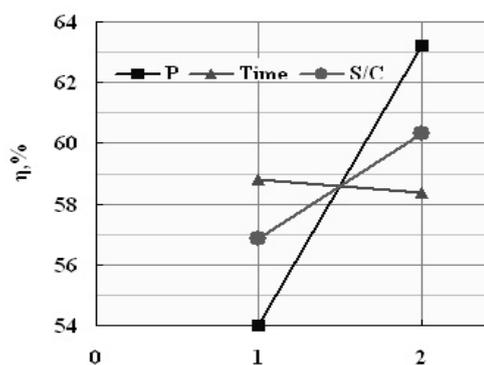
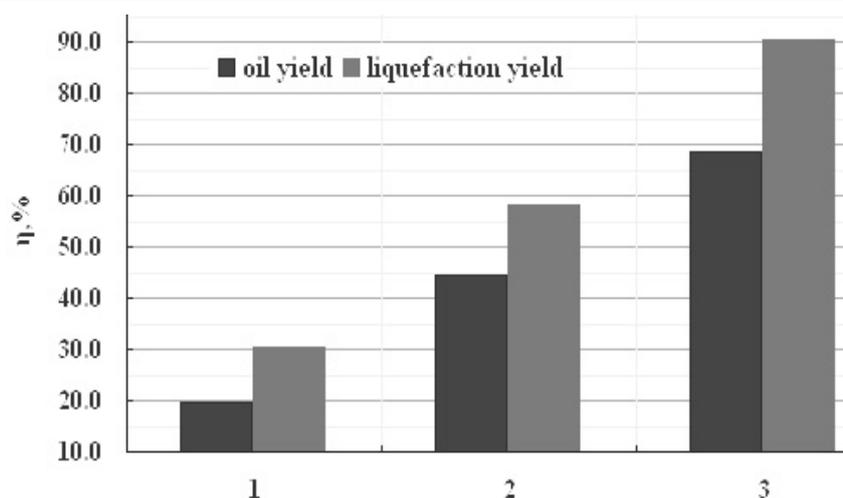


Figure 2. Visual analysis of relation three factors with liquefaction yield

3.2 Co-Liquefaction Of Heishan Coal and Residue Oil. Figure 3 shows to compare with yields of oil and liquefaction under different solvent conditions, that is, no solvent, tetralin, and residue oil as a solvent, respectively, at $T = 673\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 6\text{ MPa}$, $\theta = 60\text{ min}$, and $\text{S/C} = 2:1$. As shown in figure 3 without solvent the conversion is 30.2 % and the oil yield 19.6 %, with the help of tetralin as a solvent the conversion 58,1 % and the oil yield 44,32 %, and instead of residue oil as a solvent the conversion 90,2 % and the oil yield 68.7 %. Obviously the last one is much better than first other two. It suggests that there is an significant and positive effect synergic between the coal and residue oil in the liquefaction reaction. For this point we will do further research.



1 — no solvent; 2 — tetralin; 3 — residue oil; $T = 673$ K; $P(\text{H}_2) = 6$ MPa; $\theta = 60$ min; S/C = 2:1

Figure 3. Comparison yields of oil & liquefaction under at conditions

4. Conclusion

1. S/C and $P(\text{H}_2)$ are two keys factors in the coal liquefaction, and at temperature that coal decomposes maybe is above 400 °C.

2. There is an significant and positive effect synergic between the coal and residue oil in the liquefaction reaction.

References

- 1 Yoshida R., Ishiguro H., Nagaishi H., et al. Colombian coal liquefaction and its coprocessing with Venezuelan crude oil // Energy Convers Manage. — 1999. — Vol. 40(13). — P. 1357–64.
- 2 Morimoto M., Nakagawa H., Miura K. Hydrothermal extraction and hydrothermal gasification process for brown coal conversion // Fuel. — 2008. — Vol. 87(4–5). — P. 546–51.
- 3 Methakhup S., Ngamprasertsith S., Prasassarakich P. Improvement of oil yield and its distribution from coal extraction using sulfide catalysts // Fuel. — 2007. — Vol. 86(15). — P. 2485–90.
- 4 Ahmad I., Khan M.A., Shakirullah M., et al. Study on influence of catalysts on product distribution during liquefaction of Pakistani coal // Energy Convers Manage. — 2007. — Vol. 48(9). — P. 2502–7.
- 5 Li C.Z. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal // Fuel. — 2007. — Vol. 86(12–13). — P. 1664–83.
- 6 Unggul Priyanto et al. Optimized Solvent Amount in the Liquefaction of Adaro Coal with Binary Sulfide Catalyst Supported on Carbon Nanoparticles // Energy & Fuels. — 2000. — Vol. 14. — № 4. — P. 801–805.

М.И.Байкенов, Жоу Джиан-Лин, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хуонг, Гуо Джинг,
Г.Ф.Байкенова, А.К.Молдабаев, Г.К.Құдайберген, Д.Р.Жиенбаева, А.Түсіпхан

ХЕЙШАН КӨМІРІНІҢ 520 °С ТЕМПЕРАТУРАДАН ЖОҒАРЫДА СҰЙЫЛТУУ

Хейшан көмірдің сұйылтуы 1 л сыйымдылықты автоклавта, Е/К = 2, қысым 6,0 МПа, катализатор ретінде Fe_2O_3 & S қолданылып жүргізілді. Еріткіш/көмір тең екі кезінде жанар майдың шығуы (68 %) максималды, еріткіш сұйылту кезінде жанар май шығуы (19 %) минималды болады. Нәтижелер көрсеткендей, еріткіш/көмір қатынасы және қысым маңызды көрсеткіштер болып табылады. Хейшан көмірінің сұйылту температурасы 400 °C-дан жоғары болуы мүмкін.

М.И.Байкенов, Жоу Джиан-Лин, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хуонг, Гуо Джинг,
Г.Ф.Байкенова, А.К.Молдабаев, Г.К.Құдайбергел, Д.Р.Жиенбаева, А.Түсіпхан

**СОВМЕСТНОЕ ОЖИЖЕНИЕ ХЕЙШАНСКОГО УГЛЯ И НЕФТЯНОГО ОСТАТКА
С ТЕМПЕРАТУРОЙ КИПЕНИЯ СВЫШЕ 520 °С**

Ожижение Хейшанского угля было выполнено в автоклаве вместимостью 1 л при отношении $P/U = 2$, давлении 6,0 МПа, и использовании катализатора $Fe_2O_3 \& S$. Максимальный топливный выход (68 %) был получен при соотношении $P/U = 2$. Как показывают результаты, отношение P/U и давление являются важными факторами. Температура ожигения Хейшанского угля может быть выше 400 °С.

A.B.Tateeva¹, M.I.Baikenov¹, A.A.Muratbekova¹, Guo Jing², Ma Feng-yun², Zhou Qi-xiong²,
Zhou Jian-lin², A.K.Moldabaev³, G.K.Kudaibergen¹, A.B.Agabekova¹, D.R.Zhienbaeva¹

¹Karaganda State University named after E.A.Buketov, Kazakhstan;

²Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

³Kazakhstan State University named after Al-Farabi, Almaty

STUDY OF HYDRO-LIQUEFACTION TECHNOLOGY OF WUCAIWAN COAL FROM XINJIANG, CHINA

Hydro-liquefaction technology of Wucaiwan coal was studied basically. It was investigated the influence of initial H₂ pressure, reaction time and ratio of solvent to coal(S/C) on effects of Hydro-liquefaction by orthogonal design with three factors and two levels. Through analysis of visual and variance for experimental results the optimal hydro-liquefaction conditions are obtained. Results show that the maximum oil yield reaches up to 56.16 %, the maximum conversion 76.14 % at conditions of reaction temperature 400 °C, initial H₂ pressure 6.0 MPa, reaction time 45 min, and S/C=2. So Wucaiwan coal from Xinjiang, China is fit for hydro- liquefaction.

Key words: Wucaiwan coal, hydro-liquefaction, orthogonal experiment, variance analysis.

Introduction

Reserves of coal in Xinjiang, China, are abundant. It has been said that forecast reserves is about 2,19 billion ton, [1] among about 90 % coal belongs to low metamorphose one being easy to liquefy. This article is to investigate the optimum conditions to hydro-liquefaction for Wucaiwan coal.

1 Experimental

1.1 Coal and solvent. The coal sample came from Wucaiwan in Zhungeer basin, Xinjiang, China. The sample was grinded to the size of less than 200 mesh, dried at 105 °C under vacuum for 4 hours and stored in a brown glass bottle. The analysis results of proximate and ultimate of the sample are shown in Table 1. The data were provided by coal science institute of Xinjiang. Extraction solvents have *n*-hexane, toluene and tetrahydrofuran (THF). Accommodate hydrogen solvent is 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (THNP). All solvents were chemical purely.

Table 1

Analysis of proximate and ultimate of the sample

Proximate analysis /%			Ultimate analysis daf/%					H/C
M _{ad}	A _d	V _{daf}	C	H	O*	N	S	
5,00	2,64	37,62	71,25	4,23	22,89	1,07	0,56	0,71

*By difference.

1.2 Hydro-liquefaction conditions. There are three factors such as initial H₂ pressure, reaction time and ratio of S/C. Orthogonal table of L₈ (2⁷) with three factors and two levels was chosen. Detailed conditions are shown in table 2.

Table 2

Orthogonal experimental conditions of the sample

A(P) / MPa	B(T) /min	C(S/C)
5,0; 6,0	45, 60	1:1, 2:1

Experimental process is shown in figure 1. Experiment was carried out in a reactor of CJF-1.0L batch autoclave with magnetic stirring. Catalyst consists of 1,2 g of Fe₂O₃ and 0,3 g of sublimation sulfur. In each running, 30 g of the sample, THNP and the catalyst were mixed, and then put into the reactor. Reaction temperature was 400 °C. Hydro-liquefaction products were separated by Soxhlet extractions with *n*-hexane, toluene and THF in turn. The fractions of *n*-hexane soluble, *n*-hexane insoluble but toluene soluble, toluene insoluble but THF soluble and THF insoluble were defined as oil(this oil contains THNP put as a solvent before), asphaltene (AS), preasphaltene(PS) and residue, respectively. Calculating yields were similar to article [2]

1.3 Process of hydro-liquefaction and separating products

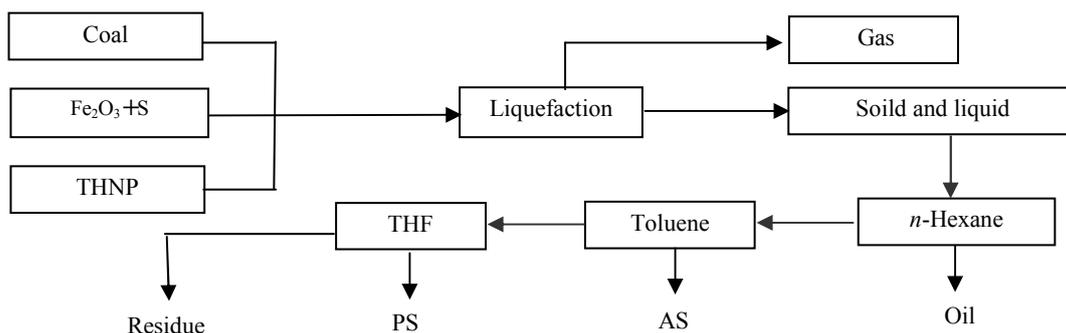


Figure 1. The diagram of experimental process

2 Results and discussion

2.1 Experimental results. Table 3 shows the yields of hydro-liquefaction reactions. Article [3] has been reported that if oil yield reaches up to 30,3 %, the sample can be suitable to hydro-liquefaction. As shown in table 3 not only all of yields are more than this value, but also the max reaches up to 56 %, so this coal adapts to as hydro-liquefaction material.

Table 3

Hydro-liquefaction yields of coal sample/%

N _o	Oil	AS	PS	Conversion
1	31,69	21,55	2,67	61,89
2	55,34	4,44	3,96	71,72
3	37,14	18,30	6,14	62,75
4	55,30	9,46	1,34	71,50
5	44,93	16,60	4,91	69,21
6	54,39	8,16	8,08	75,21
7	53,02	11,15	7,87	71,89
8	56,16	11,73	2,56	76,14

2.2 Orthogonal and variance analysis of oil yields. Figure 2 shows that oil yields increase with three factors rising. The influence of S/C on difference between two oil yields was the maxima, whereas reaction time was the minimum, namely, the conditions of P = 6,0 MPa, θ = 60 min and S/C = 2:1 is optimized.

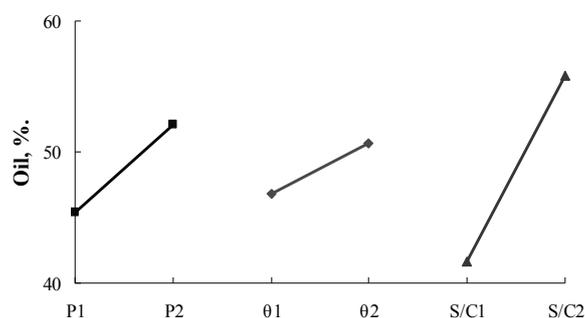


Figure 2. The effect of three factors on oil yields

Table 4 shows results of variance analysis. It is known $F_{0,01}(1,4) = 21,2$, $F_{0,05}(1,4) = 7,71$ and $F_{0,1}(1,4) = 4,54$. Consequently, $F_{0,05} < F_C < F_{0,01}$, $F_A < F_{0,1}$ and $F_B < F_{0,1}$. Namely, the effect of S/C is highly significance, initial H₂ pressure and reaction time may be neglected. In fact, initial H₂ pressure and reaction time have effect on hydro-liquefaction. Experiment results may be owing to initial H₂ pressure in the range of insensitive low-pressure. As a result if oil yield is as an investigated target, feasible hydro-

liquefaction condition is temperature = 400 °C, initial H₂ pressure = 6,0 MPa, reaction time = 60 min, and S/C = 2.

Table 4

Variance analysis results of oil yields

Factor	Sum of warp square	<i>f</i>	Warp sum of average	F _{ratio}	Significance
A	91,33	1	91,33	2,58	
B	29,15	1	29,15	0,82	
C	397,76	1	397,76	11,22	○
Error(e)	141,76	4	35,44		

Note. $F_{0,01}(1,4) = 21,2$, $F_{0,05}(1,4) = 7,71$, $F_{0,1}(1,4) = 4,54$. ○ — Highly significance.

2.3 Orthogonal and variance analysis of conversions. As shown in figure 3, the effect of three factors on conversion is $C_2 > A_2 > B_2$, that is, same with 2,2.

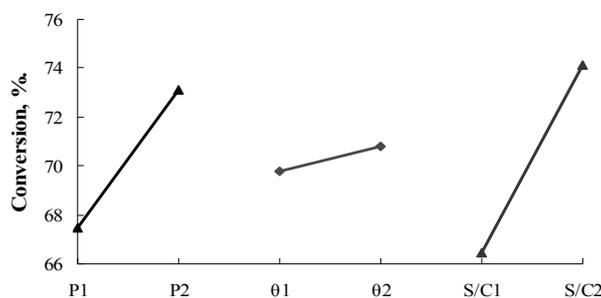


Figure 3 The effect of three factors on conversion

Table 5 shows results of variance analysis. The effect of S/C, initial H₂ pressure, and reaction time on yield of conversion is highly significance, middle and much smaller, respectively because there are $F_C > F_{0,01}$, $F_{0,05} < F_A < F_{0,01}$ and $F_B < F_{0,1}$. As a result if conversion is as an investigated target, feasible hydro-liquefaction conditions are reaction temperature = 400 °C, initial H₂ pressure = 6,0 MPa, reaction time = 60min and S/C = 2, as the same with 2,2.

Table 5

Variance analysis results of conversion

Factor	Sum of warp square	<i>f</i>	Warp sum of average	F _{ratio}	Significance
A	63,79	1	63,79	16,47	○
B	2,26	1	2,26	0,58	
C	118,81	1	118,81	30,67	※
Error(e)	62,10	4	15,50		

Note. $F_{0,01}(1,4) = 21,2$, $F_{0,05}(1,4) = 7,71$, $F_{0,1}(1,4) = 4,54$; ○ — highly significance, ※ — middle.

3 Conclusions

1. Wucaiwan coal is fit for hydro-liquefaction.
2. Results of oil yields and conversion are the same by orthogonal and variance analysis.
3. Optimized hydro-liquefaction conditions for Wucaiwan coal are reaction temperature = 400 °C, initial H₂ pressure = 6,0 MPa, reaction time = 45 min and S/C = 2. At these conditions, the maximum oil yield reaches up to 56,16 %, conversion 76,14 %.

References

- 1 *Yang Wen-chun, Ma Feng-yun, Байкенов М.И., Zhou Qi-xiong*. Basic study on direct liquefaction properties of Liuhuanggou coal // *Modern Chemical Industry*. — 2007. — Vol. 27. — Supplements (2). — P. 361–363.
- 2 *Jian Li, Ma Feng-yun, Байкенов М.И., Zhou Qi-xiong*. Study on direct liquefaction technology properties of Xinjiang Heishan coal at lower pressure // *Coal Conversion*. — 2008. — Vol. 31(4). — P. 53–57.
- 3 *Shu Ge-ping et al.* Technology of coal liquefaction. — Beijing: Coal Industry Book Concern, 2003.
- 4 *Shui Heng-fu, Liu Jian-long, Wang Zhi-cai, Zhang De-xiang*. Preliminary study on liquefaction properties of Xiaolongtan lignite under different atmospheres // *Journal of Chemistry and Technology*. — 2009. — Vol. 37(3). — P. 257–261.

А.Б.Татеева, М.И.Байкенов, А.А.Мұратбекова, Гуо Джинг, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хуонг, Жоу Джиан-Лин, А.К.Молдабаев, Г.К.Құдайберген, А.Б.Агабекова, Д.Р.Жиенбаева

WUCAIWAN КӨМІРІНІҢ ГИДРОСҰЙЫЛТУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Негізінен Wucaiwan көмірінің гидросұйылту технологиясы қарастырылды. Үш фактор мен екі кезеңнен тұратын тікбұрышты қондырмадағы гидросұйылту нәтижесінде бастапқы сутек қысымы, реакция уақыты және еріткіш пен көмір (Е/К) қатынасы зерттелді. Нәтижелер гидросұйылту үшін ең тиімді жағдайларда алынды. Олар бойынша 400 °С температура, қысым 6,0 МПа, реакция ұзақтығы 45 мин және Е/К = 2 кезінде максималды конверсия 76,14 % құрайды. Қытайдың Wucaiwan көмірі гидросұйылту үшін жарамды болып табылды.

А.Б.Татеева, М.И.Байкенов, А.А.Муратбекова, Гуо Джинг, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хуонг, Жоу Джиан-Лин, А.К.Молдабаев, Г.К.Кудайберген, А.Б.Агабекова, Д.Р.Жиенбаева

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОСЖИЖЕНИЯ WUCAIWAN-УГЛЕЙ

Изучена технология гидросжижения Wucaiwan-углей. Вследствие гидросжижения в прямоугольной конструкции с тремя факторами и двумя уровнями были проведены исследования по влиянию начального водородного давления, времени реакции и отношения растворитель-уголь (Р/У). Были получены результаты оптимальных условий для гидросжижения угля. Результаты показывают, что при температуре 400 °С, давлении 6,0 МПа, длительности реакции 45 мин, и Р/У = 2 максимальная конверсия составляет 76,14 %. Wucaiwan-уголь из Китая подходит для гидросжижения.

ҒАЛЫМДЫ ЕСКЕ АЛУ ПАМЯТИ УЧЕНОГО

ҒАЛЫМ-ҰСТАЗ МҰҚАШ ИМАНТАЕВИЧ БАКЕЕВТІҢ 80 ЖЫЛДЫҚ МЕРЕЙТОЙЫНЫҢ ҚҰРМЕТІНЕ

Кеше ғана өзінің білімділігін, ұлы ғалым, ұстаз екендігін дәлелдеген Мұқаш Имантаевич Бакеев ағамыз туралы бүгін өткен шақта айтуға тура келеді.

Елімізде ерітінділер теориясының дамуы негізін қалаған, осы саланың білгірі ғалым-ұстаз Мұқаш Имантаевич 1930 жылы 1 ақпанда Талдықорған облысының Алакөл ауданындағы Үшарал ауылында дүниеге келген. Әкесі Ұлы Отан соғысының алғашқы күндерінде майданға аттанып, 1943 жылы Белоруссия жерінде қайтыс болады. Анасы 2 баламен қалады. Інісі 11 жасында қайтыс болады.

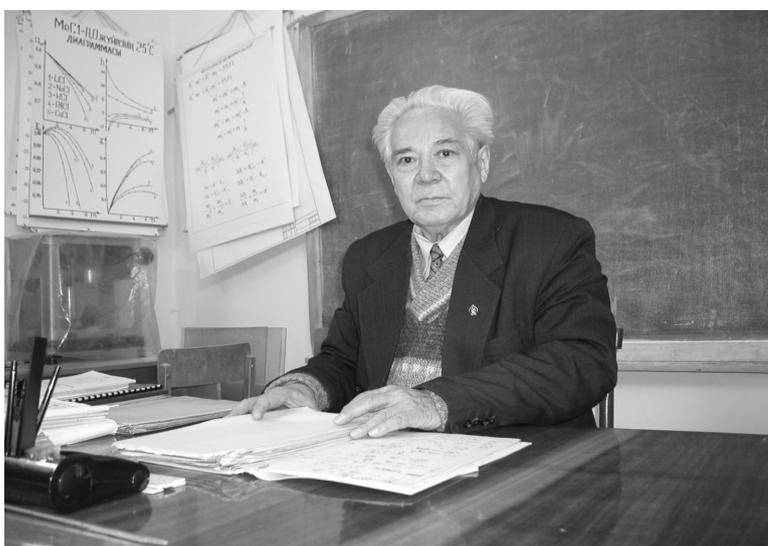
Соғыстан кейінгі жылдардың қиыншылығына қарамастан, Мұқаш Имантаевич анасының батасын алып, 1947 жылы Алматы қаласындағы С.М.Киров атындағы Қазақ мемлекеттік университетінің химия факультетіне түсіп, 1952 жылы бітіреді. Аталған университетте физикалық химия мамандығы бойынша аспирантураны тәмамдап, 1956 жылы ҚазССР ҒА академигі М.И.Усановичтің жетекшілігімен «Қыздыру қисықтары арқылы молекулалық салмақтарды анықтау» тақырыбында кандидаттық диссертация қорғайды.

1956–1959 жылдары ҚазССР ҒА ХФИ (Алматы қ.) «Табиғи тұздар» зертханасының кіші ғылыми қызметкері, 1959 жылдың 7 ақпанынан ҚазССР ҒА ХМИ (Қарағанды қ.) аға ғылыми қызметкеріне ауыстырылады, 1960 жылдан бастап «Ерітінділер физика химиясы» зертханасының меңгерушісі, содан кейін ҚазССР ҒА ХМИ бас ғылыми қызметкері болып жұмыс істейді. 1991 жылы 22 қаңтарда Алматы қаласында «Электролит ерітінділердің физика-химиялық қасиеттері және гидратация» атты докторлық диссертацияны қорғайды да, 1993 жылы Жоғары аттестациялық комиссияның шешімімен профессор атағы беріледі.

Физикалық және анорганикалық химия маманы ретінде Мұқаш Имантаевич ерітінділердің электролиттер теориясын зерттеп, сатылы гидратация энергиясын және тұздардың ерігіштігін есептеудегі жаңа әдісін ұсынды. Өмірінің ақырғы күніне дейін осы салада еңбек етіп, жаңа есептеу тәсілдерін зерттеді.

Мұқаш Имантаевич 1995–1996 жылдардан бастап Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің физикалық және аналитикалық химия кафедрасының профессоры болып қызмет атқара жүріп, «Физикалық химия», «Ерітінділердің физикалық химиясы», «Ерітінділердің химиялық термодинамикасы» пәндерінен дәріс оқуымен қатар, ғылыми конференцияларға қатысып, баяндамалар жазып, магистранттардың, студенттердің ғылыми жұмыстарына жетекшілік етті.

Тәжірибелі ғалым-ұстаздың жетекшілігімен 7 кандидаттық диссертация қорғалды. Шәкірттерінің жұмыстарына жоғары талап қоя отырып, жетістіктеріне бірге қуанды.



М.И.Бакеев оқу зертханасында ғылыми мақала дайындау үстінде, 2000 ж., ҚарМУ, химия факультет

200-ден астам мақаласы «Физикалық химия», «Анорганикалық химия», «ҚазССР ҒА хабаршысы», «ҚарМУ хабаршысы» журналдары мен халықаралық конференцияларында жарияланды. Мұқаш Имантаевич 18 авторлық куәлік алды, 3 монография жазды.

Атақ-дәрежесі, білімі бола тұра, ол кісі әріптестерімен, студенттермен қарым-қатынасы өте қарапайым, шынайы болатын. Бұл қасиет ұстаз мәдениетінің бір көрінісін берсе, ал бойындағы өнегелік, салмақтылық пен парасаттылық адамгершілік қасиеттерін сипаттайтын.

49 жыл өмірлік жары болған, химия ғылымдарының кандидаты Бакеева Сәулеш Серікбайқызының айтуы бойынша, ғалым-теоретик Мұқаш Имантаевич ағамыздың өмірінде екі махаббаты болған: біріншісі — ғылым, екіншісі — табиғат. Ғылымнан бос уақытында табиғатқа шығып, табиғаттың әсемдігін фотоқұралға түсіріп, үйінде тамашалаған. Д.И.Менделеев чемодан жасаудың шебері болса, М.И.Бакеев фотошебер болған.

Соңынан ерген, 4 немере сүйгізген баласы Бельгияда музыкант болып істейді. Бұл да ағамыздың өнерге деген дұрыс көзқарасы мен ықыласы.

Адалдық пен ынтымақтың ұйытқысы, әріптестерінің ақылшысы, отбасының тірегі, қамқор әке, немерелерінің атасы, бар өмірін ғылымға, ұстаздыққа арнаған ғалым, ұмытылмайтын тұлға Мұқаш Имантаевич Бакеев тірі болса бүгін 80 жасқа толар еді.

«Өмір уақытымен өлшенбейді, мазмұнымен өлшенеді» деген қағидалы сөз бар. Бүгінде Сіз үлкен тұлғаға айналып, сағым болдыңыз.

М.С.Қасымова,
*физикалық және аналитикалық
химия кафедрасының доценті х.ғ.к.*

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Агабекова А.** — студентка 4 курса химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Алимбеков А.З.** — соискатель, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Амерханова Ш.К.** — д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Ахметкаримова Ж.** — магистрант химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Байкенов М.И.** — д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Байкенова Г.Г.** — проректор д-р хим. наук, профессор, Современный гуманитарно-технический институт, Караганда.
- Газалиев А.М.** — ректор, академик НАН РК, д.х.н., профессор, Карагандинский государственный технический университет.
- Горин Е.Г.** — инженер ФХЛ, НАК «КазАтомПром», ТОО «АППАК», Алматы.
- Гуо Джинг** — магистр, Синьцзяньский университет, Китай.
- Дюсекеева А.Т.** — преподаватель кафедры технической и неорганической химии к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Ескалиев А.С.** — соискатель, Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск.
- Жалмаханбетова Р.М.** — аға ғыл. қызм., х.ғ.к., «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі АҚ, Қарағанды.
- Жиенбаева Д.Р.** — студентка 4 курса химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Жоу Джиан-Лин** — студент 4 курса, Синьцзяньский университет, Китай.
- Жоу Кью-Хуонг** — студент 4 курса, Синьцзяньский университет, Китай.
- Жумадилов Е.К.** — к.х.н., доцент, Карагандинский государственный технический университет.
- Ибатаев Ж.А.** — преподаватель кафедры химии, Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск.
- Ибраев М.К.** — профессор геоэкологического факультета д.х.н., Карагандинский государственный технический университет.
- Ибраева Ж.Е.** — Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы.
- Исабаева М.Б.** — доцент геоэкологического факультета к.х.н., Карагандинский государственный технический университет.
- Казанцев А.В.** — д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Казбекова А.Т.** — преподаватель, АО Медицинский университет «Астана», Астана.
- Корольков И.В.** — студент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Кудайберген Г.К.** — студентка 4 курса химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.
- Лойко О.П.** — магистрант химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

- Ма Фэн-Юнь** — профессор, Синьцзяньский университет, Китай.
- Мажмбаев А.К.** — Таразский государственный университет им. М.Х.Дулати.
- Машенцева А.А.** — Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.
- Молдабаев А.К.** — Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.
- Нуерзай Р.** — профессор, Синьцзяньский университет, Китай.
- Оспанов Х.К.** — д.х.н., профессор, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.
- Пустолайкина И.А.** — к.х.н., доцент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.
- Рахимжанов К.З.** — студент 3 курса химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.
- Рахимжанова Д.Е.** — студентка 3 курса химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.
- Родичев М.А.** — м.н.с., АО Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда.
- Рустембеков К.Т.** — профессор кафедры технической и неорганической химии к.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.
- Сейтембетов Т.С.** — д.х.н., профессор, АО Медицинский университет «Астана», Астана.
- Татеева А.Б.** — к.х.н., доцент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.
- Тулеуов Б.И.** — к.х.н., АО Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда.
- Тусипхан А.** — студент 4 курса химического факультета, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.
- Халитова А.И.** — к.х.н., доцент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.
- Шляпов Р.М.** — преподаватель кафедры химической технологии и экологии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Буке-
това.