

**ҚАРАГАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 4(60)/2010
Серия ХИМИЯ

Қазан—қараша—желтоқсан
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Октябрь—ноябрь—декабрь
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, научный редактор д-р хим. наук, проф.;
З.М.Мулдахметов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.М.Газалиев, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
С.М.Адекенов, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
К.Х.Токмурзин, акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.П.Прокофьев, чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, проф. (Россия);
Ма Фэн-Юнь, профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов, профессор (США);
М.Б.Баткибекова, д-р хим. наук, проф. (Кыргызстан);
С.А.Безносюк, д-р физ.-мат. наук, проф. (Россия);
Б.Ф.Минаев, д-р хим. наук, проф. (Украина);
Н.У.Алиев, д-р хим. наук, проф.;
Р.Ш.Еркасов, д-р хим. наук, проф.;
В.П.Малышев, д-р техн. наук, проф.;
Л.К.Салькеева, д-р хим. наук, проф.;
Е.М.Тажбаев, д-р хим. наук, проф.;
А.К.Ташенов, д-р хим. наук, проф.;
А.Б.Татеева, отв. секретарь канд. хим. наук

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

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

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 13.12.2010 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 11,87 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 539.

Подписано в печать 13.12.2010 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 11,87 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 539.

Отпечатано в типографии
издательства Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Қасенов Р.З., Мұстафин Е.С., Пудов А.М., Қайкенов Да.А., Сатымбаева А.С. Гудронның реологиялық және физика-химиялық қасиеттеріне гидроимпульсті разрядтың әсерін хроматографиялық және спектрметриялық зерттеу	4
Абдылдаева Ф.А. Тиомочевина мен кадмий галогенид комплекстерінің термохимиясы	10

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Байсалова Г.Ж., Ерқасов Р.Ш., Киселев Б.Г., Урбисинов Ж.К. <i>Haloxylon ammodendron Bge.</i> майқышқылды және минералды құрамдары....	14
Байсалова Г.Ж., Озек Г., Базер К.Х.С., Ерқасов Р.Ш. Қазакстан өсімдіктерінің кейбір үшкыш галофит қосылыстары.....	19
Қабылбекова У.М. Бетон қоспасының қатаю кезеңіндегі физика-химиялық процесстерді модельдеу принципі.....	23

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Ісмагұлова Н.М., Мұқышева Г.К., Нұрмаганбетов Ж.С., Сейтембетов Т.С., Тұрмұхамбетов А.Ж., Әдекенов С.М. Глауцин алкалоиды N-оксид туындысының синтезі	28
Шибаева А.К., Сәлкеева Л.Қ., Тайшибекова Е.К., Нұрмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Сәлкеева А.Қ. С-гетерилорынбасылған аминотиазолдардың синтезі мен комплекстүзуші қасиеттері	34
Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Али С.И., Ван Херк А.М. Туберкулезге қарсы кейбір препараттардың радикалды полимерлену жүйесімен үйлесімділігін зерттеу	38
Кенжетаева С.О. Орынбасылған индолдардың жана туындыларын синтездеу	43
Ли М.Л., Кенжетаева С.О. Сульфазин өндірісі үшін оксиацеталь — синтонды алудың жаңа әдісі	47
Мерхатұлы Н., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Искандеров А.Н., Омарова А.Т. (–)-α-Сантонинге спирттердің нуклеофильдік қосылу реакциялары.....	51
Омашева А.В., Сұгралына Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Апсалямова А.Р. Поливинил спиртінің дифосфон қышқылымен сополимерінің химиялық модификациясын зерттеу.....	55

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Касенов Р.З., Мустафин Е.С., Пудов А.М., Қайкенов Да.А., Сатымбаева А.С. Хроматографическое и спектрометрическое исследование влияния гидроимпульсного разряда на реологические и физико-химические свойства гудрона.....	4
Абдылдаева Ф.А. Термохимия комплексов галогенидов кадмия с тиомочевиной.....	10

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Байсалова Г.Ж., Ерқасов Р.Ш., Киселев Б.Г., Урбисинов Ж.К. Жирнокислотный и минеральный состав <i>Haloxylon ammodendron Bge.</i> ..	14
Baisalova G.Zh. ¹ , Ozek G., Baser K.H.C., Erkasov R.Sh. The volatile compounds of some halophytes from Kazakhstan	19
Кабылбекова У.М. Принцип моделирования физико-химических свойств процесса твердения бетонных изделий.....	23

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исмагулова Н.М., Мукашева Г.К., Нурмаганбетов Ж.С., Сейтембетов Т.С., Турмухамбетов А.Ж., Адекенов С.М. Синтез N-оксид производных алкалоида глауцина	28
Шибаева А.К., Салькеева Л.Қ., Тайшибекова Е.К., Нұрмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Салькеева А.Қ. Синтез и исследование комплексообразующих свойств С-гетерилзамещенных аминотиазолов	34
Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Али С.И., Ван Херк А.М. Изучение совместимости некоторых противотуберкулезных препаратов с системой радикальной полимеризации	38
Кенжетаева С.О. Синтез новых производных замещенных индоллов	43
Ли М.Л., Кенжетаева С.О. Новый способ получения оксиацетала — синтона для производства сульфазина	47
Мерхатұлы Н., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Искандеров А.Н., Омарова А.Т. Реакции нуклеофильного присоединения спиртов к (–)-α-сантонину	51
Омашева А.В., Сұгралына Л.М., Салькеева Л.Қ., Апсалямова А.Р. Исследование химической модификации сополимеров поливинилового спирта и дифосфоновой кислоты	55

<i>Тихонова Е.В., Смагулов А.М., Жанымханова П.Ж., Тажбаев Е.М., Эдекенов С.М.</i> Криопротектор табигатының арглабин липосомасының өлшеміне әсері	60	<i>Тихонова Е.В., Смагулов А.М., Жанымханова П.Ж., Тажбаев Е.М., Адекенов С.М.</i> Влияние природы криопротекторов на размер липосом с арглабином.....	60
<i>Казанцев А.В., Казъяхметова Д.Т., Аксартов М.М., Элімбеков А.З.</i> Карборандар қатары және олардың туындыларының азобірігу және аминометилдеу реакцияларын зерттеу	64	<i>Казанцев А.В., Казъяхметова Д.Т., Аксартов М.М., Алимбеков А.З.</i> Исследование реакций азосочетания и аминометилирования в ряду карборанов и их производных.....	64
<i>Агабекова А.Б., Оспанова А.Б., Төлеуов Б.И., Арбузов В.А., Эдекенов С.М.</i> Қазақстан флорасы өсімдіктерінің арасынан эқдистеронның жаңа тиімді көздерін бағытты түрде іздеу	71	<i>Агабекова А.Б., Оспанова А.Б., Тулеуов Б.И., Арбузов В.А., Адекенов С.М.</i> Направленный поиск новых перспективных источников эқдистерона среди растений флоры Казахстана	71
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ		ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ	
<i>Жао Янлинг, Ма Фэн-Юнь, Лю Жинмей, Мұратбекова А.А., Татеева А.Б.</i> Excel негізінде жартылай еріген жүйедегі көпсатылы қарсыағынды экстракцияны есептеу жұмыстарын зерттеу	75	<i>Zhao Yanling, Ma Feng-yun, Liu Jingmei, Muratbekova A.A., Tateeva A.B.</i> Study of calculation of operating extracting problems with multi-stage countercurrent in part-dissolved system based on Excel.....	75
<i>Кеделбаев Б.Ш., Ташиқараев Р.А.</i> Құбырлы реакторда бензолды гидрлеу процесінің макрокинетикасы	81	<i>Кедельбаев Б.Ш., Ташиқараев Р.А.</i> Макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах	81
АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР		СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	
<i>2010 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында» жарияланған мақалалардың көрсеткіші. «Химия» сериясы</i>	<i>85</i>	<i>Указатель статей, опубликованных в «Вестнике Карагандинского университета» в 2010 году. Серия «Химия»</i>	<i>88</i>

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.515

Р.З.Касенов, Е.С.Мустафин, А.М.Пудов, Д.А.Кайкенов, А.С.Сатымбаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: r_z_kasenov@mail.ru)

Хроматографическое и спектрометрическое исследование влияния гидроимпульсного разряда на реологические и физико-химические свойства гудрона

Проведены эксперименты по обработке гудрона, полученного из нефти месторождения Кумколь гидроимпульсным разрядом. Исследовано влияние гидроимпульсного разряда на фракционный состав и физико-химические свойства гудрона. Определены изменения реологических и физико-химических характеристик гудрона, обработанного гидроимпульсным разрядом. Изучен индивидуальный и групповой состав обработанного волновыми воздействиями гудрона, а также предложен механизм количественного изменения группового состава фракции гудрона до и после обработки гидроимпульсным разрядом.

Ключевые слова: гудрона, гидроимпульсный разряд, реологические и физико-химические свойства, групповой состав фракции гудрона.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах Республики Казахстан существуют производства по получению жидкого топлива, где побочным продуктом (и отходом производства) является гудрон. Переработка его в жидкое топливо является актуальной задачей глубокой переработки углеводородного сырья, а также способствует улучшению экологической обстановки окружающей среды [1].

Наиболее перспективными путями переработки гудрона является прямая гидрогенизация при помощи гидроимпульсного воздействия. Прямая гидрогенизация — это универсальный способ получения из гудрона нефтеперерабатывающих заводов Казахстана ценных углеводородов и других продуктов, а гидроимпульсная активация — один из перспективных методов стимулирования химических процессов получения жидкого топлива (из гудрона), не привлекая термические процессы [2, 3].

Цель настоящей работы — изучение влияния гидроимпульсного разряда на реологические и физико-химические свойства гудрона. В качестве объекта исследования нами был выбран гудрон АО «Шымкентнефтеоргсинтез» из высокопарафинистой нефти месторождения «Кумколь». Работа проводилась в соответствии с НИР по теме «Переработка отходов коксохимических и нефтеперерабатывающих производств (каменноугольные смолы, кислосмолка, гудрон и нефешламы) в жидкие нефтехимические фракции при помощи энергии гидроимпульсного разряда» (№ госрегистрации № 366 от 20.03.2009 года).

Основная задача — получение из тяжелых нефтяных остатков легких и средних фракций. В ходе экспериментов в интервалах температур 35–50 °C гудрон был обработан гидроимпульсным разрядом мощностью 20 кВ, частота разряда на уровне 60 импульсов в минуту, продолжительность обработки от 1 до 3 минут. В работе представлено сопоставление состава гудрона до и после обработки гидроимпульсным разрядом. Проведен хроматографический анализ методами хромато-масс-спектроскопии на газовом хроматографе «Agilent» 7890A с масс-селективным детектором 5975 Inert XL и на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Shimadzu» LC-20 Prominence исходного сырья и их продуктов после обработки гидроимпульсным разрядом. Установлено, что гудрон представляет сложную

смесь ароматических, алифатических, гетероциклических соединений и их производных, выкипающих в широких пределах температур. Установлено, что в состав исследуемого гудрона входит большое количество разнообразных алифатических, гетеросодержащих и ароматических функциональных групп. Выявлены закономерности распределения ароматических и алифатических протонов во фракциях гудрона от температуры их выкипания. Замечено, что с ростом температуры кипения фракций содержание в них ароматических протонов носит экстремальную зависимость с максимальным их содержанием в нафталиновой фракции.

Гудрон представляет с собой смесь органических, преимущественно моно- и полициклических алифатических соединений. Хроматографические и масс-спектрометрические исследования исходного гудрона выявили 14 соединений. После обработки гидроимпульсным разрядом наблюдаются реологические изменения в структуре высокомолекулярного соединения, было выявлено 28 соединений. По полученным соединениям были проведены обработка и расчет общего количества в процентном содержании каждого соединения и его производных. Из таблицы 1 видно, что в исходном и обработанном гидроимпульсным разрядом гудроне преобладают в основном алифатические соединения. После обработки гидроимпульсным разрядом процентное содержание алифатических соединений заметно уменьшилось. Это произошло в результате преимущественного протекания следующих характерных реакций: разрушение алифатических соединений по C–C и C–H-связям с появлением активных радикалов; диспропорционирование и рекомбинация таких радикалов;dealкилирование ароматических алифатических соединений; деструкция поликонденсированных структур и др.

Таблица 1

Углеводородный состав исходного гудрона и продукта его обработки гидроимпульсным разрядом

Исходный гудрон			Гудрон после обработки		
№	Вещество	Содержание, %	№	Вещество	Содержание, %
1	Декан	1,65	1	Декан	0,65
2	Ундекан	1,93	2	Ундекан	0,8
3	Додекан	5,25	3	Додекан	3,44
4	Тридекан	7,05	4	Тридекан	4,84
5	Нафталин	12,59	5	Нафталин	18,49
6	Тетрадекан	7,5	6	Циклогексан	3,02
7	Пентадекан	12,7	7	Тетрадекан	4,71
8	Гексадекан	17	8	1,1-Бифенил-4-метил	0,79
9	Гептадекан	28,58	9	Пентадекан	6,67
10	Октадекан	5,74	10	Гексадекан	10,3
			11	Циклопентадекан	2,98
			12	Гептадекан	17,98
			13	Октадекан	25,06
			14	Нонадекан	0,25

Углеводородный состав легкой дистиллятной части продуктов до гидроимпульсного разряда представлен главным образом алифатическими соединениями. В фракции до 170 °C хромато-масс-спектрометрические исследования выявили 116 соединений. Фракция 170–250 °C представлена 129 соединениями. Во фракции 250–315 °C выявлено 130 соединений (табл. 2).

По данным хроматографических исследований в составе гудрона после обработки гидроимпульсным разрядом выявлено около 300 соединений, которые представляют собой алифатические, ароматические и гетероциклические соединения.

Установлено, что с повышением температуры кипения фракции происходит образование новых соединений (табл. 3).

Таблица 2

Углеводородный состав фракции исходного гудрона

№	Фракция до 170 °C		Фракция 170–250 °C		Фракция 250–315 °C	
	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %
1	Октан	2,08	Октан	0,47	Октан	0,84
2	Циклогексан	9,11	Циклогексан	3,71	Циклогексан	1,31
3	Гептан	1,26	Гептан	0,53	Циклогексанол	0,09
4	Бициклогептан	0,08	Бициклогептан	0,58	Пентафторпропионовая кислота	0,04
5	Фуран	0,53	Циклопентан	1,09	Декен	1,12
6	Циклопентан	2,53	Декен	1,9	Нонан	0,23
7	Бензол	28	Бензол	9,71	Октен	0,16
8	Декан	2,28	Декан	4,33	Ацетофенон	1,42
9	Декен	1,82	9,12-Тетрадекадиен-1-ол, ацетат	0,09	Бензол	5,12
10	Пентафторпропионовая кислота	2,34	Фенол	1,54	Циклопентан	0,65
11	3,7-Диметилоктенол	0,05	Октадиен	0,18	Декан	1,75
12	Ундекен	1,56	Циклопропан	2,22	Циклооктан	0,13
13	Ундекан	6,5	Ундекан	5,81	Эукалиптол	0,71
14	<i>транс</i> -2-Метилдекалин	0,75	Ундекен	0,26	Циклопропан	0,94
15	Нафтилин	8,23	Нафтилин	10,12	Ундекан	2,88
16	Додекан	5,41	Циклогексанон	0,18	Ундекен	1,13
17	<i>транс, цис</i> -1,8-Диметил-спиродекан	0,37	Индин	3,4	Фенол	0,9
18	Индин	0,36	Додекан	4,78	Нафтилин	9,47
19	Циклотетрадекан	0,31	<i>цис, транс</i> -1,8-Диметилспиродекан	0,2	Октадиен	0,09
20	Тетрадекен	4,47	3-Тридекен	2,7	Додекан	4,19
21	Тридекан	6,2	7-Метилоктадиен-3,4	0,31	Индин	2,4
22	Циклотетрадекан	0,44	Тетрадекен	3,15	Тридекен	0,17
23	4-Метил-1,1-бифенил	0,36	Тридекан	6,35	<i>цис, транс</i> -1,6-Диметил-спиродекан	0,09
24	Пентадекан	4,91	Тетрадекан	6,36	Толуамид	0,15
25	Гексадекан	2,09	Пентадекан	7,69	Тридекен	1,41
26	Гептадекан	5,88	Гексадекан	0,64	Тридекан	8,83
27	Октадекан	1,4	Гексадекан	5,48	Тетрадекен	1,77
28			Циклопентадекан	2,24	1,2-Диметилциклооктан	0,48
29			Гептадекан	5,31	Бициклогентан	0,78
30			Октадекан	1,93	Циклооктан	0,55
31			Нонадекан	1,17	Пентадекен	1,39
32					Пентадекан	6,41
33					Антрацен	0,9
34					Гексадекен	1,47
35					Гексадекан	5,01
36					Циклотетрадекан	0,36

Из анализа полученных данных установлено, что гудрон до обработки гидроимпульсным разрядом выкипает с концом кипения 315 °C, а после обработки гидроимпульсным разрядом выкипает при температуре до 200 °C. Это объясняется тем, что после обработки гидроимпульсным разрядом в результате ударной волны на гудрон произошли реологические изменения в структуре тяжелого углеводородного сырья. Происходит разрушение органических соединений по C–C и C–S связям с появлением активных радикалов типа ·H и ·OH, которые увеличивают выход низкомолекулярных соединений.

нений и инициируют следующие известные в литературе реакции: декарбоксилирование без раскрытия цикла; деалкилирование; восстановление бензохиноидных структур; декарбоксилирование с раскрытием цикла [4].

Таблица 3

Углеводородный состав фракции гудрона после обработки гидроимпульсным разрядом

№	Фракция до 110 °C		Фракция 110–160 °C		Фракция 160–200 °C	
	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %
1	Бензиловый спирт	0,06	Азулен	1,07	Октадекан	1,89
2	Ундекен	0,28	Бензол	5,2	Бензол	24,69
3	Бицилогептан	0,20	Ундекан	0,4	Декан	3,84
4	Бензол	4,66	Додекен	1,43	Бицилогептан	0,83
5	Циклогексен	0,34	Додекан	2,01	Циклогексан	4,63
6	Циклогексан	3,73	Тридекен	1,94	Циклопентан	3,08
7	Циклопентан	0,38	Тридекан	2,62	Октан	5,58
8	Ундекан	4,49	Нафталин	5,25	Фенол	1,45
9	Додекан	6,22	Гептациклогексан	0,52	Додекан	16,45
10	Декен	2,52	Тетрадекен	3,56	Индин	4,69
11	Индин	4,65	Тетрадекан	3,9	Ундекан	7,3
12	Деканол	0,37	Циклогексан	0,68	Пентадекан	2,19
13	Тридекен	3,88	Серная кислота	0,36	Тридекан	8,27
14	Циклопропан	0,31	Пентадекан	3,95	Нафталин	7,36
15	Винилбензамид	0,24	Циклопентан	0,46	Бензациклогептен	0,46
16	Нафталин	15,14	Гексадекен	1,72	Толуамид	0,51
17	Тетрадекен	2,41	Гексадекан	14,59	Серная кислота	0,45
18	Тридекан	8,29	Бифенил	7,26	Пентадекен	0,38
19	Тетрадекан	7,84	Антрацен	5,09	Тетрадекан	3,15
20	Пентакозан	1,88	Гептадекен	1,62	Гексадекан	1,57
21	Бутанамид	1,73	Гептадекан	10	Гептадекан	1,14
22	Пентадекан	8,29	Дибензоксиридин	3,06		
23	Бензофуран	0,72	Фенантрен	22,91		
24	Пентадецил	0,94	9-Метоксифлуорен	0,4		
25	Гексадекан	6,57				
26	Нафтофуран	0,30				
27	Гептадекан	7,1				
28	Октадекан	5,57				
29	Гептакозан	0,27				

После перегонки гудрона остается неперегоняемый остаток — пек. Хроматографические исследования показали, что в состав пека до обработки гидроимпульсным разрядом входит 19 соединений, из них 62,67 % представлены ароматическими соединениями, 37,24 % — алифатическими. После обработки гидроимпульсным разрядом выявлено 18 соединений, которые представляют алифатические, ароматические и гетероорганические соединения.

Также были произведены спектрофотометрические исследования влияния гидроимпульсного разряда на реологические и физико-химические свойства гудрона. Измерения проводились на двухлучевом сканирующем спектрофотометре «UV-1800 Shimadzu». В качестве растворителя использовался толуол, не имеющий поглощения в исследуемой области спектра. Работа велась в спектральном режиме, в котором сканированием были определены параметры длин волн используемого растворителя. Получены спектры поглощения проб гудрона до и после обработки гидроимпульсным разрядом. Масштабы спектров выбраны таким образом, чтобы наиболее наглядно выявить наличие расхождений спектров.

Был проведен анализ изменений с помощью УФ-спектрофотометрии, так как регистрация спектров не представляет затруднений, а полученная информация помогает правильному определению веществ (рис. 1, 2).

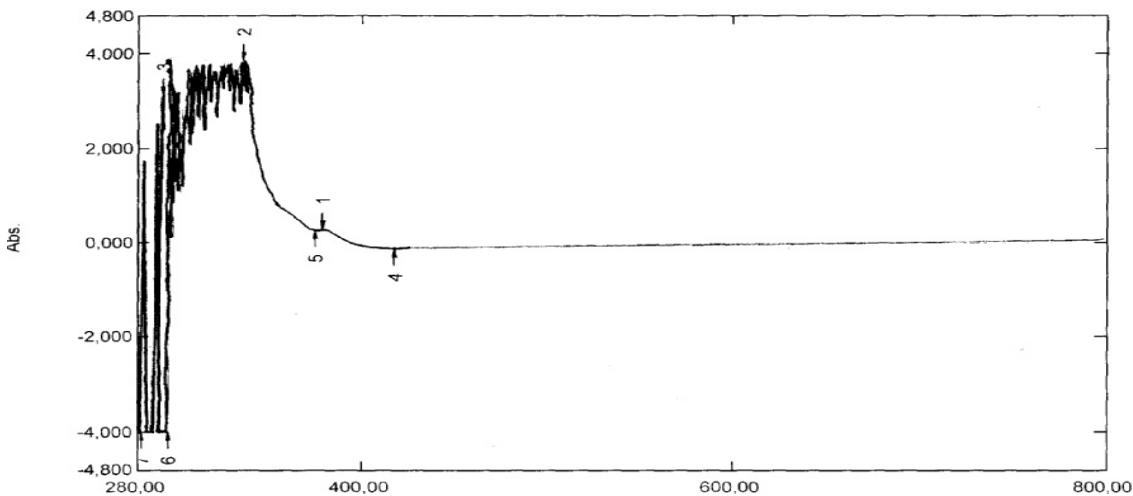


Рисунок 1. Спектр раствора гудрона в толуоле до обработки гидроимпульсным разрядом

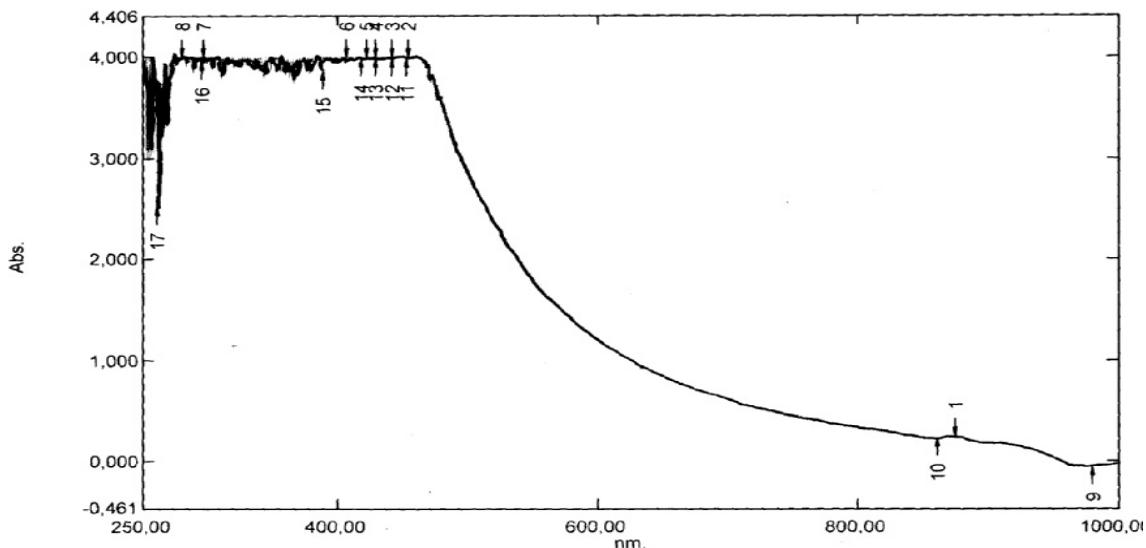


Рисунок 2. Спектр раствора гудрона в толуоле после обработки гидроимпульсным разрядом

Были получены спектры сканирования веществ на длинах волн от 250 до 1000 нм, а также таблицы длин волн, на которых имелись пики поглощения. Используемый в работе растворитель имеет спектральные пределы, не позволяющие исследовать растворенные в них вещества на длинах волн ниже 250 нм. В спектре толуола имеется зона случайных колебаний спектров поглощения, которая лежит ниже 250 нм. Раствор пробы приготавливается с содержанием 10 мг/л; толщина слоя — 1 см.

После обработки гудрона гидроимпульсным разрядом в спектрах поглощения раствора гудрона в толуоле произошли значительные изменения. Зона случайных колебаний спектра очень сильно сдвинулась в длинноволновую часть спектра до длины волны 453 нм против 340 (до обработки), в длинноволновой части спектра появились пики органических веществ на длинах волн 1 — 874; 9 — 980 и 10 — 861 нм, где номера обозначают длину волны на спектре. Это является следствием образования ряда органических веществ в результате деструкции в сложной углеводородной среде, повышения интенсивности процессов диссоциации, гидрогенизации и образования более низкомолекулярных соединений. Об этих процессах косвенно свидетельствует сдвиг спектров поглощения в длинноволновую часть. Увеличение зоны случайных колебаний в ультрафиолетовой части спектра, по-видимому, можно объяснить появлением легких фракций, которые, взаимодействуя с растворителем, сдвигают случайные колебания спектра в сторону более длинных волн.

Таким образом, определены оптимальные условия гидроимпульсного воздействия на гудрон и доминирующие факторы, увеличивающие выходы легких и средних фракций.

References

- 1 *Zaykina R.F., Alyev B.A. Synergetik Effects in High-Viscous and Paraffinaceous Oil // Problems of Open Systems Evolution.* — Almaty: Complex Publ., 2001. — P. 114–120.
- 2 Pat. 4298456 USA. Oil purification by deasphalting and hydro-impuls discharge / Coombs Daniel M., Boesiger Durght D. 03.11.81. Bul. № 171201.
- 3 *Lebedev A.K., Cibarilov P.P., Kamyanov V.F. New performance capabilities of waste treatment oil // Materials of International symposium «Non-traditional springs hydrocarbon primary product and problems of their mastering».* — Tomsk, 1992. — P. 85–87.
- 4 *Bishimbaeva V.K., Shevko V.M. Scientific-technological development oil and gas complex // Materials of International conference.* — Almaty, 2005. — P. 518–520.

Р.З.Қасенов, Е.С.Мұстафин, А.М.Пудов, Д.А.Қайкенов, А.С.Сатымбаева

Гудронның реологиялық және физика-химиялық қасиеттеріне гидроимпульсті разрядтың әсерін хроматографиялық және спектрметриялық зерттеу

Құмкөл кен орнының мұнайынан алынған гудронды гидроимпульсті разряд энергиясымен өндеу бойынша тәжірибелер жүргізілді. Гидроимпульсті разрядтың гудронның фракциялық құрамы және физика-химиялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Гидроимпульсті разрядпен өндөлген гудронның реологиялық және физика-химиялық сипатының өзгерістері байқалды. Толқындық өріспен өндеу алдындағы және өндеуден кейінгі гудронның жекелеген және топтық құрамы белгіленіп, гидроимпульсті разрядпен әсер ету нәтижесінде гудрон фракциясының жекелеген топтық құрамында орын алған сандық өзгерістердің механизмі жасалды.

R.Z.Kasenov, E.S.Mustafin, A.M.Pudov, D.A.Kaikenov, A.S.Satymbaeva

Chromatographic and spectrometric investigation of influence of hydro impulse discharge on rheological and physical-chemical properties of road tar

Experiments of processing road tar Kumkol oil by means of hydro impulse discharge energy were carried out. Influence of hydro impulse discharge on fractional content and physical and chemical properties of road tar was studied. The changes of rheological and physical& chemical characteristics in the oil of Kumkol oilfield processed by hydro impulse discharge were determined. The individual and group composition of Kumkol oilfield road tar processed with wave effect was studied. The mechanism of quantitative change of group composition for light fraction of the oil before and after hydro impulse discharge was also suggested.

Ф.А.Абдылдаева

Кыргызский государственный технический университет им. И.Раззакова, Бишкек (e-mail: mb051@yandex.ru)

Термохимия комплексов галогенидов кадмия с тиомочевиной

В статье приведены результаты термохимического исследования комплексов галогенидов кадмия с тиомочевиной. Установлено, что тиомочевина является сильным σ-донором. Калориметрически определены энталпии образования кристаллических комплексов галогенидов кадмия с тиомочевиной $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, которые соответственно равны: $-34,79 \pm 0,53$, $-46,23 \pm 0,58$, $-42,30 \pm 0,31$ кДж·моль⁻¹. Донорная способность тиомочевины выше, чем алифатических и ароматических амидов.

Ключевые слова: комплексы галогенидов кадмия, тиомочевина, термохимическое исследование, энталпия, донорная способность.

Интерес к образованию и устойчивости комплексов ионов металлов с различными лигандами может быть удовлетворен исследованием с использованием различных методов, среди которых наибольшее значение имеет термохимический метод, так как он позволяет непосредственно получать информацию об энергетике реакций.

Лигандами могут быть соединения, имеющие одну или несколько групп (атом), способные к координации. Среди таких лигандов особый интерес представляют тиоамиды, в частности тиомочевина.

Тиомочевина и ее производные представляют собой легко характеризуемые, очень реакционноспособные и устойчивые кристаллические соединения, служат ценными исходными веществами в органическом синтезе, особенно в области гетероциклических соединений, широко применяются в качестве инсектицидов, консервантов, фармацевтических препаратов, в производстве красителей, пластмасс и тканей.

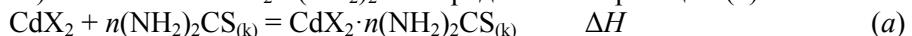
Целью настоящей работы были синтез и термохимическое исследование комплексов $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, X = Cl, Br, J; n = 1,2.

Экспериментальная часть

Комплексы $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ синтезированы и охарактеризованы методами физико-химического анализа.

Индивидуальность комплексов $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ подтверждена рентгенофазовым анализом. В штрихиagramмах комплексов отсутствуют линии кристаллических галогенидов кадмия и тиомочевины. Рентгенограммы галогенидов кадмия, тиомочевины и комплексов получены на дифрактометре ДРОН-2 (K_{α} -Си излучение). Элементный анализ проведен по общезвестным методикам [1, 2].

Энталпии образования (ΔH) комплексов $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ определены по реакции (a)



с использованием тепловых эффектов следующих процессов:

a) для комплексов $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (ниже приведен цикл для $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$):

1. $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} + [\text{p}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}] = \text{CdCl}_{2(p)} + (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(p)} \quad \Delta H_1$
 2. $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}_{(k)} + [\text{p}] \rightarrow \text{CdCl}_{2(p)} + 2,5\text{H}_2\text{O}_{(p)} \quad \Delta H_2$
 3. $(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} + [\text{p}] = (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(p)} \quad \Delta H_3$
 4. $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}_{(k)} = \text{CdCl}_{2(p)} + 2,5\text{H}_2\text{O}_{(p)} \quad \Delta H_4$
 5. $2,5\text{H}_2\text{O}_{(k)} + [\text{p}] = 2,5\text{H}_2\text{O}_{(cp)} \quad \Delta H_5$
 6. $\text{CdCl}_2 + (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} = \text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} \quad \Delta H$
- $$\Delta H = (\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) - \Delta H_1;$$

b) для комплекса $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)}$:

1. $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} + [\text{p}, \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}] = \text{CdJ}_{2(p)} + 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(p)} \quad \Delta H_1$
 2. $\text{CdJ}_{2(k)} + [\text{p}] = \text{CdJ}_{2(p)} \quad \Delta H_2$
 3. $2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} + [\text{p}] = 2\text{NH}_2\text{CS}_{(p)} \quad \Delta H_3$
 4. $\text{CdJ}_{2(k)} + 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} = \text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}_{(k)} \quad \Delta H$
- $$\Delta H = (\Delta H_2 + \Delta H_3) - \Delta H_1,$$

где ΔH_1 — энталпия растворения комплекса $\text{CdX}_2 \cdot n(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в 0,1 HCl; ΔH_2 — энталпия растворения $\text{CdX}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}_{(k)}$ в растворе тиомочевины; ΔH_3 — энталпия растворения тиомочевины в растворе

соответствующей соли кадмия; ΔH_4 — энталпия гидратации галогенида кадмия; ΔH_5 — энталпия разбавления раствора соответствующих галогенидов кадмия.

Сокращения (к), (ж), (р) обозначают соответственно кристаллический, жидкий, раствор. Калориметрически измерены тепловые эффекты: ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 (данные приведены в табл. 1).

Величины ΔH_4 для $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ взяты из справочных данных [3]. Значение ΔH_5 в пределах погрешности экспериментальных данных ≈ 0 .

Калориметрические измерения проведены при 25 °C в микрокалориметре с изотермической оболочкой, принцип работы которого описан в [4]. Объем калориметрического стакана составляет 50 мл. Регистрацию изменения температуры осуществляли посредством самопищущего потенциометра КСП 4. Время предварительного терmostатирования 2,5 ч. Проверку работы калориметра проводили по измерению энталпии растворения дважды перекристаллизованного из бидистиллята KCl , и среднее значение ΔH_p из десяти опытов при разбавлении 1:200 составило $17540 \pm 140 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рекомендуемое значение энталпии растворения хлористого калия при разбавлении 1:200 равно $17877 \pm 34 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [5]. Специальными опытами была измерена поправка на энталпию разрушения стеклянной ампулы: она находится в пределах ошибки проводимых измерений и составляет $\approx 0,10 \text{ Дж}$. Погрешность экспериментов рассчитана по Стьюденту (доверительный интервал 95 %) [6].

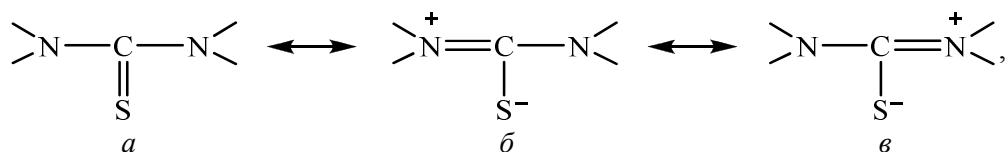
Обсуждение результатов

На основании полученных экспериментальных и литературных данных [3] рассчитаны стандартные энталпии образования $\Delta H^\circ[298,15 \text{ K}]$ компонентов: $\text{CdCl}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (табл. 1).

Для качественного объяснения могут быть использованы представления о поляризуемости ионов и молекул, о жестких и мягких кислотах и основаниях.

Прежде всего следует отметить, что вследствие заполненности d -подуровня у иона Cd^{+2} (как и у Zn^{+2}) в комплексных соединениях кадмия не установлен эффект стабилизации полем лиганда, а также вследствие особенностей электронной структуры иона кадмия возможность любого $d\pi$ -связывания между металлом и лигандом значительно слабее, чем у других d -переходных элементов. Ион Cd^{+2} обладает достаточно высокой поляризуемостью, что можно объяснить большей легкостью искажения его d -заполненного слоя. Высокая поляризуемость, низкая плотность заряда и малая электроотрицательность иона кадмия классифицируют его как мягкую кислоту Льюиса.

Для тиомочевины характерна высокополяризованная структура с частично простой $\text{C}=\text{S}$ (*a*), частично двойной $\text{C}-(\text{S})-\text{N}$ связями (*б*, *в*)



что очень хорошо согласуется с высокими температурами плавления тиомочевины и ее производных, значениями длин связей и углов [7]. Тиомочевина имеет очень высокое значение поляризуемости (α), вклад группы $>\text{C}=\text{S}$ в общую поляризуемость достаточно большой и составляет $(3,7-4,07) \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [8]. Молекула тиомочевины имеет три возможных центра координации: атом серы, атом азота и π -система электронов. В работе [7] в результате подстановления значений констант устойчивости тиомочевинных комплексов ионов Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Bi^{+3} в водно-спиртовых растворах и их электронных спектров поглощения показано, что π -дативное взаимодействие для исследуемых систем не играет важной роли. Это согласуется с результатами рентгеноэлектронной спектроскопии, согласно которым тиомочевина является сильным σ -донором. Следовательно, как показано выше (*б*) и (*в*), нуклеофильный характер в молекуле тиомочевины имеет атом серы. Нуклеофильность и высокая поляризуемость атома серы характеризуют ее как мягкое основание, и она может быть очень активным донором при взаимодействии с кислотами Льюиса. В работе [8] были определены энталпии образования ΔH кристаллических аддуктов $\text{CdX}_2 \cdot n\text{L}$, где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; \text{L} = \text{формамид} (\Phi), \text{N,N-диметилформамид} (\text{ДМФ}), \text{ацетамид} (\text{Ац}), \text{мочевина} (\text{Мч})$ (табл. 2).

Таблица 1

Значения $(\Delta H_1) - (\Delta H_4)$, ΔH , кДж·моль⁻¹, 298,15 К. Растворитель — 0,1 н. HCl

Соединение	Навеска, г	ΔH_1	Соединение	Навеска, г	ΔH_2	Соединение	Навеска, г	ΔH_3	ΔH_4 [3]	ΔH	$-\Delta_f H^\circ$
1. CdCl ₂ ·2(NH ₂) ₂ CS _(к) + [p, HCl, 553H ₂ O] = CdCl + (NH ₂) ₂ CS											
2[p, (NH ₂) ₂ CS, 4HCl, 2130H ₂ O]2[p, (NH ₂) ₂ CS, 4HCl, 2130H ₂ O]											
CdCl ₂ ·(NH ₂) ₂ CS	0,3536	+38,21	CdCl ₂ ·2,5H ₂ O	0,1932	+8,58	(NH ₂) ₂ CS	0,1604	+19,72	-24,41±0,38	-34,79	626,3
	0,3536	+38,42		0,1932	+8,32		0,1612	+19,42			
	0,3536	+38,58		0,1932	+8,46		0,1604	+19,62			
$\Delta H_{1\text{cp}}$	38,40±0,24		$\Delta H_{2\text{cp}}$	$+8,45\pm0,18$		$\Delta H_{3\text{cp}}$	$19,57\pm0,21$				
2. CdBr ₂ ·2(NH ₂) ₂ CS _(к) + [p, HCl, 553H ₂ O] = CdBr + 2(NH ₂) ₂ CS											
2[p, 2(NH ₂) ₂ CS, 6HCl, 3165H ₂ O]2[p, 2(NH ₂) ₂ CS, 6HCl, 3165H ₂ O]											
CdBr ₂ ·2(NH ₂) ₂ CS	0,3545	+59,49	CdBr ₂ ·4H ₂ O	0,1648	+6,28	(NH ₂) ₂ CS	0,1268	+19,56	-32,01±0,49	-32,01±0,49	-689,4
2(NH ₂) ₂ CS	0,3545	+5980		0,1648	+6,32		0,1268	+19,38			
	0,3526	+59,68		0,1650	+6,51		0,1268	+1942			
$\Delta H_{1\text{cp}}$	+59,66±0,23		$\Delta H_{2\text{cp}}$	$+6,37\pm0,17$		$\Delta H_{3\text{cp}}$	$+19,45\pm0,12$				
3. CdJ ₂ ·2(NH ₂) ₂ CS _(к) + [p, HCl, 553H ₂ O] = CdJ + 2(NH ₂) ₂ CS											
2[p, (NH ₂) ₂ CS, 7HCl, 4000H ₂ O]2[p, 2(NH ₂) ₂ CS, 7HCl, 4000H ₂ O]											
CdJ ₂ ·2(NH ₂) ₂ CS	0,3535	99,32	CdJ ₂	0,2439	18,31	2(NH ₂) ₂ CS	0,1109	+19,54			
	0,3535	99,61		0,2440	18,48		0,1112	+1927		-42,30±0,31	-501,1
	0,3535	99,44		0,2440	18,42		0,1121	+1934			
$\Delta H_{1\text{cp}}$	99,46±0,22		$\Delta H_{2\text{cp}}$	$18,40\pm0,14$		$\Delta H_{3\text{cp}}$	$1938\pm0,18$				

Таблица 2

Энталпии образования ΔH , кДж·моль $^{-1}$, 298,15 К

Соединение	$-\Delta H$	Соединение	$-\Delta H$	Соединение	$-\Delta H$
CdCl ₂ ·TMч	34,51	CdBr ₂ ·TMч	46,43	CdJ ₂ ·TMч	42,3
CdCl ₂ ·Мч	24,7 [9]	CdBr ₂ ·Мч	18,8 [9]	CdJ ₂ ·Мч	15,4 [9]
CdCl ₂ ·2Ф	25,9 [9]	CdBr ₂ ·2Ф	18,0 [9]		
CdCl ₂ ·2ДМФ	35,7 [9]	CdBr ₂ ·2ДМФ	26,5 [9]		

Как видно из таблицы 2, донорная способность тиомочевины выше, чем исследованных в работе [8] амидов.

Таким образом, в статье приведены результаты термохимического исследования комплексов галогенидов кадмия с тиомочевиной. Установлено, что тиомочевина является сильным σ -донором. Калориметрически определены энталпии образования кристаллических комплексов галогенидов кадмия с тиомочевиной CdCl₂·(NH₂)₂CS_(k), CdBr₂·2(NH₂)₂CS, CdJ₂·2(NH₂)₂CS, которые соответственно равны $-34,79 \pm 0,53$, $-46,23 \pm 0,58$, $-42,30 \pm 0,31$ кДж·моль $^{-1}$. Донорная способность тиомочевины выше, чем алифатических и ароматических амидов.

References

- 1 Tsherbakov D.P., Matvesh M.A. Analytic chemistry. — M.: Nauka, 1973. — 252 p.
- 2 Klimova V.A. Based micromethods of analysis of organic compounds. — M.: Khimiya, 1975. — 224 p.
- 3 Thermal constants of compounds. VINITI AN SSSR. — M.: Khimiya, 1972. — Vol. 6. — 1970 p.
- 4 Abdyldaeva F.A., Stambekova B.B. Thermochemistry of aminocomplexes of pentachlorides stibium // Collection of the scientific works. FPI, 1989. — 78 p.
- 5 Mitshenko K.P., Poltoratskii G.M. Thermodynamics and construction of aqueous and non-aqueous electrolyte solutions. — L.: Khimiya, 1976. — 328 p.
- 6 Spiridonov V.P., Lopatkin A.V. Mathematical processing of physical-chemical data. — M.: MGU, 1970. — 221 p.
- 7 General organic chemistry. — 1994. — 65 p.
- 8 Golovnev N.N. The regularities of the formation fluoride and thiourea complexes of p-elements in water solution: The Abstract on competition. dokt. chem. sciences. — Krasnoyarsk, 1998. — 45 p.

Ф.А.Абдылдаева

Тиомочевина мен кадмий галогенид комплекстерінің термохимиясы

Мақалада тиомочевина мен кадмийдің галогенидтері комплекстерінің термохимиялық зерттеу нәтижелері көлтірілген. Тиомочевина құшті σ -донор болатыны анықталған. Калориметрлі әдістермен CdCl₂·(NH₂)₂CS_(k), CdBr₂·2(NH₂)₂CS, CdJ₂·2(NH₂)₂CS тиомочевина мен кадмий галогенид кристалды комплекстерінің энталпия түзілүі зерттелді, ол мынаған тен болды: $-34,79 \pm 0,53$, $-46,23 \pm 0,58$, $-42,30 \pm 0,31$ кДж·моль $^{-1}$. Тиомочевинаның донорлық қабілеттілігі басқа алифатты және ароматты амидтермен салыстырғанда жоғары екендігі дәлелденді.

F.A.Abdyldaeva

Thermo chemistry of cadmium halides with thiourea complexes

The results of thermo chemical investigation of complexes of cadmium halides with thiourea were considered in this article. Thiourea was established to be a strong σ -donor. The enthalpy of formation of crystal cadmium halides complexes with thiourea CdCl₂·(NH₂)₂CS_(k), CdBr₂·2(NH₂)₂CS, CdJ₂·2(NH₂)₂CS was studied by the calorimetric methods, its meanings being equal to $-34,79 \pm 0,53$, $-46,23 \pm 0,58$, $-42,30 \pm 0,31$ kJ·mole $^{-1}$. Donor ability of thiourea is higher than that of aliphatic and aromatic amides.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ӘОЖ 547.972

Ф.Ж.Байсалова¹, Р.Ш.Ерқасов¹, Б.Г.Киселев¹, Ж.К.Урбисинов²

¹Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана (e-mail: galya_72@mail.ru);

²Қазақ тәгам академиясы, Алматы

***Haloxylon ammodendron* Bge. майқышқылды және минералды құрамдары**

Haloxylon ammodendron Bge. жер үсті бөлігінің әр түрлі мүшелерінің майқышқылды құрамы газхроматография әдісімен зерттелген. Өсімдік шикізаттағы жер үсті бөлігінің күл қалдығында минералды құрам индуктивті байланысқан плазмасымен эмиссиялық спектрометрде анықталған. Шикізаттың жер үсті бөлігінің радиациялық фоны «Прогресс» бағдарламасымен қамтамасыз етілген есептеген үлгілерде радионуклидтердің белсенделілігін өлшеу әдісімен сцинтиляциялық гаммаспектрде жүргізілген.

Кілтті сөздер: *Haloxylon ammodendron* Bge., майқышқылды құрам, минералды құрам, радионуклидтердің белсенделілігі, газхроматографиялық зерттеу.

Қазақстан Республикасының фармацевтика өндірісін нығайту мақсатында жана фармацевтикалық дәрі-дәрмектерді жасау Қазақстанның жабайы өсімдіктер флорасын терең зерттеуді талап етеді. Сондықтан құрамында биологиялық белсендер заттары (флавоноидтары, фенолқышқылдары, аминқышқылдары, фенолдары, кумариндері, алкалоидтары, көмірсулары) бар өсімдіктерді іздеу өзекті мәселе болып табылады.

Қазақстанның шөл және шөлейт далаларында сексеуілдің 3 түрі кездеседі: ақ, немесе құмды, (*Haloxylon persicum* Bge.), кара (*Haloxylon aphyllum* Iljin) және зайсан сексеуілі (*Haloxylon ammodendron* Bge.).

Haloxylon ammodendron Bge. (*H. ammodendron* Bge.) Қазақстан аймақтарының тау бөктерлі, шөлді, қырышықты-сазды жерлерінде, өзен сағаларында көптеп кездеседі. Оның басым бөлігі көп бұтақты және қатты майықсан, биіктігі 1,5–2,5 м, кейде 3 м дейін жетеді. Бұтақтары жінішке, ұзын, жапырақты ауыстыратын жасыл шыбықтармен қапталған. Жапырақтары кішкене қабыршақтарға айналған. Гүлдері ұсақ, байқалмайтын, осы қабыршақтардың қалталарында орналасқан. Гүлсерік 5 жапырақ, 5 атальқтан және 2–5 тұмсығы бар бір аналықтан құралады. Орауында бір тұқым бүршігі бар, одан спираль түрінде оралған ұрығы бар тұқым дамиды. Дәні қатты, жақсы отын береді [1].

H. ammodendron Bge. (*Chenopodiaceae*) фитохимиялық құрамы өте аз зерттелген. Оның құрамынан *ammodendrine* алкалоиды табылған [2].

Берілген мақаланың мақсаты *H. ammodendron* Bge. жер үсті бөлігінің майқышқылды және минералды құрамдарын зерттеу болып табылады.

Майлар тірі ағза үшін энергетикалық материал екендігі белгілі. Сонымен қатар А, Д, Е, К дәрумендерінің еруіне және ағзаға сіңуіне мүмкіндік береді. Сонымен бірге эндогендік судың көзі және ағзадағы жылуды сактаушы болып табылады.

Линолен, линоль, арахидон сияқты қанықпаған май қышқылдары орталық жүйке жүйесінің, көбейу мүшелерінің қалыпты қызмет атқаруында маңызы зор. Қанықпаған поликишқылдар жасуша қабықшаларының құрылымдық компоненттерінің құрамына кіреді. Холестерин терінің тургорын ұстап тұруға жағдай жасайды. Майлар ретикулоэндотелиалды жүйелердің қоздыруышы болғандықтан, олардың жетіспеушілігі ағзаның иммундық қабілетінің нашарлауына әкеп соктырады [3].

Өсімдіктер мен жануарлар ағзасында шамамен 76 элемент бар екендігі анықталған. Өсімдіктерде, жануарлар да бейорганикалық табиғаттағы химиялық элементтерден құралған. Сол себепті топырақ, су және тірі ағза арасында тығыз байланыс және минералдық заттардың өзара алмасуы бар.

Макроэлементтердің негізінен ұлпаларды түзуге жұмсалатындығы, ал микроэлементтердің атқаратын функциясының сан қылы екендігі белгілі. Микроэлементтер гормондармен, дәрумендермен, аминқышқылдарымен, ферменттермен комплекстік қосылыстар түзіп, металл катализдік орталық бола отырып, биохимиялық процестердегі белсенделілікті арттыруға мүмкіндік береді.

Макро- және микроэлементтер тыныс алу процестерінде, қандагы қышқылды-сілтілік тепе-тендікті сактауда маңызы зор.

Макро- және микроэлементтер көмегімен ағзадағы су, ақуыздық, көмірсу, липидтік алмасулар, уларды заарсыздандыру жүзеге асады. Жануарлардың өсуі, дамуы да макро- және микроэлементтерге тәуелді [4].

Ағзада микроэлементтердің жетіспеушілігімен қатар, шамадан тыс артықшылығы да зиянды құбылыс — химиялық гомеостазға әкеліп соктырады. Мысалы, марганец ағзада артық мөлшерде болса, қан плазмасындағы мыстың мөлшері артып (марганец пен мыстың синергизмі), ал бүйректегі мөлшері кеміп кетеді (антагонизм). Азық-тұлға өнімдеріндегі молибден мөлшерінің артуы бауырдағы мыс мөлшерінің жоғарлауына әкеледі. Мырыштың артық болуы темірлі ферменттердің белсенделілігін әлсіретеді (мырыш пен темір антагонизмі) [5].

Газхроматографиялық зерттеу барысында *H. ammodendron Bge.* жер үсті бөлігінің түрлі мүшелерінен (сабактары, ғұлдері) мөлшері бойынша шамалас жеті түрлі май қышқылдары анықталған (1-кесте). Ғұлдерінде май қышқылдарының жалпы мөлшері (5,80 %) көбірек екендігі байқалады. Қанықпаған (линоль, олеин) және қаныққан пальмитин қышқылдары сабактарының да, ғұлдерінің де май қышқылды құрамының негізігі бөлігін құрайды.

1 - к е с т е

H. ammodendron Bge. жер үсті бөлігінің майқышқылды құрамы, %

Қышқыл	Сабактары	Ғұлдер
Миристин	1,26	1,26
Пальмитин	17,75	17,75
Стеарин	3,56	3,55
Миристолеин	0,14	0,13
Олеин	18,70	18,70
Линоль	51,98	51,98
Линолен	6,62	6,62
Май қышқылдарының жалпы мөлшері	3,57	5,80

H. ammodendron Bge. жер үсті бөлігінің минералдық құрамын анықтау үшін, өсімдік алдын ала кептіріліп, ұсақталып, арнайы әдістеме бойынша күл қалдықтарына айналдырылды [6]. Тәжірибе нәтижелерінің мәліметтерінен (2-кесте) өсімдіктің күл қалдықтарынан 43 макро- және микроэлементтердің табылғандығын көруге болады. Биогенді элементтерден фосфор; эссенциалды (өмірлік қажет) — темір, мыс, мырыш, марганец, хром, молибден, кобальт; шартты эссенциалды — мышьяк, бор, литий, никель, ванадий; шартты улы және улы — алюминий, кадмий, қорғасын, бериллий, барий, висмут, таллий, сурьма, германий, алтын, индий, күміс, титан, теллур, уран, вольфрам, қалайы, цирконий. Өсімдіктің қарастырылған барлық мүшелерінде ең көп мөлшерде титан, стронций, темір; ең аз мөлшерде — уран, галлий, лантан, бор, скандий кездесетінін байқауға болады.

Әдеби мәліметтерден құргақ өсімдікке қайта есептегендеге рұқсат етілген шекті концентрациясы (РЕШК) қорғасын үшін 0,5 мг/кг; мыс — 10 мг/кг; мырыш 50 мг/кг аспауы қажет екендігі белгілі [6]. Талдау мәліметтеріне сүйенсек, мыстың мөлшері ғұлдің (32,3266 мг/кг), жемістің (118,5199 мг/кг) күлді қалдықтарында рұқсат етілген шекті концентрациясынан, сәйкесінше, 3 және 12 есе артық екендігін көрсетеді. Мырыштың мөлшері жемістің күлді қалдықтарында (82,4486 мг/кг) РЕШК-ден 1,6 есе артық, ал қорғасының мөлшері өсімдіктің барлық мүшелерінде РЕШК-ге сәйкес келеді.

Тірі ағзаларда радиobelсенді элементтер бар екендігі белгілі. α-, β-, γ-сәулелерін шығару барысында радиobelсенді кернеудің тұрақты өрісін туындалады. Осы өріс аз мөлшерде ағзадағы түрлі жүйелердің физиологиялық функцияларына оң ықпалын тигізіп, шамадан артып кеткен жағдайда ұлпалардың бұзылуына әкеледі [4].

H. ammodendron Bge. күл қалдықтарының минералдық құрамының нәтижелері

№	Элемент	Өсімдіктердің жекелеген мүшелерінің күл қалдықтарындағы элементтердің мөлшері (курғақ өсімдікке қайта есептелген, мг/кг)		
		гүлдері	сабактары	жемістері
1	Гафний	<0,0020	<0,0007	<0,0024
2	Индий	<0,0081	<0,0027	<0,0098
3	Уран	<0,0002	<0,0001	<0,0002
4	Тантал	<0,0006	<0,0002	<0,0007
5	Галлий	<0,0002	<0,0001	<0,0002
6	Скандий	<0,0006	<0,0002	<0,0007
7	Фосфор	489,9000	148,6743	937,8288
8	Сурьма	<0,0020	<0,0007	<0,0024
9	Марганец	46,2470	19,0762	73,5379
10	Корғасын	<0,0121	<0,0040	<0,0147
11	Титан	105,2352	23,8786	164,7504
12	Цирконий	48,0332	15,7839	63,4007
13	Мышьяк	<0,0040	<0,0013	<0,0049
14	Вольфрам	<0,0003	<0,0001	<0,0004
15	Хром	6,4068	2,0744	6,9597
16	Никель	4,6610	1,7602	7,8336
17	Германий	<0,0060	<0,0020	<0,0073
18	Висмут	<0,0020	<0,0007	<0,0024
19	Барий	7,3705	3,2123	5142,7584
20	Бериллий	<0,0002	<0,0001	<0,0002
21	Ниобий	<0,0060	<0,0020	<0,0073
22	Молибден	<0,0010	<0,0003	<0,0012
23	Қалайы	<0,0004	<0,0001	<0,0005
24	Ванадий	0,3407	0,1261	0,3623
25	Церий	24,7766	13,9136	54,1008
26	Литий	12,9226	2,3011	12,7296
27	Лантан	<0,0002	<0,0001	<0,0002
28	Кадмий	<0,0081	<0,0027	<0,0098
29	Медь	32,3266	2,0710	118,5199
30	Иттербий	<0,0002	<0,0001	<0,0002
31	Иттрий	<0,0100	<0,0033	<0,0024
32	Мырыш	27,4337	5,4107	82,4486
33	Күміс	<0,0020	<0,0007	<0,0924
34	Кобальт	<0,0010	<0,0003	<0,0012
35	Стронций	139,3600	77,5854	295,7184
36	Алтын	<0,0100	<0,0033	<0,0122
37	Таллий	<0,0020	<0,0007	<0,0024
38	Темір	239,1984	130,5452	506,7115
39	Платина	<0,0020	<0,0007	<0,0024
40	Торий	<0,0020	<0,0007	<0,0024
41	Теллур	<0,0020	<0,0007	<0,0024
42	Бор	<0,0006	<0,0002	<0,0007
43	Алюминий	37,5984	11,2389	5870,30

Осы мақсаттагы *H. ammodendron Bge.* жер үсті бөлігінің радиациялық фонын анықтау радионуклидтердің белсендерділігін өлшеу әдістемесінің көмегімен «Прогресс» бағдарламасы бойынша сцинтиляциялық γ -спектрометрде іске асырылды [7].

Жоғары белсендерділікке ие изотоп — ^{40}K (230 Бк/кг); орташа — ^{238}Th (6,6 Бк/кг); ең төменгі белсендерділік көрсеткен изотоптар ^{137}Cs (1,6 Бк/кг) және ^{226}Ra (0,4 Бк/г) (3-кесте). Бұл алынған мәліметтер өсімдіктің радиофоны қалыпты талаптардан ауытқымайтындығын көрсетеді.

H. ammodendron Bge. радионуклидтерінің меншікті белсенеділігі

№	Радионуклидтер	Радионуклидтердің меншікті белсенеділігі, Бк/кг
1	^{137}Cs	1,6
2	^{40}K	230
3	^{226}Ra	0,4
4	^{238}Th	6,6

Сонымен, *H. ammodendron Bge.*-нің жер үсті бөлігінің түрлі мүшелерінің майқышқылды, минералды құрамдарына салыстырмалы талдау жүргізілген. Өсімдіктің қарастырылған мүшелерінде 7 май қышқылдары, 43 макро- және микроэлементтер анықталған.

Tәжірибе бөлімі

Өсімдік үлгілері алдын ала ауда кептіріліп, ұнтақталды. Гамма-сәулелерінің спектрлері сцинтилляциялық γ -спектрометрде тығыздығы 50 мм, биіктігі 50 мм болатын натрий йодидінің кристалдарының көмегімен өлшенді [7].

Май қышқылдарын талдау «Хром-4» (Чехия) газхроматографында іске асырылды. Липидтерді метилдеу реакциясы натрий метилатының көмегімен 60–70 °C жүргізілді. Май қышқылдарының компоненттерінің идентификациясы май қышқылдарының метил эфирлерінің стандартты ерітінділерінің және салыстырмалы ұстау уақыты бойынша іске асырылды [8].

Өсімдіктің күл қалдықтарының минералдық құрамы индуктивті-байланысқан плазмалы эмиссионды спектрометрде «FROPILE PLUS» анықталған. Күл шикізатты өртеу арқылы Мемлекеттік фармакопеяның XI басылымында көрсетілген әдіспен алынды [9].

References

- Flora of Kazakhstan / Ed. by N.V.Pavlov. — Vol. 3 — Almaty: Science, 1960. — P. 906.
- CrossFire Beilstein Database. Substance identification (Beilstein (2010/01): Substances: Q01 hit 1, BRN 84619.
- Skurikhin I.M., Tutelian V.A. Manual on methodic of foodstuffs' quality and safety analysis. — M.: Medicine, 1998. — P. 340.
- Chemical elements and aminoacids in plants, animals and human lives. — Kiev: Science, 1974.
- Podolskyi S.U., Osetskyi S.U. Contemporary criobiological technologies, vegetable raw material recycling. — Kharkov: NTU «HPI», 2001. — P. 210.
- Makarova O.A. The water-soil-plant system's monitoring at the Irtish river shore zones // Book of abstracts of International scientific-practical conf. «The actual problems of ecology and natural resources usage in Kazakhstan and neighbor territories». — Pavlodar, 2007. — Vol. 1. — P. 88–89.
- Antropov S.U. Methodics of radionuclide activity measurement in counting patterns on cintillational gamma-spectrometer with the help of «Progress» software. — M., 1996.
- Vegetable oils. Fatty acid components' determination methods: State standard 30418–96. — Minsk, 1997. — P. 6.
- State Pharmacopeia of USSR. Ed. XI. — 2nd ed.: General methods of analysis. Medical vegetable raw materials. — M.: Medicine, 1989. — P. 400.

Г.Ж.Байсалова, Р.Ш.Еркасов, Б.Г.Киселев, Ж.К.Урбисинов

Жирнокислотный и минеральный состав *Haloxylon ammodendron Bge.*

Методом газовой хроматографии изучены жирнокислотные составы различных органов надземной части *Haloxylon ammodendron Bge.* Определен минеральный состав зольных остатков надземной части растительного сырья с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Проведены измерения радиационного фона надземной части сырья по методике измерения активности радионуклидов в счетных образцах на сцинтилляционном гамма-спектрометре с использованием программного обеспечения «Прогресс».

G.Zh.Baisalova, R.Sh.Erkasov, B.G.Kiselev, Zh.K.Urbisinov

Fatty acid and mineral contents of *Haloxylon ammodendron* Bge.

Fatty acid compositions of different organs of *Haloxylon ammodendron* Bge. overground part were studied by means of gas chromatography. Mineral content of cinder remains of overground part of vegetable raw material was determined with the help of emission spectrometer with inductively linked plasma. The radiation background of the raw material over ground part was measured according to radionuclide activity technique in counting patterns on scintillation gamma spectrometer with the help of «Progress» software.

G.Zh.Baisalova¹, G.Ozek², K.H.C.Baser², R.Sh.Erkasov¹¹*L.N.Gumilev Eurasian national university, Astana (e-mail: galya_72@mail.ru);*²*Anadolu University, Eskisehir, Turkey*

The volatile compounds of some halophytes from Kazakhstan

For the first time volatile components of the aerial ground part of *H. belangeriana* Botsch and *H. ammodendron* Bge collected in Southern and Southern-Eastern part of Kazakhstan were identified by gas chromatography. Volatile components of *H. belangeriana* Botsch's leaves, *H. ammodendron* Bge's stems were extracted by the hydrodistillation method, *H. ammodendron* Bge's fruits by microdistillation method. Qualitative and quantitative content of volatile components of the above mentioned plants' organs differ from each other. 28 volatile components for the leaves of *H. belangeriana* Botsch. were identified; 31 — fruits, 37 — stems of *H. ammodendron* Bge.

Key words: volatile components, *belangeriana* Botsch, *ammodendron* Bge, chemical composition of the volatiles, halostachys.

Two species of halophytes *Haloxylon ammodendron* Bge. (*H. ammodendron* Bge.) and *Halostachys belangeriana* Botsch. (*H. belangeriana* Botsch.) belong to the family Chenopodiaceae which comprises 100 genera and 1400 species [1]. In Kazakhstan this family is represented by 53 genera [2].

Halostachys is monotypic genus, containing the single species *H. belangeriana* Botsch. *Halostachys* affects toxically the plant pests. Plants are 3.5 m tall. Stems erect, much branched; older branches are usually leafless, annual ones blue-green, fleshy, jointed, densely finely papillate. Leaves opposite are scale-like, connate basally, apex is acute. Spikes are decussate, terete, 15–30 × 2–3 mm; peduncle is jointed. Perianth is obovoid, apically 3-lobed; lobes are incurved. Ovary is ovoid, subulate, papillate. Utricle is ovoid too; pericarp is membranous. Seeds are red-brown, ovoid or cylindric-ovoid, 6–7 mm in diameter. Flowers and fruits in between July-September.

Only three species of genus *Haloxylon* are found in Kazakhstan: *H. aphyllum* Bge. (black saxaul), *H. persicum* Bge. (white saxaul) and *H. ammodendron* Bge. (*zaisanii* saxaul). *H. ammodendron* Bge.'s shrub up to 2 meters, with thick gnarled trunk of light green colour, leaves undeveloped, obtusish; puberulous fruiting calyx has large suborbicular wings

The genus *Haloxylon* is traditionally reported for its toxicity and applied externally on scorpion and snake stings. The ash is used for internal ulcers [3, 4].

Early phytochemical studies on *H. belangeriana* Botsch. have indicated the presence of alkaloid (halostachine) [5]. The composition of lipids from the aerial parts of *Halostachys caspica* C.A.Mey. was determined [6]. Neutral lipids (NL, 62.1 %) dominated the total lipids (TL) of this plant. More than a third of the NL was esters of aliphatic alcohols and phytosterols (FAE). Fatty acids 16:0, 18:1, and 18:2 dominated the acids of FAE; 16:0, 18:1, and 18:3, the phospholipids. The principal fatty acids of glycolipids were unsaturated acids (68.3 %) with linolenic acid dominating (44.9 %).

In the mentioned work research-scientific complex is carried out on finding out, extracting and separating biologically active substances which can be found in *H. belangeriana* Botsch. [7]. It is found out, that basic groups of biologically active substances can be represented by flavonoids, amino acids, phenols, kumarin, alklooids, vitamins C, E, macro- and microelements. Also, phytochemical value of the mentioned plant which grows in Almaty, Semipalatinsk, Qzylorda regions, and it is claimed that in plants growing in Semipalatinsk region the amount of plavonoids, amin acids organical acids are higher than in pants from other regions.

The new chemical compounds 12-(7'-oxymethylen), kumarin 17-O- α -D-glukopiranozido-12,16,16,20-tetramethyl-13-en-decalin were isolated and characterized. In individual condition such flavonoids as: chrisoeriol-7-O- β -D-glukopiranozil-(6-1)-O- α -L-ramnopiranozid, isoramnitin-3-O- β -D-glukopiranosil-(6-1)- α -L-arabopiranosid, 3-O- β -D-glukopiranosil (6-1)-arabopiranesido-7-O- α -L-ramnopirananesid-5,4-dihydroxy-3-metoxy-flavonol were extracted from ethylacetat fraction by chromatography on polyamide. Water-alcohol based phyto preparation extract of *H. belangeriana* Botsc on concentration 400 mg/mL inhibits mushroom *allescheria doydii* for 50 %, mushroom *trichophyton mentagrophytes* 49.23 %, and ethyl acetate extract inhibits *candida albicans* 51.62 %

H. ammodendron Bge. very few researches were done on it's phytochemical content. Alkaloid ammodendrine was found in it [8]. The qualitative composition and quantitative content of the biological active compounds of aerial part of *H. ammodendron* Bge. were found to be as: flavonoids (0.60 %), phenolic acids (1.49 %), carbohydrates (1.56 %), amino acids (1,18 %) and tannins (3.64 %). In the mineral composition of the ashy residue of the plant material 42 elements were found with strontium, iron, phosphorus and manganese as major constituents [9]. Extracts from the aerial part of *H. ammodendron* Bge. show high antioxidant activity [10].

Literature surveys revealed that volatile compounds of the aerial parts of *H. ammodendron* Bge. and *H. belangeriana* Botsch. has not been chemically studied previously and this article deals with the detailed quantitative analysis of the volatiles prepared by hydrodistillation and microdistillation by GC/FID and GC/MS.

28 compounds of *H. belangeriana* Botsch. were characterized, representing 88 % of the total volatiles which were detected and are listed in table 1 with their percentage composition. The major volatile components such as hexadecanoic acid (24.3 %), hexahydrofarnesyl acetone (14.5 %), tricosane (7.3 %), pentacosane (7.1 %), heptacosane (5.1 %), heneicosane (2.7 %), 4-vinyl guaiacol (2.6 %), 3,4-dimethyl-5-pentylidene-2(5H)-furanone (2.2 %), docosane (2.2 %) were found.

Table 1
Chemical composition of the volatiles from leaves of *H. belangeriana* Botsch.

RRI	Compound	Leaves, %	RRI	Compound	Leaves, %
1400	Nonanal	1.0	2179	3,4-Dimethyl-5-pentylidene-2(5H)-furanone	2.2
1496	2-Ethyl hexanol	0.9	2218	4-Vinyl guaiacol	2.6
1500	Pentadecane	0.6	2220	6,10,14-Trimethylpentadecan-2-ol	1.3
1562	Octanol	0.8	2220	3,4-Dimethyl-5pentyl-5H-furan-2-one	1.0
1600	Hexadecane	1.6	2224	Docosane	2.2
1700	Heptadecane	1.6	2307	Tricosane	7.3
1800	Octadecane	1.2	2400	Tetracosane	1.6
1868	(E)-Geranyl acetone	1.3	2500	Pentacosane	7.1
1900	Nonadecane	1.1	2600	Hexacosane	1.3
1958	(E)-β-Ionone	1.5	2607	1-Octadecanol	1.0
1993	trans-β-Ionone-5,6-epoxide	0.3	2622	Phytol	0.9
1995	(E)-5-Eicosene*	1.0	2700	Heptacosane	5.1
2100	Heneicosane	2.7	2740	Anthracene	tr
2131	Hexahydrofarnesyl acetone	14.5	2931	Hexadecanoic acid	24.3
TOTAL					88.0

RRI — Relative retention indices calculated against n-alkanes; % calculated from FID data; tr — Trace (<0.1 %).

Qualitive and quantitative composition of volatile compounds of fruits and stems of *H. ammodendron* Bge. differ from each other. 31 compounds in fruits, 37 in stems of *H. ammodendron* Bge. were identificated.

The fruits of *H. ammodendron* Bge. were found to be rich in 2,4-dimethylether phloroacetophenone (16,5 %), heptacosane (13.9 %), hexadecanoic acid (13.0 %), hexahydrofarnesyl acetone (10.1 %) nonacosane (8.8 %), pentacosane (4.2 %); whereas stem in — hexadecanoic acid (37.6 %), phytol (9.9 %) (table 2).

Thus, for the first time researches on overground parts of *H. ammodendron* Bge. и *H. belangeriana* Botsch. were carried out by gas chromatography method.

Table 2

Chemical composition of the volatiles from the aerial parts of *H. ammodendron* Bge.

RRI	Compound	Fruit, %	Stem, %	RRI	Compound	Fruit, %	Stem, %
1198	Dehydro-1,8-cineole		0.3	2131	Hexahydrofarnesyl acetone	10.1	3.4
1203	Limonene		0.2	2179	3,4-Dimethyl-5-pentylidene-2(5)-furanone		0.6
1244	Amyl furan (2-pentyl furan)		0.3	2179	Tetradecanol		0.8
1360	Hexanol		0.3	2181	Isothymol (2-Isopropyl-4-methyl phenol)	1.1	0.1
1400	Nonanal	2.2	0.4	2218	4-Vinyl guaiacol	1.9	0.2
1400	Tetradecane	0.5		2220	3,4-Dimethyl-5-pentyl-5H-furan-2-one	0.3	tr
1500	Pentadecane	0.3	0.3	2221	Isocarvacrol (4-Isopropyl-2-methyl phenol)	0.4	
1506	Decanal	0.4	0.1	2226	Methyl hexadecanoate (methyl palmitate)	0.4	
1525	Theaspirane A		0.3	2239	Carvacrol		0.5
1541	Benzaldehyde	1.3		2298	Decanoic acid	0.8	
1569	Theaspirane B		0.2	2301	Dibenzofurane		0.3
1600	Hexadecane	0.3		2307	Tricosane	0.3	0.5
1673	Safranal		0.9	2380	Dihydroactinidiolide	2.5	
1700	Heptadecane	0.4		2382	9-H-Fluorene		2.1
1706	6-Terpineol	0.4	0.4	2395	Hexylcinnamic aldehyde		0.3
1763	Naphthalene		0.3	2397	Farnesyl acetone		0.5
1827	(E, E)-2,4-Decadienal		tr	2500	Pentacosane	4.2	1.4
1830	Tridecanal	1.1		2503	Dodecanoic acid	2.3	3.3
1838	(E)- β -Damascenone		0.4	2600	Hexacosane		0.2
1868	(E)-Geranyl acetone	0.8	1.4	2607	1-Octadecanol	0.6	
1910	1-Izobutyl 4-isopropyl 3-isopropyl 2,2-dimethyl succinate		0.3	2615	2,4-Dimethylether phloroacetophenone (Adams, 97 %, WileyNIST)*	16.5	
1933	Tetradecanal	0.4		2622	Phytol	0.5	9.9
1958	(E)- β -Ionone		1.2	2670	Tetradecanoic acid	1.7	
1973	Dodecanol	1.9	tr	2700	Heptacosane	13.9	
1985	Trans- β -Ionone-5,6-epoxide		tr	2900	Nonacosane	8.8	5.4
2041	Pentadecanal	0.3		2931	Hexadecanoic acid	13.0	37.6
					TOTAL	89.6	74.4

RRI — Relative retention indices calculated against n-alkanes; % calculated from FID data; tr — Trase (<0.1 %); * — Tentative identified.

Experimental

Plant Material and Isolation Procedure

Aerial parts of *H. belangeriana* Botsch. and *H. ammodendron* Bge. were collected in May 2009 from Kzylorda region in the South Kazakhstan and in September 2008, during the fruiting stage, in Almaty province of the South-Eastern Kazakhstan correspondingly.

H. belangeriana Botsch.'s leaves, *H. ammodendron* Bge.'s stem were dried at room temperature, crushed plant were hydro-distilled using a Clevenger-type apparatus for 3 h. The *H. ammodendron* Bge.'s fruit prepared by the same way passed the microdistillation (Eppendorf MicroDistiller).

Analysis

The volatiles were analyzed by capillary Gas Chromatography-Flame Ionization detection (GC/FID) and Gas Chromatography-Mass spectrometry (GC/MS) using an Agilent 5975 GC-MSD system. The same column and analysis conditions were used for both GC/MS and GC/FID. HP-Innowax FSC column was used with helium as a carrier gas. GC oven temperature was kept at 60 °C for 10 min and programmed to 220 °C for 10 min and then programmed to 240 °C at a rate of 1 °C/min. The split ratio was adjusted at 40:1. Flame ionization detection and injector temperature were performed at 250 °C. Mass spectra were taken at 70 eV. Mass range was from *m/z* 35 to 450. The GC-FID analysis was carried out using an Agilent 6890N GC system. In order to obtain same elution order with GC/MS, simultaneous injection was done by using the same column and appropriate operational conditions. Identification of the volatile constituents was achieved by parallel comparison of their retention indices and mass spectra with data stored in the Wiley GC/MS Library,

MassFinder software 3.0, Adams Library, NIST Library and Baser Library of Essential Oil Constituents. Relative percentage amounts of the separated compounds were calculated from FID chromatograms.

References

- 1 *Akzhigitova N.I.* Halophyte plants of middle Asia and it's indicational properties. — Tashkent, 1982. — P. 192.
- 2 Flora of Kazakhstan. — Vol. IX. — Almaty: Nauka Kazakhskoi SSR, 1996. — P. 304.
- 3 *Chopra R.N., Nayar S.L., Chopra I.C.* Glossary of Indian Medicinal Plants. — Counsil of Scientific and Industrial Research. — New Delhi, 1956.
- 4 *Sastri B.N.* The Wealth of India. — Council of Scientific and Industrial Research. — New Delhi, 1959.
- 5 *Manske & Holmes.* The Alkaloids. — Vol. III. — Chapter 22. — 1953.
- 6 *Asilbekova D.T., Tursunkhodzhaeva F.M., Nigmatullaev A.M.* Chemistry of Natural Compounds. — Vol. 45. — № 3. — New York: Springer, 2009.
- 7 *Burasheva G.* Thesis ... doct. of chemical sciences. — Department of Chemistry, Kazakh National University. — Almaty, 2003. — 52 p.
- 8 CrossFire Beilstein Database. Substance identification (Beilstein (2010/01): Substances: Q01 hit 1, BRN 84619.
- 9 *Baisalova G.Zh.* Phytochemical investigation of Haloxylon ammodendron Bge. // Book of Abstracts of VIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, 15–17 June 2009. — Eskisehir, Turkey. — P. 154.
- 10 *Rakhmadijeva S.B., Mynbayeva Zh.T., Baisalova G.Zh.* Biologically active substances of certain euhalophytes and xerophytes of Kazakhstan // Book of Abstracts of VIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds, 15–17 June 2009. — Eskisehir, Turkey. — P. 114.

Г.Ж.Байсалова, Г.Озек, К.Х.С.Базер, Р.Ш.Ерқасов

Қазақстан өсімдіктерінің кейбір ұшқыш галофит қосылыстары

Алғаш рет Оңтүстік және Оңтүстік Шығыс Казакстанда жиналған, сәйкесінше, *H. belangeriana Botsch.* және *H. ammodendron Bge.* жер үсті болігінің ұшқыш қосылыстарының құрамы газхроматография әдісінің көмегімен анықталған. *H. belangeriana Botsch.*-тың жапырактарының, *H. ammodendron Bge.*-нің бұттақтарының ұшқыш қосылыстары — гидродистильдеу, ал *H. ammodendron Bge.*-нің жемістерінің ұшқыш қосылыстары микродистильдеу әдістер арқылы зерттелген. Жоғарыда келтірілген өсімдік мүшелерінің ұшқыш қосылыстарының сандық және сапалық құрамдары бір-бірінен ерекшеленеді. *H. ammodendron Bge.*-нің жапырактары үшін — 28; *H. ammodendron Bge.*-нің жемістері үшін — 31, сабактары үшін 37 ұшқыш қосылыстар сапалы түрде табылым сәйкестірілген.

Г.Ж.Байсалова, Г.Озек, К.Х.С.Базер, Р.Ш.Ерқасов

Летучие соединения некоторых галофитов Казахстана

Впервые методом газовой хроматографии определен состав летучих соединений надземной части *H. belangeriana Botsch.* и *H. ammodendron Bge.*, собранных в Южном и Юго-Восточном Казахстане, соответственно. Летучие соединения листьев *H. belangeriana Botsch.*, стеблей *H. ammodendron Bge.* получены методом гидродистилляции; а фруктов *H. ammodendron Bge.* — микродистилляции. Качественный и количественный состав летучих соединений приведенных выше органов растений отличаются друг от друга. Качественно идентифицированы 28 летучих соединений для листьев *H. belangeriana Botsch.*; 31 — фруктов, 37 — для стеблей *H. ammodendron Bge.*

У.М.Кабылбекова

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (e-mail: otkir_45@inbox.ru)

Принцип моделирования физико-химических свойств процесса твердения бетонных изделий

В статье описаны начальные физико-химические параметры застывания смесей бетона. Показано, что начальные показатели затвердевания бетона определяют конечные физические и механические свойства. Для определения показателей затвердевания даны электромодели уменьшения влажности. Отмечено, что с помощью предлагаемой электромодели можно в любое время определить время застывания и руководить показателями конечного затвердевания бетона.

Ключевые слова: параметры застывания, показатели затвердения бетона, электромодели уменьшения влажности.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований установлено, что процесс набора прочности бетонных изделий связан с изменением влажности, которая определяется количественным соотношением химически связанный (ХСВ) и свободной воды [1].

Несмотря на разнообразие представлений о химизме образования структур, содержание ХСВ и может быть выражено уравнением [1, 2]:

$$\frac{dw}{dt} = \gamma f(w), \quad (1)$$

где w_∞ — установившееся содержание ХСВ, при котором процесс гидратации прекращается; $w = w(t)$ — содержание ХСВ в текущий момент времени (рис. 1); $f(w)$ — функция, характеризующая зависимость скорости гидратации от отклонений концентрации от условий равновесия (предлагаемый вид показан на рисунке 2); γ — коэффициент ускорения или замедления реакции в зависимости от этапа структурообразования. В первом приближении определяется значением реакционной поверхности в данный момент структурообразования.

При $\gamma > 0$ содержание ХСВ согласно уравнению (1) увеличивается; при $\gamma < 0$ — уменьшается; при $\gamma = 0$ процесс гидратации прекращается. Поэтому явление возникновения и распада структур можно описать, задав единственную кривую (рис. 3).

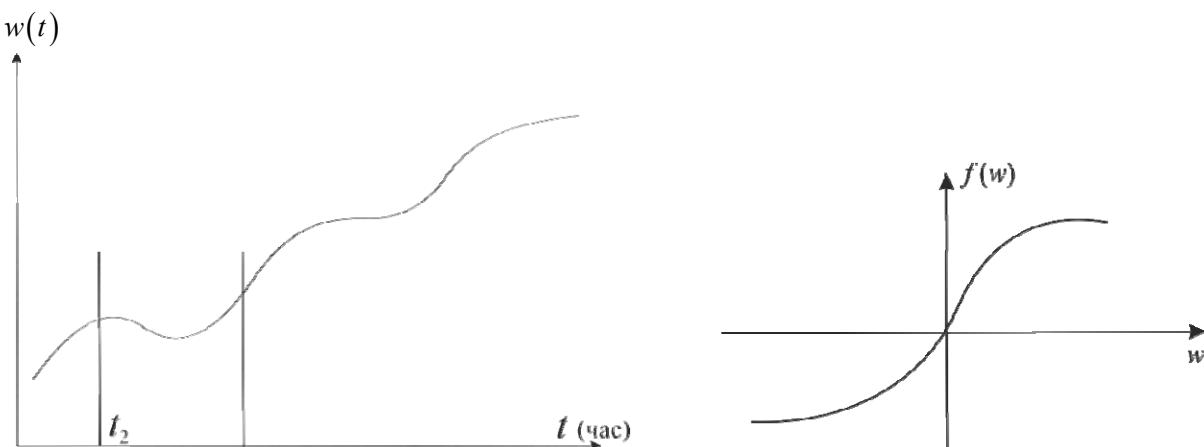
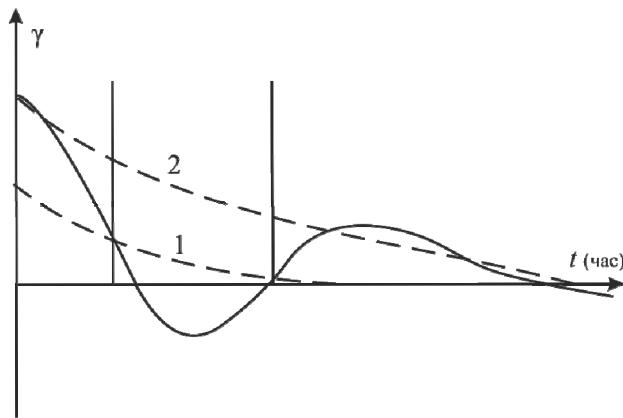


Рисунок 1. Кинетика ХСВ в процессе твердения

Рисунок 2. Зависимость скорости гидратации от влажности в условиях, близких к равновесным

По экспериментальным данным γ (рис. 3) имеет вид затухающих колебаний, полупериод которых примерно равен длительности первого выброса, а амплитуда быстро убывает. Поэтому в большинстве случаев можно ограничиваться первым периодом колебаний кривой [3].

Рисунок 3. Изменения коэффициента γ структурообразования

При больших t интерес представляет в основном апериодическая составляющая коэффициента γ , которая определяет изменение среднего значения ХСВ [2, 3].

Кривую γ удобно представить математически как решение дифференциального уравнения. Положив, что γ является суммой затухающих колебаний «2» и медленно меняющихся средних значений «1», запишем уравнение в форме

$$\frac{d^2\gamma}{dt^2} + 2\alpha_s \frac{d\gamma}{dt} + w_s^2 (\gamma - \gamma_m(t)) = 0, \quad (2)$$

$$w_0^2 \gamma = w_s^2 \gamma_m(t). \quad (3)$$

Параметры уравнения определяются по экспериментальным данным: в частности, $w_s = \frac{2\pi}{T}$ (T — длительность первого выброса); α_s — логарифмический декремент затухания.

Параметры определяются по начальному участку кривой, что позволяет найти значения ХСВ для интервалов времени больших T расчетным путем — на основании параметров начальных участков [3]. Измерения этой величины на начальных этапах твердения позволяют провести оценку прочности образца не ранее 3–7 суток после его изготовления, а для практических нужд часто бывает необходимо применение методов, позволяющих оценивать качество бетонных образцов или изделий до их затвердения. Такое прогнозирование можно осуществить на основе измерений содержания в образцах химически связанной и физически связанной («свободной») воды (СВ). Такие измерения представляют интерес для теории, так как начальная стадия гидратации легких бетонов почти не рассмотрена в литературе. Кроме того, изучение процесса гидратации позволяет прогнозировать плотность изделий, а следовательно, и общую пористость [2, 3].

Физико-химические характеристики процесса структурообразования бетона

Рассмотрим некоторые особенности твердения легкобетонных изделий. Исследования, проведенные в работе [3], свидетельствуют о том, что структурообразование легкого бетона происходит в несколько стадий. Первоначальная — быстрое соединение с водой гидрофильных минералов цемента, C3A, C2S, C4AF и гипса. В этот же период вода проникает в капилляры и более крупные поры легкого заполнителя, а также образуются этtringит, гидроалюминаты, гидроалюмоферриты, гелеобразные гидросиликаты, которые обволакивают зерна заполнителей и непрореагировавших минералов клинкера. Образование водных алюмосиликатов с ярко выраженной слоистой структурой и трубчатых кристаллов гидросиликатов кальция способствует появлению рыхлых участков оболочки, через которые вода диффундирует интенсивнее. По мере химического связывания воды (в процессе гидратации) происходит выделение большого числа кристаллогидратов в толще цементной частицы под оболочкой. Эти вторично образующиеся кристаллогидраты на определенной стадии разрушают первичную оболочку, что обуславливает начало основного периода гидратации. Отсюда следует, что общее водосодержание в цементном геле не влияет непосредственно на физико-химические процессы. Образующееся на определенной стадии в перенасыщенном ионном растворе гелеподобное вещество (водоалюмосиликаты) превращается затем в кристалл, окаймляя частицы непрогидратированного до конца цемента. Толщина каймы и суммарный объем в цементном камне зависят от толщины

сольватных оболочек и объема связанный в цементном геле воды. Степень образования указанных выше компонентов определяется по количественному изменению водоцементного отношения (В/Ц) и виду заполнителей. Значительный вклад в начальной стадии вносит образование слабо связанный воды, так как энергия связи быстро гидратирующих минералов (C3A C4AF) сравнительно невелика.

В работе [1] для измерения ХСВ применен непосредственный метод высушивания, при котором становится невозможным дальнейшее исследование образца в условиях естественного твердения. В данной работе использован неразрушающий метод контроля, основанный на нелинейных свойствах новообразований, характеризуемых частотными зависимостями. Следует заметить, что нелинейные свойства микроструктур, образовавшихся на первой стадии твердения, состоящих из малорастворимых этtringитов и заполнений, которые содержат пресыщенные растворы различных солей, можно наблюдать только в высокочастотных полях [3]. По мере возрастания ХСВ увеличиваются микрокристаллы и микроподключения: каналы и поры разделяются диэлектрическими пробками, и структура твердеющего бетона имеет кристаллическую структуру, аналогичную частицам аморфного вещества, являющимся полярным диэлектриком. Следует заметить, что у полярных диэлектриков наблюдается увеличение индукции в области насыщения, сопровождаемой электронной и ионной поляризацией в области высоких частот, при этом изменение индукции отстает от изменения напряженности поля. Эти обстоятельства позволяют произвести исследования электрофизических свойств твердеющей бетонной смеси в полях высокой частоты [4, 5].

Таким образом, микро- и макропористая структура цементного камня и состояние влаги в нем существенно влияют как на технологические свойства бетона, так и на протекание химических реакций.

Высокочастотные исследования процесса структурообразования бетонной смеси

В высокочастотном диапазоне исследуемый материал может быть представлен в виде некоторой цепи с сосредоточенными параметрами из активного (R) и реактивных (L и C) элементов, значения которых меняются с изменением влажности [6]. Например, бетонная смесь, содержащая значительное количество свободной влаги в начальный период твердения, имеет активную проводимость с небольшим значением индуктивности. Это объясняется тем, что каналы, заполненные водой с минимальными примесями, являются проводником, в результате чего образуется сеть проводников в полуизолирующей среде. Такая структура обладает, в основном, активной проводимостью благодаря каналам, образующим сквозную структуру с некоторой индуктивностью за счет наводимых в объеме образца магнитных полей. По мере химического связывания воды каналы (поры) разделяются диэлектрическими пробками кристаллогидратов и воздуха, и ток проводимости убывает, убывают и индуктивные составляющие. Уменьшение содержания свободной влаги обуславливает появление и рост емкостной составляющей, характеризуемой токами смещения. После связывания большой части влаги структура бетона представляет собой диэлектрик с распределенными внутри проводниками-зернами, с остатками влаги в проводящих порах и с преобладанием реактивной — емкостной проводимости.

Таким образом, в результате частотных исследований процесса твердения бетона установлено, что с уменьшением влажности проводимость бетона имеет комплексный характер: в одних случаях она четко выражена во времени, в других — на него накладывается процесс разрушения структур. Эти обстоятельства позволяют представить процесс структурообразования бетонной смеси в виде некоторой цепи с сосредоточенными параметрами из активного сопротивления (R) и реактивных (L и C) элементов (рис. 4).

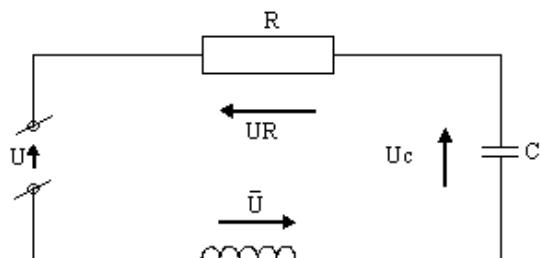


Рисунок 4. Электрическая цепь R, L, C , питаемая синусоидальным напряжением $U = Um \sin \omega t$

Пример моделирования электрической цепи

Рассмотрим процессы, происходящие в электрической цепи синусоидальным переменным входным напряжением $U = U_m \sin \omega t$ (рис. 3). При этом i создает падение напряжения $U_r + UL + U_c$. Эти падения уравновешивают напряжение U .

Следовательно,

$$U_r + UL + U_c = U_m \sin \omega t, \quad (4)$$

где $U_r = Ri$ — падение напряжения на сопротивлении; $U_L = L \frac{di}{dt}$ — ЭДС самоиндукции катушки;

$U_c = \frac{1}{C} \int i dt$ — напряжение на конденсаторе C ; i — ток в цепи.

Таким образом,

$$Ri + L \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \int i dt = U_m \sin \omega t, \quad (5)$$

в комплексном виде

$$RJ_m + j\omega LJ_m + \frac{1}{j\omega C} J_m = U_m. \quad (6)$$

Искомое значение тока имеет вид

$$J_m = \frac{U_m}{R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}}. \quad (7)$$

Знаменатель выражения (7) является комплексным сопротивлением Z электрической цепи, схема которой представлена на рисунке 4.

$$Z = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}. \quad (8)$$

Теперь необходимо найти фазовый угол ϕ комплексного сопротивления Z . Так как $j\omega L$ и $\frac{1}{j\omega C}$ откладываются по оси мнимых величин, а R — по оси действительных величин, то угол $\phi = \arg Z$ можно определить через дугу синуса или дугу тангенса.

Фазовый угол ϕ комплексного сопротивления Z равен

$$\phi = \arctg \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R}. \quad (9)$$

Построим дифференциальное уравнение, описывающее процессы в приведенной цепи (рис. 4). Процесс составления дифференциального уравнения обычно начинают с определения уравнений отдельных элементов, при необходимости учитывая их взаимное влияние.

Выразим ток и напряжение на элементах цепи через напряжение u_r на емкостном элементе:

- ток в контуре $i = Cdu_C / dr$;
- напряжение на резистивном элементе $u_r = ir = rCdu_C / dt$;
- напряжение на индуктивном элементе $u_L = \frac{Ldi}{dt} = LCd^2u_C / dt^2$.

Так как $u_L + u_r + u_C = u_{bx}$, то, подставив соответствующие напряжениям u_L и u_r выражения, получим:

$$LC \frac{d^2u_C}{dt^2} + rC \frac{du_C}{dt} + u_C = u_{bx}, \quad (10)$$

которое после введения обозначений

$$T = \sqrt{LC}; \quad \zeta = 0,5R\sqrt{\frac{C}{L}}$$

приводится к стандартному виду

$$T^2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + 2\zeta T \frac{\partial u}{\partial t} + u = U_{\text{BX}}, \quad (11)$$

где T — постоянное времени звена; ζ — коэффициент относительного затухания.

Отсюда следует, что выражения (2) и (11) представляют уравнение неустойчивого колебательного звена с передаточным коэффициентом $K=1$ [7].

Так как коэффициент относительного затухания ζ , как и декремент затухания α , в уравнении (2), меньше единицы, это соответствует комплексным корням характеристического уравнения [7]. Следует заметить, что процесс структурообразования бетона существенно отличается от электрической цепи, составленной из активного сопротивления R , емкости C и индуктивности L . Однако дифференциальные уравнения процесса одинаковы, следовательно, динамические свойства и переходные процессы, происходящие в них, одни и те же.

Предложенная электрическая модель позволяет учитывать такие активные свойства, как проводимость диэлектрика (утечки, потеря в диэлектрике) [3], так и поверхностные явления, влияющие на физико-механические свойства бетона. Кроме того, данная электрическая цепь позволяет произвести экспрессный контроль параметров начальной стадии твердения и осуществить оптимизацию процессов с помощью компьютерного моделирования электрической цепи (рис. 4) в системе Micro-Cap8 [8].

Исследование электрической модели процесса набора прочности имеет практический интерес в области проектирования строительных изделий и автоматизации производства бетона.

References

- 1 Gorchakov T.I., Bazhenov Yu.M. Building materials. — M.: Stroyizdat, 1986. — P. 120–300.
- 2 Bazhenov Yu.M. Technology of the concrete. — M.: High school, 1987. — 268 p.
- 3 Kabyrbekova U.M. Over radio-frequency studies (SVCH) of the set to toughness hard tel with geterostrukturoy. — M.: Works MADI, — 1990. — 12 c.
- 4 Vavilov V.S., Kekelidze N.P. Action of the radiations on semiconductors. — M.: Science, 1988. — P. 212.
- 5 Petrov K.S. Radiomaterials, radio components and electronics. — Piter, 2004. — 500 p.
- 6 Wolf Yu.S., Potter I.V. Electrical engineering and electronics. — M.: Publishers VZPI, 1992. — 317 p.
- 7 Voronov, Titov V.K. Bases to theories of the automatic regulation and upravleniya. — M.: High school, 1977. — 325 p.
- 8 Razevig V.D. Shemotekhnicheskoe modeling by means of Mikro-Cap8. — M.: Hot line, Telekom, 2003. — 365 p.

У.М.Қабылбекова

Бетон қоспасының қатаю кезеңіндегі физика-химиялық процестерді модельдеу принципі

Макалада бетон қоспаларының алғашқы қатаю мерзіміндегі физика-химиялық процестердің көрсеткіштері баяндалған. Бұл көрсеткіштер бетон материалдарының соңғы физикалық және механикалық қасиеттерін анықтауда колданылады. Қатаю процестердің көрсеткіштерін анықтау үшін бетон қоспасының ылғалдығының азаю электрмоделі берілген. Ұсынылған электр модель арқылы алғашқы қатаю мерзім көрсеткіштерін дер кезінде аныктап, бетон материалдарының соңғы көрсеткіштерін басқару мүмкіндіктері туады.

U.M.Kabylbekova

The principle of modeling physical & chemical characteristics of concrete products setting process

Initial physical and chemical parameters of concrete mixes setting were described in the article. Initial indices of concrete setting define final physical and mechanical properties of products. Electrical models of decreasing humidity were given for determination of setting indices. With the help of electrical model proposed one can determine setting time and to control the indices of final setting of concrete.

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ӘОЖ 547.944/945+548.737

Н.М.Ысмағұлова, Г.К.Мұқышева, Ж.С.Нұрмұғанбетов, Т.С.Сейтембетов,
А.Ж.Тұрмұхамбетов, С.М.Әдекенов

«Фитохимия» XFΘX АҚ, Караганды (e-mail: phytoinform@nursat.kz)

Глауцин алкалоиды N-оксид туындысының синтезі

Қазақстан өсімдіктерінің алкалоидті құрамы химиялық зерттелген. *Thalictrum foetidum* L. апорфинді алкалоид — глауцин бөлінген. Глауцин алкалоид негізінде оның N-оксиді туындысы синтезделген. Бірінші рет N-оксид глауциннің гидрохлориді алынған. Синтезделген қосылыстардың құрылышы спектралды сараптама (ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C) арқылы анықталған. Алынған қосылыстардың биологиялық белсендерлігі зерттелген. Синтезделген глауцин алкалоидының туындысы фагоцитоз белсендерлік көрсеткені анықталды және жаңа дәрілік заттарды алу үшін мүмкіндік береді.

Кілтті сөздер: глауцин алкалоид, фагоцитоз, глауциннің N-оксиді туындысы, *Thalictrum foetidum* L., глауцин N-оксид гидрохлоридінің синтезі.

Қазақстан флорасы пайдалы өсімдіктерге, оның ішінде ерекше маңызды болып саналатын дәрілік өсімдіктерге ете бай. Бұлардан жасалатын препараттардың қазіргі уақытта тиімділігі белгілі. Жергілікті өсімдік шикізатынан жаңа физиологиялық заттар және оларға сәйкес дәрілік препараттар алу үшін перспективті әрі өзекті болып табылады. Бұған табиғи қосылыстар арасында жоғары физиологиялық белсендерлігімен ерекшеленетін әрі күрделі құрылышты алкалоидтар жатады.

Қазіргі уақытта гетероциклді қосылыстар химиясы айтартылғатай тез дамуда. Олардың негізінде жоғары әсерлі дәрілік препараттар, өсімдіктер мен жануарлардың қорғауға түрлі химиялық заттар алынған. Бүтінгі күнге дейінгі органикалық химия бойынша жарияланымдардың көптен бір бөлігін гетероциклды қосылыстар химиясы құрайды. Олардың ішінде алкалоидтар класы маңызды саналады.

Алкалоидтардың химиялық модификациялары бірнеше мақсаттарды қамтиды, олардың ішінде маңызды болып жаңа өкілдерінің құрылымын тағайындау болып саналады. Алкалоидтар молекуласында бір немесе бірнеше азот атомының болуы жұптаспаған қос электрон жұбы болғандығы, көбінесе галогенді реагенттермен олардың химиялық қасиеттерін жоғарлатады. Төртіншілік гетероароматты алкалоидтар нуклеофильдермен әрекеттесуі мүмкін. Екіншілік немесе біріншілік азот атомы бар алкалоидтар галогенді қосылыстармен, альдегидтер мен кетондармен реакцияға оңай түседі. Алкалоидтар модификациясы және қасиеттерін зерттеуде Қазақстан ғалымдары да М.И.Горяев, Л.К.Клышев, М.Ж.Жүрінов, А.М.Ғазалиев, О.А.Нұркенов, С.Д.Фазылов үлкен үлес қости [1].

Көптеген алкалоидтар биологиялық белсендерлікten кең спектрлі қамтиды. Олар қабынуға, ісікке, жүрек-қан тамырлары ауруларына қарсы ем ретінде, анти микробты, гепатопротекторлы, антиаритмиялық, психотропты және т.б. белсендерліктер көрсетеді. Алкалоидты қосылыстардың табигатта көңінен таралуы, реакциялық қабілеттілігінің жоғары болуы биологиялық белсендерлікten өзгеру жоспары бойынша мақсатты бағытталған модификациялау мүмкіндігін айқындауды әрі медицина үшін жаңа дәрілік препараттар алуға негізгі бастапқы өнімдері болып табылады.

Ғылым мен техниканың, шаруашылықтың сан саласына қажет жаңа пайдалы препараттар енгізу және өндірудің түрлі жолдары іздестірілуде. Қазақстан өсімдік әлемінің бай қорының табиғи және арнайы өсірілген өсімдіктердің аз белілі медицинада қолданылады әрі қазіргі кездे олардың химиялық құрамын зерттеу маңызды мәселеге айналып отыр. Бұған қарамастан, өсімдіктер құрамын химиялық зерттеу жұмыстары, өсімдікten белініп алынған заттарға бағытталған химиялық модификациялар

жүргізу жолымен биологиялық белсенді туындылар алу ғылыми және практикалық түрғыдан өте маңызды мәселелер болып табылады. Осыған орай Орта Азия елдерінде кең таралған *Thalictrum* L. және *Glaucium* Mill. туысты өсімдіктерінің негізгі құрам бөлігі — апорфинді алкалоидтар химиялық құрамы бойынша әр түрлілігі мен күрделілігіне байланысты бағытталған синтез үшін қызықты объект ретінде, сонымен қатар полифункционалды циклді жүйелердің реакциялық қабилеттілігін, стереохимиясын және биомиметикалық трансформациясын зерттеуде химиктердің назарын қызықтыратын алкалоидты қосылыстар қатарына жатады.

Апорфинді алкалоидтардың негізінде бағытталған синтездерді жүргізу жана тиімді заттарды алу, сонымен қатар биоорганикалық және фармацевтикалық химияның «курылым — биobelсенділік» тәрізді іргелі проблемаларын зерттеу болып табылады.

Апорфинді алкалоидтар қатарына бірнеше химиялық модификациялар жүргізілген. Апорфинді алкалоидтардың тотығу реакцияларының нәтижесінде түзілген тотығу өнімдері ретінде оксо- және дегидро(Δ^{6a} , Δ^4)апорфиндер алынған. Оксоапорфинді алкалоидтар арасында табигатта кеңінен таралғаны толық дегидрленген жүйедегі кетонды топ С-7 атомында орналасады. Бұл алкалоидтар — бояуы бар, жоғары балқытын, органикалық еріткіштерде жақсы еритін оптикалық заттар. Олардың, Клеменс бойынша, тотықсыздануы сәйкесінше норапорфиндерге әкеледі [2–6].

Соңғы он жылдықтарда алкалоидтарға деген қызығушылықтардың артуы олардың жоғары биологиялық белсенділіктің кең спектріне ие, яғни антиаритмиялық, қабынуға қарсы, психотропты, жоғалғыштың қарсы, иммунотропты, анти микробты, ісікке қарсы, гепатопротекторлық және т.б. қасиеттеріне байланысты [7].

Медициналық практикада изохинолинді алкалоидтар топтары тетрагидроизохинолин, бензилизохинолин, фенантренизохинолин, дibenзилизохинолин, бензофенантридин, протопин, апорфин туындылары ретінде кеңінен қолданылады. *Thalictrum* (маралоты) туысына жататын өсімдіктердің 80 түрлері белгілі, ТМД жер көлемінде 20-дан аса түрі кездеседі. Маралоты — көпжылдық шөптесін өсімдік, маусым-шілдеде гүлдеп, шілде-тамызда жемістенеді.

Сасық маралоты (*Thalictrum foetidum* L.) — сарғалдақтар тұқымдасына (*Ranunculaceae* Juss.) жататын шөптесін өсімдік. Барлық мүшелерінде алкалоидтар: тамырында берберин, глауцин, жапырағында фетидин, тальфетидин және сонымен қатар flavonoидтар — кемферол, кверцетин бар екендейгі анықталған. Бұл өсімдік Орта Азия және Қазақстан жерлерінде кең тараған, Қазақстанда Ертіс, Семей, Шығыс жоталары, Қарқаралы, Алтай, Тарбағатай, Жоңғар Алатауы, Іле, Күнгей Алатауы, Қырғыз Алатауында кездеседі.

Химиялық құрамы бойынша бұл тип алкалоидтары әр түрлілігі және күрделілігімен ерекшеленеді. Тұндырмасы мен фетидин препараты гипертония ауруының I-II-ші сатысына, сондай-ақ фетидин алкалоиды қабыну мен ісікке қарсы қолданылатыны да белгілі.

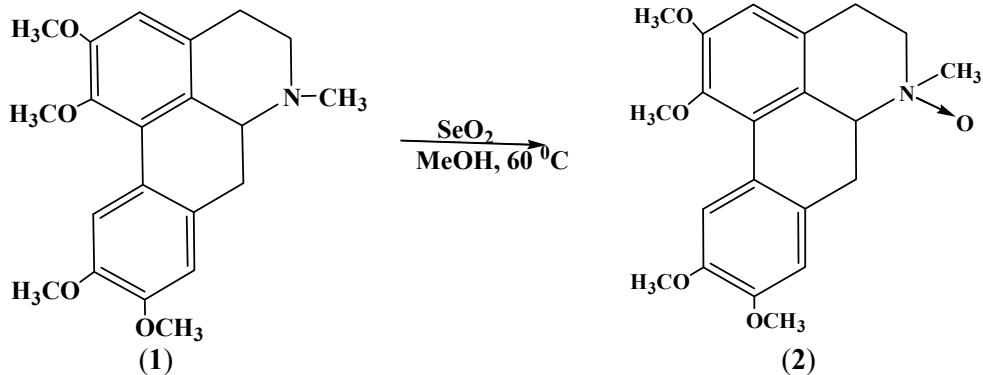
Медицинада жер үсті бөлімін (шөбін) маусым-шілдеде бітеу гүл шығарған кезде жинайды. Өсімдіктің медицинада кеңінен қолданылуының әсерінен және шикізат қорының көп шамада болуына байланысты оның құрамы ерте зерттелінді. Қөптеген алкалоидты өсімдіктердің сапалық және сандық құрамы олардың өсу вегетациясына, өсетін жеріне, өсімдік мүшесіне байланысты, сондықтан оның жер үсті бөлігі, тұқымы және тамыры әр түрлі вегетация кезеңіне байланысты әр жерде өскен маралоты өсімдігінің жер үсті бөлігі, тұқымы және тамыры зерттеліп, түрлі типке жататын бірнеше алкалоидтар бөлініп алынған.

Қазіргі уақытта апорфин типті алкалоидтары бар өсімдіктердің 30 тұқымдастығына жататын бірнеше түрлері зерттелген. Олардан бөлініп алынған алкалоидтар дәрілік препараттар ретінде, мысалы, жоғалғыш, тері ауруларына қарсы емдеуге қолданылады. Өсімдік құрамында кездесетін апорфинді глауцин алкалоиды негізінде алынған глауцин гидрохlorиді және глауцин гидробромиді дәрілік препарат ретінде антихолинэстеразды әсерімен миопатия және миастения ауруларын емдеуге қолданылады. Папаверин гидрохlorиді тонусты төмөндөтеді және спазмолитті белсенділікке ие, оның улылық дозасы аритмияға әкеледі. Медицинада папавериннің спазмолитикалық әсерлі синтетикалық аналогтары (но-шпа, дигизол, тиорен, апирорен) кеңінен қолданылады.

Глауцин алкалоиды (1) жануарларда дірілдеп-қалышылдау эпилептикасын тоқтатуға әлсіз наркоз туғызады, әрі жүрек-қан тамырларына депрессивті әсер етеді. Глауцин алкалоиды (1) негізінде алынған глауцин гидрохlorиді пульмунологиялық ауруларға: асқын бронхит, өкпе абсцесінде, өкпенің фиброзды-милы туберкулезінде, экссудативті плевритте қолданылады.

Глауцин алкалоиды сасық маралоты (*Thalictrum foetidum* L.) өсімдігі құрамынан бөлініп алынды. Алғаш рет глауцин молекуласын (1) 1:3 моль шамасында селен қос тотығымен метанолда әрекеттес-

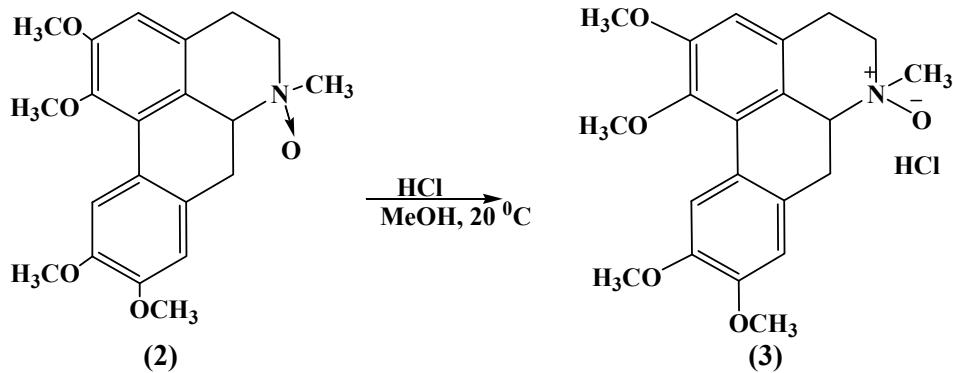
тіргенде, балқу температурасы 179–182 °C, шығымы 75 %, хлороформда, спиртте жақсы еритін ақ түсті ұнтақ зат — глауциннің N-оксид (2) туындысы синтезделінді [8].



(2) қосылыстың УК-спектрінде 280, 286, 316, 345 ($\lg \epsilon$ 4,04, 4,24, 4,36, 4,82) жұтылу жолақтары байқалады. (2) қосылыстың ИК-спектрінде 3000, 2958 аймақтарында OCH_3 тобының валенттік тербелісі, 2824 аймақтарында ($-\text{C}-\text{C}-$ және $-\text{C}=\text{C}-$) байланыстарының валенттік тербелістері, 1717 ($\text{N}-\text{O}$) тобына тән сіңірлу жолақтары байқалады. (2) қосылыстың ^1H ЯМР-спектрінде 2,49 м.ү. аймағында ($\text{H}-5$) протонының сигналы ССӘҚ 11,9 Гц, 2,55 м.ү. облысында $\text{N}-\text{CH}_3$ тобының протоны синглет түрінде байқалады. 3,59, 3,80, 3,81, 3,85 м.ү. аймақтарында төрт метокситоптарының синглетті сигналдары, ароматты сақина протондары 6,80, 6,97, 7,85 м.ү. облыстарында ($\text{H}-3$, $\text{H}-8$, $\text{H}-11$) көрінуімен сипатталады.

(2) ^{13}C ЯМР-спектрінде ($\text{C}-1$) атомы $\Delta\delta$ 1,59 м.ү. шамасына синглет түрінде әлсіз өріске жылжиды. ($\text{C}-1\text{a}$) атомының синглетті сигналы $\Delta\delta$ 1,32 м.ү. күшті өрісте көрінеді. ($\text{C}-3\text{a}$) атомы сигналы 127,6 м.ү. аймағында синглет түрінде байқалады. ($\text{C}-5$) атомы $\Delta\delta$ 5,56 м.ү. шамасына күшті өріске триплет түрінде жылжиды. $\text{N}-\text{CH}_3$ тобының атомы $\Delta\delta$ 1,26 м.ү. шамасына күшті өріске квартет түрінде байқалады. ($\text{C}-6\text{a}$) атомы 63,10 м.ү. аймағында дублет түрінде әлсіз өріске ығысады. ($\text{C}-7$) атомы $\Delta\delta$ 0,43 м.ү. шамасына триплет түрінде әлсіз өріске жылжиды. Ароматты сақина атомдары ($\text{C}-3$, $\text{C}-8$, $\text{C}-11$) дублет түрінде 110,30, 111,90, 113,30 м.ү. аймақтарында дублет түрінде байқалады. 59,50, 57,23, 57,45, 58,00 м.ү. аймақтарында метокситоп атомдарының ($\text{O}(1)\text{CH}_3$), ($\text{O}(2)\text{CH}_3$), ($\text{O}(9)\text{CH}_3$), ($\text{O}(10)\text{CH}_3$) квартетті сигналдары байқалады (кестені қара).

Глауцин алкалоидының N-тотығына концентренген тұз қышқылымен әрекеттестіру арқылы сәйкес жаңа туынды — глауцин N-тотығының гидрохлориді (3) түзілді, балқу температурасы 238–240 °C, шығымы 92,5 %, ЖЭСК 91,30 %.



(3) ИК-спектрінде 2846, 2584 ($-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}-$), 1705 ($\text{N}-\text{O}$), 1600 ($\text{C}-\text{Ar}$), 854, 767 (Cl) топтарға сәйкес жұтылу жолақтары көрінеді.

(3) ^1H ЯМР-спектрінде ($\text{H}-5$) сигналы әлсіз өрісте 2,55 м.ү. триплет-дублет ($J = 11,9, 3,8$ Гц) түрінде, $\text{N}-\text{CH}_3$ тобының протоны сигналы $\Delta\delta$ 0,49 м.ү. облысында синглет түрінде байқалады. ($\text{H}-4$) протон сигналы дублет-дублет түрінде 3,05 м.ү. облыстарында байқалады. 3,65 м.ү. аймақтарында $\text{H}-6\text{a}$ дублет-дублетті сигналдары көрінеді. 1- OCH_3 метил тобы протонының сигналы 3,77 м.ү. аймағында, 3,80, 3,83, 3,86 м.ү. аймақтарында (2-,9-, 10- OCH_3) бір протонды синглетті сигналдары көрінеді.

ді. Ароматты протондар (H-3, H-8, H-11) сигналдары 6,67, 7,01, 7,88 м.ү. облыстарында синглет түрінде байқалады.

(3) ЯМР ^{13}C -спектрінде (С-1) атомының синглеті $\Delta\delta$ 1,79 м.ү. шамасына әлсіз өріске ығысады. 125,9 м.ү., 120,4 м.ү. аймақтарында (С-1а) және (С-1б) атомдарының синглетті сигналдары көрінеді. (С-4) атомы $\Delta\delta$ 8,6 м.ү. шамасына күшті өріске триплет түрінде ығысады. (С-5) атомы $\Delta\delta$ 5,74 м.ү. шамасына квартет түрінде әлсіз өріске триплет түрінде байқалады. N-CH₃ атомы $\Delta\delta$ 1,54 м.ү. шамасына квартет түрінде әлсіз өріске жылжиды. 27,2 м.ү. аймақтарында (С-7) атомының триплетті сигналы күшті өріске ығысады. 60,6 м.ү., 56,8 м.ү., 56,95 м.ү., 57,85 м.ү. аймақтарында сәйкес (O(1)CH₃), (O(2)CH₃), (O(9)CH₃), (O(10)CH₃) атомдарының квартет түріндегі сигналдары байқалады. Ароматты сақина атомдары (С-3, С-8, С-11) сәйкес 110,5 м.ү., 111,7 м.ү., 112,6 м.ү. аймақтарында дублет түрінде байқалады (кестені қара).

К е с т е

Глауцин N-оксиді (2) және глауцин N-оксидінің гидрохлориді (3) туындыларының ^{13}C ЯМР-спектрінің мәліметтері, 125,76 МГц, CDCl₃, δ (м.ү.)

С атомдарының номері	(2)	(3)
C-1	145,5 с	145,7 с
C-1а	125,5 с	125,9 с
C-1б	127,0 с	120,4 с
C-2	152,2 с	150,9 с
C-3	110,3 д	110,5 д
C-3а	127,6 с	123,7 с
C-4	27,6 т	20,3 т
C-5	47,5 т	68,8 т
C-6а	63,1 д	80,90 д
C-7	34,7 т	27,2 т
C-7а	130,1 с	123,95 с
C-8	111,9 д	111,7 д
C-9	147,2 с	148,6 с
C-10	147,5 с	147,5 с
C-11	113,3 д	112,6д
C-11а	125,6 с	121,7 с
N-CH ₃	42,50 к	45,3 к
O(1)-CH ₃	59,5 к	60,6 к
O(2)-CH ₃	57,23 к	56,8 к
O(9)-CH ₃	57,45 к	56,95 к
O(10)-CH ₃	58,0 к	57,85 к
CH ₂ Cl	-	-

Глауцин N-оксидінің биологиялық белсенділігін зерттеу нәтижесінде оның өте жоғары фагоцитозстимулдеуші қасиет көрсететіндегі анықталды. Келешекте иммуномодулятор ретінде қолданылуға перспективті болып табылады.

Эксперименттік бөлім

Балқу температурасы «Boethius» аспабында анықталды. ИК-спектрі Фурье-спектрофотометрінде «Vektor-22» КВг-мен түсірілді. ЯМР ^1H , ^{13}C -спектрлері «Bruker AC-200» [жұмыс жиілігі 200,13 (^1H) және 50,32 МГц (^{13}C)] және «Bruker DRX 500» [жұмыс жиілігі 500,13 (^1H) және 125,76 МГц (^{13}C)] 5 %-ды CDCl₃ немесе CD₃OD ерітінділерінде түсірілді. ЯМР ^1H және ^{13}C -спектрлеріндегі сигналдар корреляционды спектроскопия 2D ^1H - ^1H COSY, 2D ^{13}C - ^1H (HC-COSY 125 Гц, COLOC 10 Гц) қолдануарқылы жасалынды.

Глауциниң N-оксид туындысының синтезі

0,05 г (0,14 ммоль) глауцинді 10 мл метанолда ерітіп артық мөлшерде 0,0468 г (0,42 ммоль) селен қос totығын қосып, реакциялық қоспаны 7 күн бойы 25–30 °C температурада жүргізді. ЖҚХ хлороформ–этанол (3:2) қатысында жүргізілді. Реакциялық қоспа еріткіші роторлық буландырышта айдалып, түзілген өнім кептірілді.

Глауциннің N-оксиді, 1,2,9,10-тетраметокси-6-метил-5,6,6а,7-тетрагидро-4Н-дibenзо[de,g]хинолин N-оксиді: құрамы $C_{21}H_{25}NO_6$; 371,43, балқу температуры 179–182 °C, шығымы 75 % (0,075 г), ақ түсті ұнтақ зат, хлороформда және спиртте жақсы ериді. ЖЭСХ: өнім тазалығы 98,6 %. ИК-спектрі (KBr, ν, см⁻¹): 3000, 2958, 2824, 1717 (N–O), 1623 (C–N), 1596, 1511, 1463, 1445, 1392, 1332, 1298, 1259, 1228, 1200, 1161, 1121, 1100, 1085, 1030, 1001, 950, 846, 806. ¹H ЯМР-спектрі (500 МГц, CDCl₃, δ, м.γ.): 2,49 (т.д., 1H, H-5, J_{rem}=11,9, J=3,8); 2,55 (с., 3H, NCH₃); 2,75 (т., 1H, H-7, J_{rem}=14,3), 2,63 (д.д., 1H, H-4, J_{rem}=16,5, J=3,8); 2,97 (м., 3H, H-6a); 3,59 (с., 3H, 1-OCH₃); 3,80 (с., 3H, 2-OCH₃); 3,81 (с., 3H, 9-OCH₃); 3,85 (с., 3H, 10-OCH₃); 6,8 (с., 1H, H-3); 6,97 (с., 1H, H-8); 7,85 (с., 1H, H-11).

Глауцин N-оксид гидрохлоридінің синтезі

0,05 г (0,13 ммоль) глауцин N-оксиді 5 мл метанолда ерітілді, оған 0,016 мл (0,65 ммоль) концентриленген түз қышқылы қосылды. Реакциялық қоспа бөлме температурасында 8 сағ бойы араластырылды. Ерітінді айдалып, балқу температуры 238–240 °C, шығымы 92,5 %, ЖЭСХ 91,30 %, кристалды зат бөлініп алынды.

1,2,9,10-тетраметокси-6-метил-5,6,6а,7-тетрагидро-4Н-дibenзо[de,g]хинолин N-оксид гидрохлориді: ИК-спектрі (KBr, ν, см⁻¹): 3411, 2930, 2846, 2584 (–C=C–, –C–C–), 1705 (N–O), 1600, 1597, 1579, 1463, 1422, 1396, 1254, 1171, 1042, 990, 935, 854, 767, 604. ¹H ЯМР спектрі (400 МГц, CDCl₃, δ, м.γ.): 2,05 (с., 1H, OHCl), 2,55 (т.д., 1H, H-5, J_{rem}=11,9, J=11,9, J=3,8); 2,79 (с., 3H, NCH₃); 2,75 (т., 1H, H-7, J₁=14,3, J₂=1,0); 3,05 (д.д., 1H, H-4, J₁=16,5, J₂=3,8); 3,65 (д.д., 1H, H-6a); 3,77 (с., 3H, 1-OCH₃); 3,80 (с., 3H, 2-OCH₃); 3,83 (с., 3H, 9-OCH₃); 3,86 (с., 3H, 10-OCH₃); 6,67 (с., 1H, H-3); 7,01 (с., 1H, H-8); 7,88 (с., 1H, H-11).

References

- 1 Gazaliev A.M., Zhurinov M.Zh., Fazylov S.D. New bioactive derivatives of alkaloid. — Almaty: Gylym, 1992. — 208 p.
- 2 Henry T.A. Chemistry of plant alkaloid. — M.: GosNTIHL, 1956. — 904 p.
- 3 Shakirov R., Telezhenetskaya M.V., Bessonova I.A. Alkaloids. Plants. Structure. Properties // Chemistry natural comp. — 1996. — № 1–6. — P. 118; № 2. — P. 224; № 3. — P. 410; № 4. — P. 615; № 5. — P. 761; № 6. — P. 957.
- 4 Results of research of alkaloid plants / Ed. by Aripov H.N. — Tashkent: FAN, 1993. — 312 p.
- 5 Atta-ur-Rahman M. Iqbal Choudhary Isoquinoline alkaloids // Natur. Prod. Repots. — 1997. — Vol. 14. — № 27. — P. 191–2002.
- 6 Chemistry of natural and synthetic biologically active compounds (structure, transformations and properties) // Science tr. IHN MEN RK. — 2001. — Vol. 76. — 25 p.
- 7 Mashkovsky M.D. Medical drugs. — M.: Medicine, 1984. — 1, 2 part.
- 8 Mukusheva G.K., Turmukhambetov A.Zh., Nurtazina Zh.K. et.al. About synthesis of N-oxide glaucine and its picrate // Abstracts. XVIII Mendeleyev congress in general and applied chemistry, devoted to 100 anniversary of Mendeleyev congresses. — M., 2007. — P. 349.

Н.М.Исмагулова, Г.К.Мұқашева, Ж.С.Нурмаганбетов,
Т.С.Сейтембетов, А.Ж.Турмухамбетов, С.М.Адекенов

Синтез N-оксид-производных алкалоида глауцина

Химически изучен алкалоидный состав растений Казахстана. Из василистника вонючего (*Thalictrum foetidum* L.) выделен апорфиновый алкалоид — глауцин. На основе алкалоида глауцина синтезировано его N-оксид-производное. Впервые получен гидрохлорид N-оксида глауцина. Строение синтезированных соединений установлено методами спектрального анализа (ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C). Изучена биологическая активность полученных соединений. Установлена выраженная фагоцитозстимулирующая активность синтезированного производного алкалоида глауцина, что открывает возможность для разработки нового лекарственного средства.

N.M.Ismagulova, G.K.Mukisheva, Zh.S.Nurmaganbetov,
T.S.Seitembetov, A.Zh.Turmuxambetov, S.M.Adekenov

Synthesis of N-oxide derivative of alkaloid glaucine

The alkaloid composition of Kazakhstan plants was chemically studied. The aporphinic alkaloid — glaucine was isolated from *Thalictrum foetidum* L. N-oxide derivative was synthesized on the basis of alkaloid glaucine. For the first time N-oxide glaucine hydrochloride was obtained. The structure of the synthesized compounds was determined by methods of the spectral analysis (IR-, NMR ^1H , ^{13}C). The biological activity of the compounds obtained was studied. The expressed phagocytosis stimulating activity of the alkaloid glaucine derivative synthesized was determined. Thus, the opportunity is opened for development of new medical drug.

А.К.Шибаева¹, Л.К.Салькеева¹, Е.К.Тайшибекова¹, М.Т.Нурмаганбетова¹,
Е.В.Минаева¹, А.К.Салькеева²

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

² Карагандинский государственный технический университет (e-mail: Lsalkeeva@mail.ru)

Синтез и исследование комплексообразующих свойств С-гетерилзамещенных аминотиазолов

Разработаны условия синтеза 4-фенил-2-амидотиазолилацетата и 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазола, исследованных на комплексообразующую способность в образовании смешанно-лигандных комплексов. Определены оптимальные условия и термодинамические параметры процесса комплексообразования. Потенциометрическим методом определены термодинамические параметры реакций смешанно-лигандного комплексообразования с ионами меди (II) и свинца (II), установлен состав образующихся комплексов на основе 4-фенил-2-аминотиазола и его фосфорилированных производных.

Ключевые слова: С-гетерилзамещенные аминотиазолы, 4-фенил-2-амидотиазолилацетат, 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазол, комплексообразующая способность, ионы меди (II) и свинца (II).

Синтез фосфорилированных производных тиазолов представляет значительный теоретический и практический интерес, оставаясь, тем не менее, мало изученной областью исследования. Ранее нами была показана комплексообразующая способность 2-[диэтиламино-(4'-фенилтиазолил-2'-амино)фосфонат]пропионового альдегида с различными катионами металлов [1].

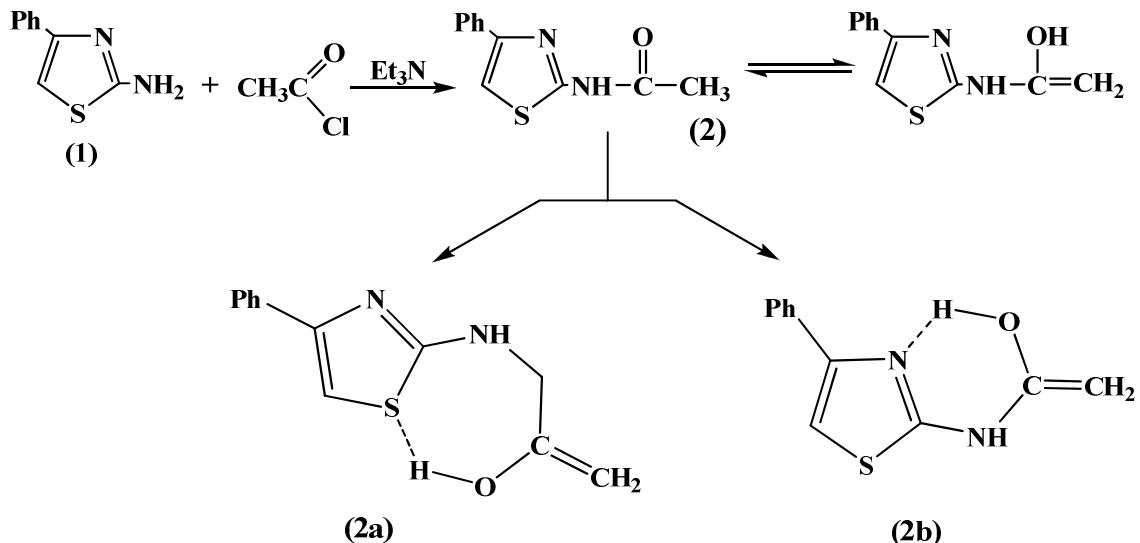
Основные закономерности комплексообразования фосфорилированных лигандов выявлены Н.М.Дятловой и М.И.Кабачником совместно с сотрудниками [2–4] на примере соединений, в структуру которых фрагментарно включались группы PO_3H_2 и PO_2H_2 : полностью фосфорилированные производные аминов, комплексоны, сочетающие в себе два типа комплексообразующих группировок, как фосфоновые, так и карбоксильные, оксиэтильные или меркаптоэтильные.

Наличие в структуре фосфорилированного комплексона многоосновных солеобразующих групп и высокоосновного атома азота обеспечивает их последовательную диссоциацию в широком интервале pH, что значительно расширяет границы существования комплексов для большинства катионов. Известно, что при взаимодействии с переходными металлами фосфорсодержащие комплексоны образуют прочные водородные и полиядерные комплексы, что нехарактерно для карбоксилсодержащих прототипов.

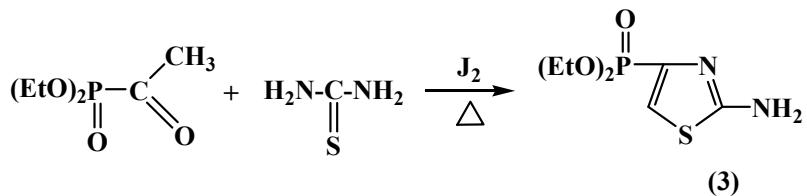
Потенциальная способность аминоалкилфосфоновых кислот проявлять увеличенную дентатность за счет кислорода фосфоновых групп благоприятствует комплексообразованию с редкоземельными элементами, для которых, как известно, характерны высокое координационное число и большое сродство к кислороду. Алкиленполиаминополиалкилфосфоновые кислоты образуют высоко прочные моноядерные водородные и нормальные, а также полиядерные комплексы.

Интересным как комплексообразователь, на наш взгляд, является производное 2-амино-4-фенилтиазола (1), а именно 4-фенил-2-амидотиазолил-ацетат (2), который был получен реакцией (1) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. В структуре тиазолилацетата имеется ацетильная группа, способная к енолизации, причем наличие связанной аминогруппы, очевидно, за счет +M-эффекта повышает электронную плотность на атоме кислорода карбонильной группы, что, в конечном итоге, будет способствовать увеличению легкости енолизации, а это, в свою очередь, увеличивает комплексообразующую способность исследуемого объекта. Однако при изучении 4-фенил-2-амидотиазолил-ацетата как комплексообразователя следует также иметь в виду способность его структуры, как кетонной, так и енольной форм, к образованию внутримолекулярных водородных связей.

Для изучения комплексообразования выбор объектов, содержащих атом фосфора, либо представляющих собой различные функциональные производные 2-амино-4-фенилтиазола (1) без атома фосфора, обусловлен тем, что для получения комплексных соединений с расширенным диапазоном свойств возможна комбинация фосфорилированных и нефосфорилированных лигандов.

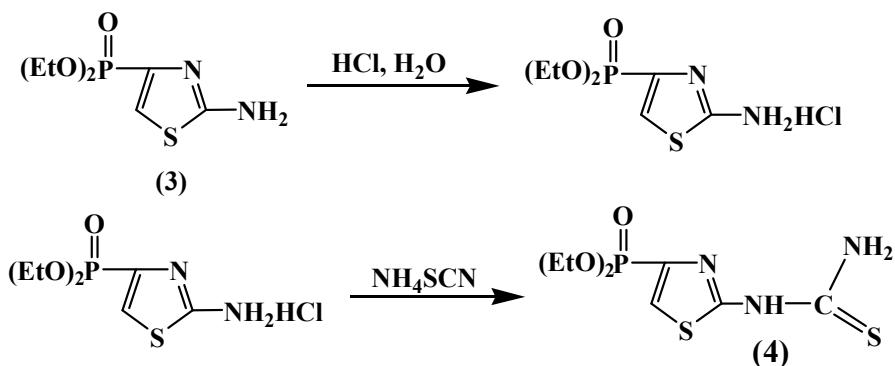


Продолжая исследования по получению новых фосфорилированных производных тиазола, мы предприняли попытку получить аминотиазол, содержащий фосфорный компонент непосредственно у тиазольного кольца, на основе классической методики замыкания тиазольного цикла по известной схеме реакции Ганча.



Синтезированный 4-(диэтилфосфонометил)-2-аминотиазол (3) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде и в органических растворителях. В ИК-спектре присутствуют характеристические полосы поглощения в области 1040 cm^{-1} и 1206 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям связей $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{P}=\text{O}$ соответственно, колебания свободной аминогруппы резонируют в области 3375 cm^{-1} в виде двух полос поглощения.

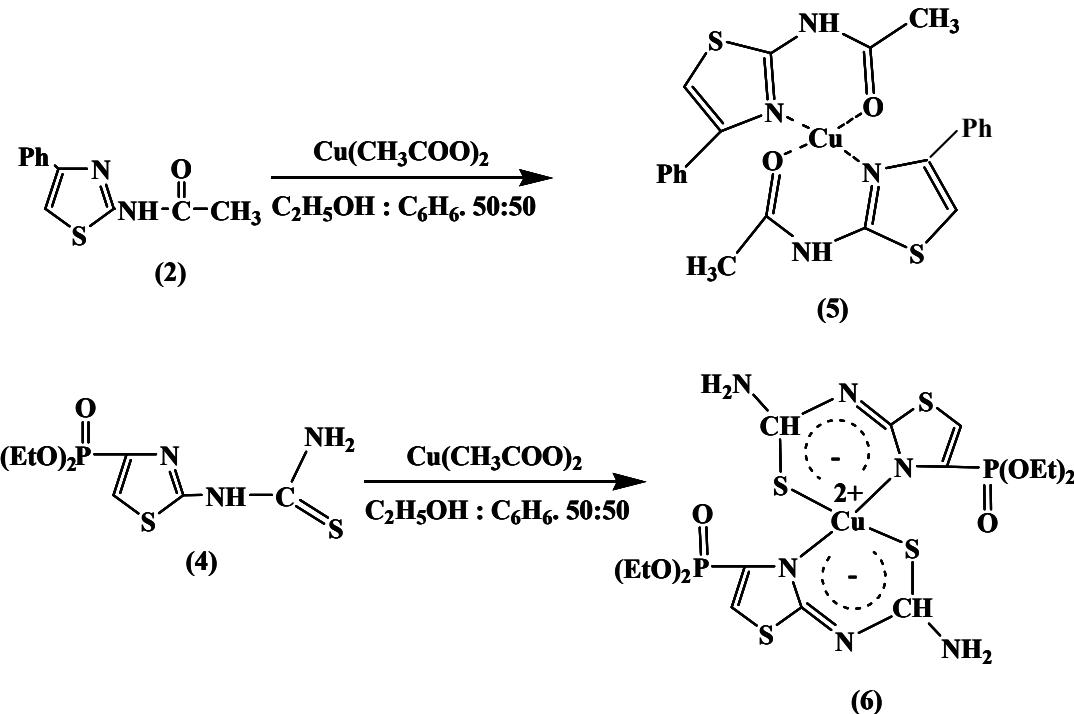
Аналогично описанному выше на основе аминотиазола (3) был синтезирован фосфорилированный тиоуридотиазол (4), потенциально обладающий комплексообразующими свойствами.



Полученный 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазол (4) представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в воде, спирте и других полярных растворителях. Структура полученного фосфорилированного производного тиомочевины предполагает потенциальную способность к комплексообразованию за счет наличия двух аминогрупп и полярной тиокарбонильной группы.

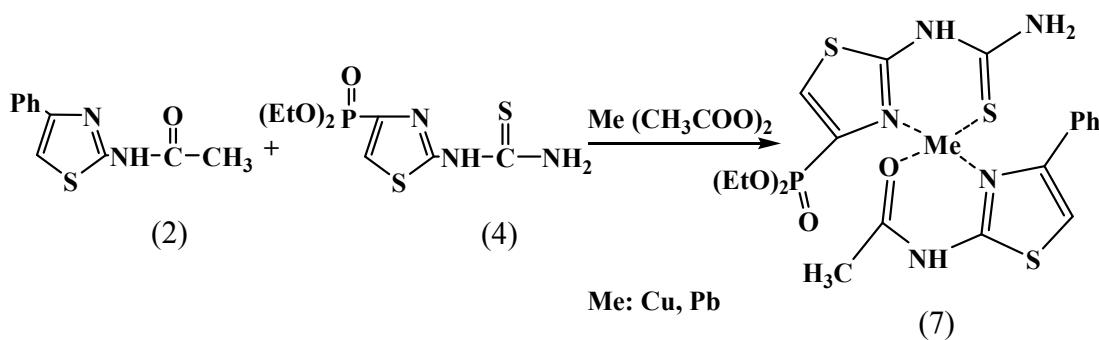
С целью исследования комплексообразующей способности соединений (2) и (4) проведены реакции их взаимодействия с ацетатом меди (II) в различных водно-органических средах. В качестве растворителей, смешивающихся с водой, использовались спирты, ацетон, диоксан, диметилформамид. В результате проведенных экспериментов было установлено, что окрашенные соединения зеле-

новато-голубого цвета образуются только в водно-спиртовой среде. Все дальнейшие исследования проводили с использованием этанола. Исследования строения полученных комплексов (5, 6) позволяют нам предположить, что они имеют структуру, приведенную на схеме:



В настоящее время большое внимание уделяется комплексам, в состав которых входят два различных лиганда. Особый интерес представляют смешанные комплексы фосфорорганических элементов с комплексонами. Соединения такого рода являются более прочными по сравнению с комплексами с одним или двумя однородными лигандами. Это открывает широкие возможности эффективного использования полилигандных агентов для различных технологических операций.

Для оценки комплексообразующей способности 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазола (4) и 4-фенил-2-амиодтиазолилацетата (2) нами была предпринята попытка синтеза комплексонатов меди и свинца на их основе. Реакцию проводили, нагревая эквимольные количества соединения (2), (4) и ацетата меди и свинца в бензольно-спиртовой среде. В гетерофазной системе наблюдалось образование сине-зелёных кристаллов. При изучении структур образующихся комплексов была принята во внимание способность исследуемых лигандов к образованию внутримолекулярных водородных связей.



Исследования процессов комплексообразования различных органических соединений с ионами металлов в настоящее время перешли на новый уровень, для которого определяющей характеристической является полифункциональность, или универсальность органического вещества. Кроме того, связь реакционной способности с биологической активностью и термодинамической стабильности со степенью связывания ионов металлов обеспечивает практическое применение этих соединений. Следовательно, для понимания глубинных процессов биологического и экологического характера необходимо учитывать как структурные, так и энергетические особенности различных систем.

Полагаем, что синтезированные смешанно-лигандные комплексы (2), (4) с ионами тяжелых металлов являются более прочными по сравнению с их однолигандными аналогами, так как они стабилизируются не только за счет ковалентных связей и электростатических сил, но и за счет гидрофобного взаимодействия. Изучение взаимодействия фосфорилированных комплексонов с катионами различных групп таблицы Менделеева позволило выявить ряд особенностей в поведении этих лигандов. Особое внимание следует обратить на способность исследуемых соединений образовывать прочные комплексы с медью и свинцом.

Физико-химическое исследование процессов комплексообразования ионов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами не только имеет фундаментальное значение, но и представляет определенный практический интерес. Практическое использование комплексонов и их влияние на биохимические процессы требуют всестороннего изучения термодинамических характеристик, реакций комплексообразования этих соединений в растворах. Отметим, что синтезированные соединения могут выступать в качестве реагентов на ионы металлов в анализе различных сред, где важную роль играет и количественная сторона вопроса. Это подтверждает проведенное нами исследование термодинамических параметров процесса комплексообразования некоторых синтезированных соединений.

References

- 1 Salkeeva L.K., Amerchanova Sh.K. et. al. // Journal of organic chemistry. — 2010. — Т. 80. — № 6. — Р. 10–33.
- 2 Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Metal's complexes and composites. — M.: Chemistry, 1988. — 565 p.
- 3 Dyatlova I.M. // Journal VHO after D.I.Mendeleev. — 1984. — Vol. 29. — № 3. — P. 358.
- 4 Kabachnic M.I., Medved T.Ya., Dyatlova N.M. // Chemistry's progress. — 1974. — Vol. 43. — № 4. — P. 1554–1574.

А.К.Шибаева, Л.К.Сәлкеева, Е.К.Тайшыбекова,
М.Т.Нұрмаганбетова, Е.В.Минаева, А.К.Сәлкеева

C-гетерилорынбасылған аминотиазолдардың синтезі мен комплекстүзүші қасиеттері

Аралас лигандты комплекстердің комплекстүзүші қасиеттерін зерттеу үшін 4-фенил-2-аминотиазоллацетат пен 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазолдың синтез жағдайлары қарастырылды. Комплекстүзүші процестің онтайлы жағдайлары және термодинамикалық параметрлері анықталды. Аралас лигандты реакциялардың мыс (II) және корғасын (II) иондарымен комплекстүзүі зерттеліп, потенциометрлік әдіспен термодинамикалық параметрлері, 4-фенил-2-аминотиазол және оның фосфорилденген туындыларының негізінде түзілген комплекстердің құрамы белгіленді.

A.K. Shibaeva, L.K. Salkeeva, E.K. Taishibekova,
M.T. Nurmaganbetova, E.V. Minaeva, A.K. Salkeeva

Synthesis and investigation of the properties of C-hetaryl-substituted aminothiazol complexes

The conditions of synthesis of 4-phenyl-2-amidothiazolilacetate and 2-thiourido-4-diethylphosphonothiazole which were investigated on complexing ability in the formation of mixed-ligand complexes were worked out. Optimal conditions and thermodynamic parameters of complex-formation process were defined. Thermodynamic parameters of the reactions of mixed-ligand complex-formation with copper (II) and lead (II) were determined using the method of potentiometry. Composition of forming complexes on the bases of 4-phenyl-2-aminothiazole and its phosphorilized derivatives was found out.

Л.Ж.Жапарова¹, Е.М.Тажбаев¹, М.Ж.Буркеев¹, С.И.Али², А.М.Ван Херк²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: lyazzh@mail.ru);
²Эйндховенский технологический университет, Нидерланды (e-mail: A.M.v.Herk@tue.nl)

Изучение совместимости некоторых противотуберкулезных препаратов с системой радикальной полимеризации

Предложены результаты исследования влияния системы радикальной полимеризации на устойчивость некоторых противотуберкулезных препаратов. В качестве модельного мономера использован стирол. Выявлено, что наиболее стабильным к эффекту радикалов среди исследуемых лекарственных препаратов является капреомицина сульфат, тогда как *n*-аминосалициловая кислота несовместима с условиями радикальной полимеризации. Исследовано влияние лекарства на физико-химические характеристики полимера. Найдено, что присутствие лекарства в полимеризационной среде приводит к образованию полимера с меньшим размером частиц и большей молекулярной массой.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, противотуберкулезные препараты, стирол, капреомицина сульфат, *n*-аминосалициловая кислота.

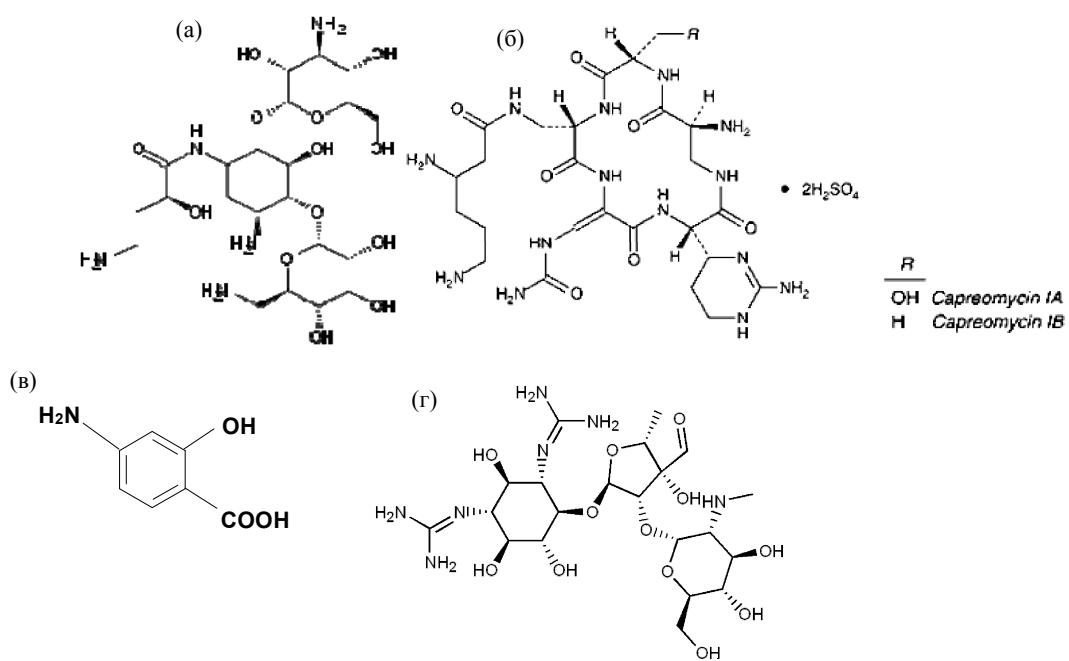
Актуальной на сегодняшний день является проблема терапии туберкулеза, так как лечение этого заболевания требует интенсивной терапии с применением больших доз лекарств в течение длительного времени. Несмотря на широкий спектр существующих противотуберкулезных препаратов, комбинации различных лекарственных средств (отличающихся по структуре и механизмам действия), используемых при интенсивном лечении, оказывают значительное токсическое действие на организм в целом и приводят к развитию множественной лекарственной устойчивости. Так как большинство противотуберкулезных препаратов имеют белковую структуру, их период полураспада обычно очень короткий (*n*-аминосалициловая кислота (ПАСК) — 45–60 мин, амикацин — 2–3 ч, стрептомицин — 5–6 ч и капреомицина сульфат (КС) — от 3-х до 6-ти часов), т.е. они быстро выводятся из организма, следовательно, такие лекарства необходимо вводить внутримышечно как минимум 2 раза в день. Также в связи с достаточно быстрым метаболизмом в организме большинства современных противотуберкулезных препаратов только небольшая их часть оказывает полезное действие. Поэтому необходимы новые подходы для решения этой проблемы. Внимание ученых в настоящее время сконцентрировано на создании полимерных липосом и/или везикул, наполненных лекарством [1], аэрозольных частиц для прямого введения в легкие человека [2], а также лекарственных форм в виде гранул с целью повышения эффективности действия существующих противотуберкулезных препаратов [3]. Заслуживает внимания, на наш взгляд, разработка новых форм для транспорта противотуберкулезных препаратов в виде полимерных наночастиц (НЧ) и нанокапсул, которая позволила бы обеспечить пролонгированное высвобождение лекарства поддержанием эффективной концентрации лекарственного вещества в крови в течение заданного промежутка времени, снизила бы побочные действия лекарства, таким образом повышая его терапевтический эффект [4–6].

В лаборатории профессора Й.Крайтера (университет им. И.Гете, Германия) в течение ряда лет ведутся исследования по созданию наноносителей на основе природных и синтетических полимеров. Основное внимание ученых университета им. Гете сконцентрировано на создании препарата, эффективного в борьбе с опухолью головного мозга. Под руководством профессора Й.Крайтера совместно с научной группой С.Э.Гельпериной (Московская государственная академия тонкой химической технологии, Россия) было доказано эффективное преодоление гемато-энцефалического барьера полибутилцианоакрилатными наночастицами, покрытыми полисорбатом 80, с сорбированными веществами, в свободной форме не проникающими в мозг [7]. С.Э.Гельпериной и ее сотрудниками также исследована возможность включения противотуберкулезных препаратов I ряда — изониазида, рифампицина и стрептомицина в полибутил- и полизобутилцианоакрилатные НЧ [8]. Авторами работы [9] сделана попытка создания наносомальных форм для рифампицина, изониазида и пиразинамида в виде аэрозолей. Во всех трех случаях содержание иммобилизованного лекарства в НЧ составляло более 40 %. Ими исследован химиотерапевтический потенциал этих препаратов при применении их в виде аэрозолей, отмечены достаточно высокая эффективность и экономичность использования таких форм при лечении микобактерий туберкулеза [9]. Этими же учеными изучен характер доставки наночастицами

рифампицина, изониазида, пиразинамида и этамбутола, полученных на основе сополимера молочной и гликолевой кислот, в мозг [10]. Оценен значительный потенциал использования полимерных НЧ по сравнению со стандартными препаратами [10]. С.М.Johnson с сотрудниками исследована эффективность использования противотуберкулезных препаратов, инкапсулированных в НЧ полимолочной кислоты, в терапии туберкулеза [11]. Показано пульсирующее действие препаратов при применении полимерных НЧ.

Одним из наиболее широко распространенных методов получения полимерных НЧ является эмульсионная полимеризация, поскольку она дает возможность получить продукт с довольно высоким выходом и удовлетворительными характеристиками. Известно немало примеров получения полимерных НЧ и нанокапсул в эмульсии с их последующей иммобилизацией лекарственным препаратом. Недостатком этого метода является низкое содержание лекарственного вещества в носителе. Наиболее эффективным способом включения лекарства в полимерные НЧ может быть добавление его в реакционную среду непосредственно в процессе полимеризации. Поскольку некоторые лекарственные препараты весьма чувствительны к условиям внешней среды, необходимо учитывать, что агрессивная среда полимеризации может повлиять на устойчивость лекарства. В связи с этим актуальным является исследование влияния процесса радикальной полимеризации в эмульсии на устойчивость лекарственного вещества.

Задачей данного исследования являлось изучение совместимости некоторых лекарственных препаратов, применяемых в терапии туберкулеза, с условиями получения НЧ в процессе радикальной полимеризации. Структуры противотуберкулезных препаратов, использованных в данной работе, приведены на рисунке 1.



(а) — амикацин; (б) — капреомицина сульфат; (в) — *n*-аминосалициловая кислота; (г) — стрептомицин

Рисунок 1. Структурная формула лекарств

Экспериментальная часть

Материалы. Стирол (Merck, >99 %), додецилсульфат натрия и гексадецилtrimетиламмония бромид, а также все инициаторы поставлены фирмой Sigma Aldrich (Германия) и использованы без предварительной очистки.

Получение полистирольных НЧ. Иммобилизованные лекарственными препаратами НЧ были получены эмульсионной полимеризацией стирола в присутствии лекарства с использованием следующих соотношений: стирол (2 %), ПАВ (5 % от массы мон.), мон. : лекарство = 1:1. Раствор лекарства при перемешивании добавляли в дисперсную систему, содержащую ПАВ и мономер. Затем в систему добавляли инициатор и нагревали до 60 °С. Реакция длилась 8 часов.

Характеристика полистирольных НЧ

Фотонная корреляционная спектроскопия

Средний диаметр НЧ и полидисперсность измеряли на приборе Zetanano (Malvern Instruments) при 25 °C и под углом 173°.

Гель-проникающая хроматография

НЧ сушили в вакууме при температуре 45 °C до постоянной массы, затем растворяли в тетрагидрофуране. Измерения проводили на приборе SEC 3 («Alliance») WAT270886 Waters 2695 с использованием полистирольных стандартов.

Результаты и их обсуждение

При получении НЧ, иммобилизованных лекарственным препаратом, введение лекарственного вещества непосредственно в реакционную среду способствует увеличению содержания лекарства в НЧ, однако необходимо учитывать ряд проблем, возникающих при этом, например: стабильность данного лекарственного препарата в полимеризационной среде в процессе реакции, его совместимость с компонентами системы и др. Известно, что радикалы, образующиеся в результате распада инициатора, могут повлиять на стабильность лекарства и привести к изменению его структуры уже на начальной стадии процесса, в то время как лекарственное вещество также может оказывать влияние на ход реакции, например, прореагировав с радикалами инициатора, привести к ингибированию полимеризации. Для выявления данного эффекта проведена эмульсионная полимеризация в присутствии лекарства и без него, с использованием стирола в качестве модельного мономера. В реакциях с лекарством применяли *n*-аминосалициловую кислоту. В качестве радикалообразующего инициатора применяли индифферентный в биологической среде персульфат калия, а в качестве стабилизатора — один из широко распространенных ПАВ, используемый при получении полимерных НЧ, эмульгатор — натрия додецилсульфат.

Нами проведен эксперимент с использованием названных выше компонентов в присутствии лекарственного препарата ПАСК. Установлено, что присутствие ПАСК деструктивно влияет на процесс эмульсионной полимеризации стирола. Так, после добавления лекарства в реакционную среду, содержащую стирол, эмульгатор, инициатор, и нагревания до 60 °C визуально наблюдалось изменение цвета раствора от молочно-белого до темно-коричневого. Одной из причин этого явления могут быть деструкция лекарственного препарата при нагревании до температуры реакции и взаимодействие продуктов распада с радикалами инициатора. В связи с этим нами изучена стабильность данного лекарственного препарата при температуре реакции. Лекарство нагревали до 60 °C в течение 1 часа и подвергали УФ-облучению. Устойчивость лекарственного препарата к нагреванию контролировали по изменению характерных полос поглощения лекарства в УФ-области (рис. 2).

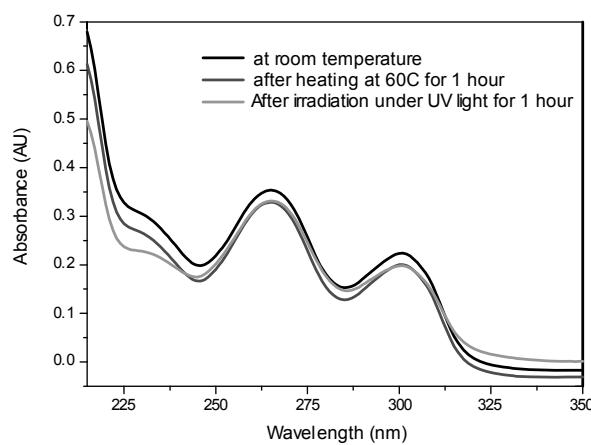


Рисунок 2. УФ-спектр ПАСК до и после нагревания, а также после обработки УФ-светом

Представленные на рисунке 2 спектральные характеристики лекарственного препарата до обработки, после нагревания и облучения идентичны, что свидетельствует об устойчивости лекарства к нагреванию и влиянию УФ-света.

Возможно, что не продукты распада, а само лекарство вступило во взаимодействие с инициатором, в роли которого выступает сильный окислитель — персульфат калия. Для расширения области

исследования нами рассмотрены 4 комбинации лекарственного вещества и инициатора: лекарства — ПАСК, амикацин, стрептомицин и КС; инициаторы — персульфат калия, 4,4'-азобис(4-цианопентановая кислота) (V-501), 2,2'-азобис(2-метилпропионамицина)дигидрохлорид (V-50) и фотоинициатор (2-гидрокси-4'-(гидроксизтокси)-2-метилпропиофенон). Результаты визуального наблюдения за продуктами эмульсионной полимеризации — растворов лекарственных препаратов и инициаторов — приведены в таблице 1.

Таблица 1
Результаты эксперимента взаимодействия лекарств с инициаторами

Лекарство	Инициатор			
	Персульфат калия	V-501	V-50	Фотоинициатор
ПАСК	Раствор темно-коричневого цвета (даже без нагревания)	Раствор темно-коричневого цвета	Раствор темно-желтого цвета	Раствор светло-коричневого цвета
Амикацин	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Раствор с еле заметным коричневым оттенком
Стрептомицин	Без изменений	Раствор светло-желтого цвета	Без изменений	Раствор с еле заметным коричневым оттенком
КС	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений

Исследование продуктов взаимодействия лекарственных препаратов и инициаторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволило сделать следующие выводы:

- ПАСК реагирует со всеми инициаторами. Это лекарство несовместимо с условиями радикальной полимеризации;
- КС — самое стабильное лекарство для тестируемых инициаторов, так как не взаимодействует с данными инициаторами;
- амикацин стабилен в присутствии следующих инициаторов: персульфата калия, V-501, V-50;
- стрептомицин инертен к действию персульфата калия и V-50;
- фотоинициирование подходит только для КС.

Комбинация лекарства с инициатором «Капреомицина сульфат — персульфат калия» выбрана как наиболее оптимальная. Однако эмульсионная полимеризация в присутствии капреомицина сульфата с использованием персульфата калия в качестве инициатора в полимеризации стирола желаемых результатов не дала: полимер не образовался. Возможно, это вызвано присутствием в системе анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) вместе с положительно заряженными ионами лекарства (КС). Следовательно, при выборе условий необходимо учитывать не только взаимодействие лекарственно-го препарата с инициатором, но и совместимость его с ПАВ. Возможно, для данной системы более приемлемо использование не анионного, а катионного ПАВ — гексадецилtrimетиламмония бромида. В результате использования такой комбинации реагирующих компонентов получены полимерные НЧ с удовлетворительными характеристиками. Ниже приведены результаты реакций полимеризации стирола с лекарством и без него (табл. 2).

Таблица 2
Характеристика полистирола с лекарством и без него

Полимер	Средний размер частиц, d , нм	Полидисперсность	M_n	M_w/M_n	Конверсия, %
С лекарством	173	0,2	54500	5,652	99
Без лекарства	400	0,4	9900	11,231	96

Из данных, приведенных в таблице 2, можно сделать вывод о том, что лекарство влияет как на размер частиц, так и на молекулярную массу образовавшегося полимера. При этом присутствие лекарства в системе значительно улучшает физико-химические характеристики продукта: образуется полимер с более высокой молекулярной массой, а средний размер частиц уменьшается до 173 нм. Кроме того, полученный продукт обладает более узким распределением частиц по размерам по сравнению с полимером без лекарства. Наряду с этим данные, полученные методом газовой хроматографии, свидетельствуют о повышении степени превращения мономера в полимер.

Таким образом, в работе показана возможность включения в полимерные носители лекарственного препарата непосредственно на стадии синтеза полимерных НЧ. Найдена оптимальная комбинация реагирующих компонентов для получения НЧ, иммобилизованных противотуберкулезным препаратом — капреомицина сульфатом.

References

- 1 *Giovagnoli S., Blasi P., Vescovi C. et al.* Unilamellar vesicles as potential capreomycin sulfate carriers: Preparation and Physicochemical Characterization // AAPS Pharm. Sci. Tech. — 2003. — Vol. 4. — № 4. — P. 1–12.
- 2 *Tsapis N., Bennett D., O'Driscoll K. et al.* Direct lung delivery of para-aminosalicylic acid by aerosol particles // Tuberculosis. — 2003. — 83. — P. 379–385.
- 3 *Charles A.P., Shaun E.B., Gwen A.H. et al.* Once-daily and twice-daily dosing of *p*-aminosalicylic acid granules // American Journal of Respiratory and Critical care medicine. — 1999. — Vol. 159. — P. 932–934.
- 4 *Kreuter J.* Nanoparticles; Colloidal Drug Delivery Systems. — New-York: Marcel Dekker, 1994.
- 5 *Chavany C., Le Doan T., Couvreur P. et al.* Polyalkylcyanoacrylate nanoparticles as polymeric carriers for antisense oligonucleotides // Pharm. Research. — 1992. — Vol. 9. — № 4. — P. 441–449.
- 6 *Watnasirichaikul S., Davies N.M., Rades T. et al.* Preparation of biodegradable insulin nanocapsules from biocompatible microemulsions // Pharm. Research. — 2000. — Vol. 17. — № 6. — P. 684–689.
- 7 *Petri B., Bootz A., Khalansky A. et al.* Chemotherapy of brain tumour using doxorubicin bound to surfactant-coated poly(butyl-cyanoacrylate) nanoparticles: revisiting the role of surfactants // J. Control. Release. — 2007. — Vol. 117. — № 1. — P. 51–58.
- 8 *Anisimova Y.V., Gelperina S.I., Peloquin C.A. et al.* Nanoparticles as antituberculosis drugs carriers: effect on activity against *Mycobacterium tuberculosis* in human monocyte-derived macrophages // J. of Nanoparticle Research. — 2000. — № 2. — P. 165–171.
- 9 *Pandey R., Sharma S., Khuller G.K.* Oral solid lipid nanoparticle-based antitubercular chemotherapy // Tuberculosis. — 2005. — 85. — P. 415–420.
- 10 *Pandey R., Khuller G.K.* Oral nanoparticle-based antituberculosis drug delivery to the brain in an experimental model // J. of Antimicrobial Chemotherapy. — 2006. — № 4. — P. 1–7.
- 11 *Johnson C.M., Pandey R., Sharma S. et al.* Oral Therapy Using Nanoparticle-Encapsulated Antituberculosis Drugs in Guinea Pigs Infected with *Mycobacterium tuberculosis* // Antimicrobial agents and chemotherapy. — 2005. — Vol. 49. — № 10. — P. 4335–4338.

Л.Ж.Жапарова, Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, С.И.Али, А.М.Ван Херк

Туберкулезге қарсы кейбір препараттардың радикалды полимерлену жүйесімен үйлесімділігін зерттеу

Радикалды полимерлену жүйесінің туберкулезге қарсы кейбір препараттардың тұрактылығына әсерін зерттеу нәтижелері берілген. Үлгі мономер ретінде стирол пайдаланылды. Зерттелген дәрілік препараттардың ішінде радикалдар әсеріне ең тұракты дәрілік зат — капреомицин сульфаты екендігі анықталды. *n*-Аминосалицил қышқылы радикалды полимерлену жағдайларымен үйлесімді емес. Дәрілік заттың полимердің физика-химиялық сипаттамаларына әсері зерттелді. Полимерлену ортасында дәрінің болуы өлшемдері бойынша кіші бөлшектердің және молекулалық массасы жоғары полимердің түзілуіне әкелетіні дәлелденді.

L.Zh.Zhaparova, E.M.Tazhbaev, M.Zh.Burkeev, S.I.Ali, A.M.Van Herk

The study of compatibility of some antituberculosis drugs with the system of radical polymerization

The results of the study of the influence of radical polymerization system on stability of some antituberculosis drugs are given. Styrene was used as a model monomer. It was found out that among the drugs investigated the most stable drug to the effect of radicals is capreomycin sulfate whereas *p*-aminosalicylic acid is not compatible with radical polymerization conditions. The influence of the drug on physicochemical characteristics of polymer was investigated. It was revealed that the presence of drug in the polymerization medium leads to the formation of polymer with smaller particle size and higher molecular weight.

С.О.Кенжетаева

*Е.А.Бекетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (e-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)***Орынбасылған индолдардың жаңа туындыларын синтездеу**

Макалада болжамалы биологиялық белсенділік көрсететін заттар ретінде қызыгушылық тузызатын жаңа гидроксиорынбасылған индолдарды синтездеу мүмкіндігі қарастырылған. Диэтиламинопропиламиннің ацетилацетонмен және ацетосірке эфирімен әрекеттесуі нәтижесінде жаңа енаминдер синтезделген, синтездің онтайлы жағдайлары анықталған. Синтезделген енаминдердің, *n*-бензохинонмен әрекеттесуіне негізделген және 5-гидроксиорынбасылған индолдардың жаңа туындыларына әкелетін, химиялық модификацияларының бірі зерттелген. Реакциялардың жұру жағдайлары өнделген, алынған өнімдердің нақтылығы және физика-химиялық тұрақтылары анықталған.

Кілтті сөздер: орынбасылған индолдар, диэтиламинопропиламин, ацетилацетон, ацетосірке эфир, енаминдер, 5-гидроксиорынбасылған индолдар.

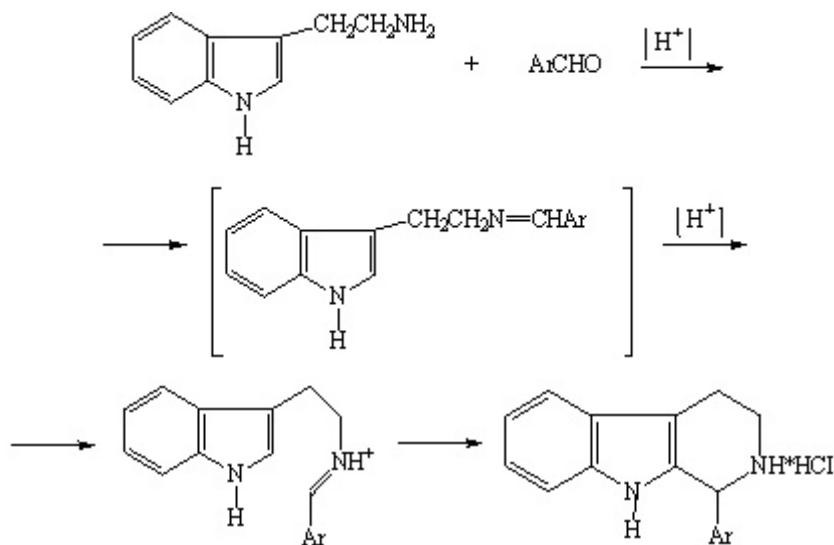
Фармацевтік өндірістің қарқынды дамуына байланысты дүние жүзінде гетероциклді қосылыстар химиясына деген қызыгушылық арта түсүде. Бұл жағдайды, ең әуелі, осы қосылыстардың ағзаның биоэнергетикасындағы ролімен түсіндіруге болады. Екіншіден, гетероциклды қосылыстар физиологиялық белсенділіктің бірнеше түріне ие болады, нақты айтқанда, қауіпті ісіктерге, қабынуларға, вирустарға белсенді, жүрек, қан тамырларын емдеуде қолайлы және т.б. [1].

Осы ароматты гетероциклды қосылыстарға жататын индолдар қазіргі фармацевтік өндірістің баға назар аударып отырған препараттарының бірі болып отыр. Бүгінгі күні ғалымдардың көптеген зерттеулері индолдың биологиялық белсенділікке ие жаңа туындыларын іздестіруге арналуда.

Соңғы жылдарда индолдың пиридо-, диазепино-, аминопиридо-туындыларына және индолинин-долдарға арналған мақалалар саны жетіп асады [2, 3]. Мысалы, аминопиридоиндолдардың ішінде артериялық қысымды темендегетін, вируска, ісіктерге, қабынуларға қарсы қолданылатын заттар да табылған.

Индол туындыларының негізінде дәрілік заттарға пиразидол, тетриндол, инказан, нейролептик карбидин, димебон және диазолин сияқты антигистаминді препараттар жатады.

Индол фрагменті бар қосылыстардың ішінде β -карболиндердің маңыздылығы жоғары. Мысалы, 1,2,3,4-тетрагидро- β -карболин, иохимбин, резерпин, тетрагидрогармин сияқты жоғары биологиялық белсенділік көрсететін алкалоидтардың күрылымдық фрагменті болып табылады [4]. Оның алкил орынбасылған туындыларын, әдетте, қышқылдық ортада триптаминмен алифатты альдегидтердің конденсациялануы арқылы алады.



Реакцияаралық өнім ретінде Шифф негіздерінің түзілуімен жүреді. Олардың карболиндерге дейінциклденуіне арналған жұмыстар әдебиетте белгілі.

Соңғы жылдары ғалымдардың назары индолдың әр түрлі синтетикалық аналогтарын зерттеуге арналған. Оны, ең басты, бұл қосылыстардың болжамалы биологиялық белсенділігімен түсіндіруге болады. Индол сақинасы бар көптеген қосылыстар жоғары фармакологиялық белсенділікке ие. Мысалы, 5-гидроксииндолдың туындылары антигистаминді, гипотензивті және психотропты белсенділік көрсетеді [5].

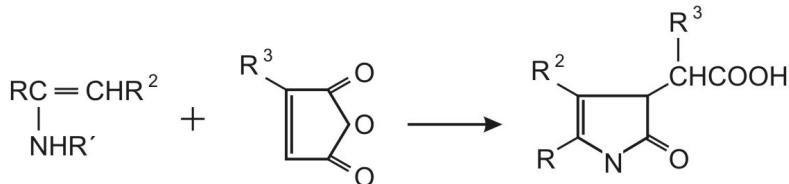
Индол туындыларының бағалы қасиеттері басым болса да, олардың алу әдістерінде белгілі шектеулер бар.

Индолды синтездеудің негізгі әдістеріне Фишердің, Бишлердің әдістері жатады [6]. Біріншісінде бастапқы зат ретінде пирожұзім қышқылының фенилгидразоны қолданылатын болса, екінші әдіс ариламиндердің α -галоген-, α -оксикарбонилді қосылыстармен қышқылдық катализ жағдайларында конденсациялануына негізделген.

Соңғы жылдары орынбасылған индолдың туындыларын синтездеуде енаминдерді қолдану әдістері зерттеушілердің назарын өзіне аударуда.

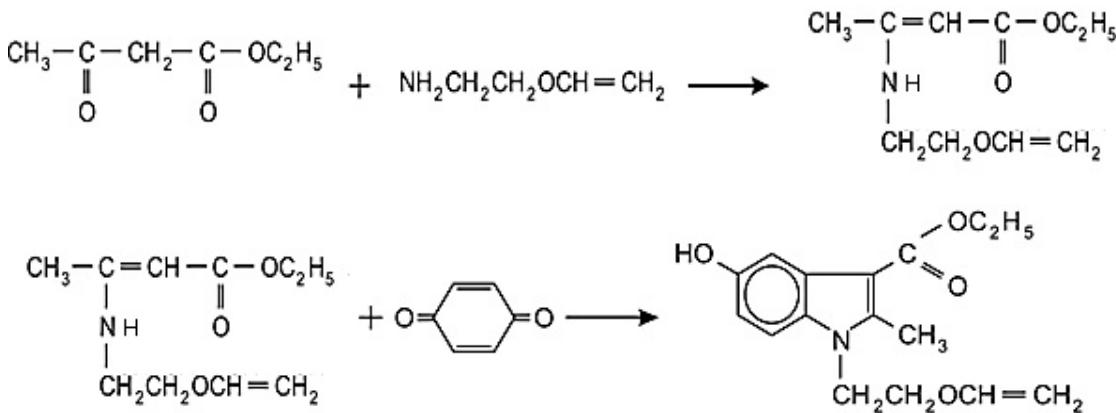
Енаминдер химиясы қазіргі кезде ең қарқынды дамып келе жатқан салалардың бірі болып табылады [7]. Олардың негізінде синтезделген жаңа практикалық қасиеті бар қосылыстар саны үнемі артуда. Әсіресе перспективалы енаминдерді әр түрлі гетероцикльді қосылыстардың синтезінде қолдану болып табылады.

Бесмүшелі гетероцикльдер синтезіне арналған жұмыстардың басым белігі пирролдың әр түрлі туындыларын алуға негізделген. Екіншілік енаминдердің малеин ангиридінің туындыларымен конденсациялануы пирролинон туындыларына әкеледі.



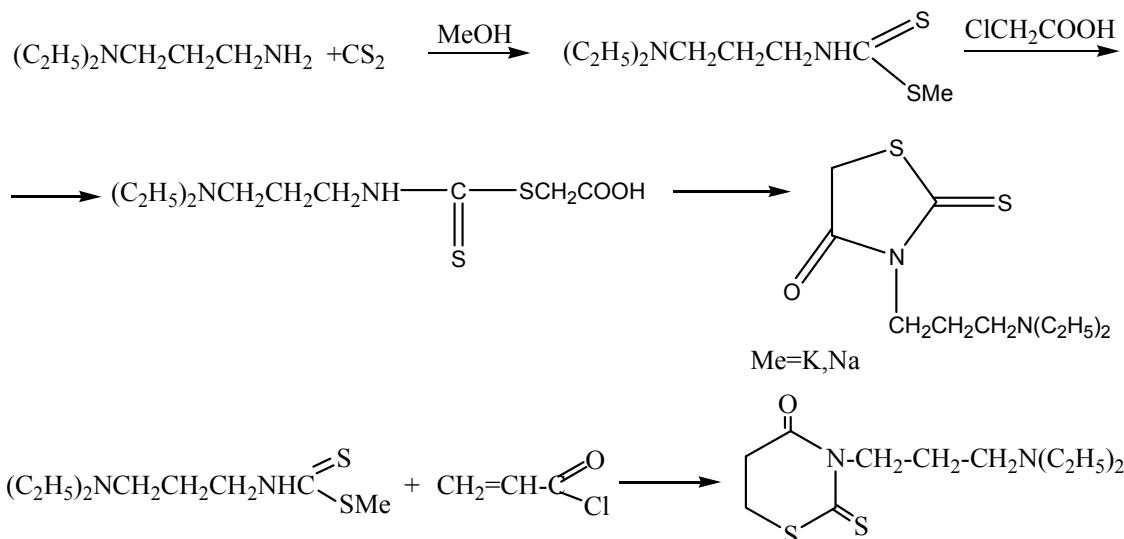
Егер осындай реакцияларға циклды енаминдерді немесе енаминоқетондарды қолданса, онда индолдың туындылары түзіледі.

Мысалы, [8] авторлары енаминдердің азаалкендермен конденсациялануы гидрленген индолдарға әкелетінін анықтаған, ал Б.Ф.Кухарев әріптестерімен N -винилоксиалкиленаминоқетондардың 1,4-бензохинонмен әрекеттесуі нәтижесінде 5-гидроксииндол туындыларын синтездеген [9]:

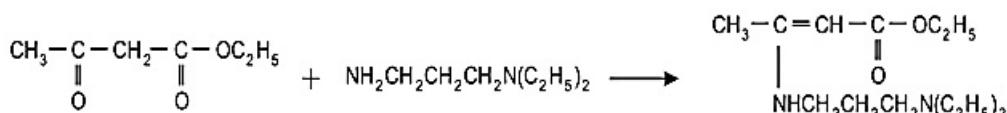


Сонымен, индол туындыларын синтездеудің қолайлы әдістерінің біріне енаминдер мен енаминоқетондардың реакциялары жатады, себебі олар индол туындыларына шығудың қарапайым жолын қамтамасыз етеді.

Біз зерттеулерімізде диэтиламинопропиламин негізінде орынбасылған роданин және пропиороданин сияқты жаңа гетероцикльді қосылыстарды синтездеу мүмкіндіктерін көрсеткен болғанбыз [10].

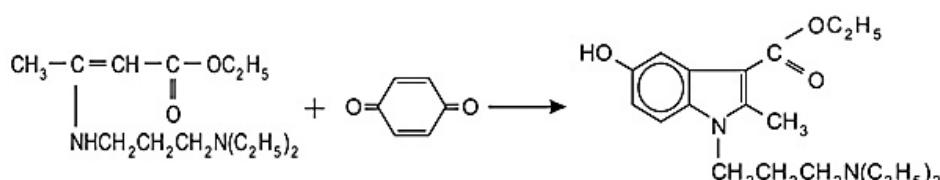


Осы ғылыми бағыттағы тәжірибелерді жалғастырып және орынбасылған индолдарды синтездеу мүмкіндігін іздей отырып, біз 3-диэтиламинопропиламин негізінде (ацетилацетонмен және ацетосірке эфирімен конденсациялануы нәтижесінде) жаңа енамиnderді синтездедік.



Реакцияны бастапқы заттарды бензолда судың бөлінуі тоқтағанша қайнату арқылы іске асырық. Реакциялық қоспаны салқындастып, сонынан вакуумда айдау нәтижесінде сәйкес енамиnderді бөліп алдық.

Алынған енамиnderді ацетон ортасында 1,4-бензохинонмен 3–4 сағаттай қайнату арқылы және әдеттегі өндеулер нәтижесінде біз N-(3-диэтиламинопропил)-5-гидрокси-2-метилиндолдарды синтездедік.



Өкінішке орай, өнімдердің шығымы жоғары болмады (25–28 %), дегенмен бұл ұсынылған әдіс орынбасылған индол туындыларын алудың қарапайым тәсілін қамтиды.

Осы көрсетілген әдіс бойынша диэтиламинопропиламиннің ацетилацетонмен әрекеттесуі нәтижесінде түзілген өнімді 1,4-бензохинонмен реакцияға түсіріп, 5-гидрокси-3-ацетил-N-диэтиламинопропилиндол синтезделді. Алынған қосылыстардың кұрамы мен құрылышы физика-химиялық әдістер көмегімен дәлелденген.

Тәжірибелік бөлім

Синтезделген қосылыстардың ИК-спектрлері «Nicolet Avatar-360» спектрометрінде KBr таблеткаларында жазылған. ЯМР ^1H спектрлері «Bruker DRX500» спектрометрінде 500 МГц жүмыстық жиелігімен DMSO-d6 ерітінділерінде жазылған (ішкі стандарт — ГМДС). Балқу температуралары «Boetius» аспабында анықталған.

Барлық реакциялардың жүру барысы және қосылыстардың даралығы «Silufol UV-254» стандартты пластиналарында жұқақабатты хроматография әдісімен бақыланған.

3-N-Диэтиламинопропиламин-2-бутен қышқылының этилді эфирін синтездеу. Дин-Старк қондырғысы мен кері суытқышпен қамтамасыз етілген түбі домалақ колбаға 0,01 моль ацетосірке эфирін және 0,01 моль диэтиламинопропиламинді құяды. Реакциялық қоспаны судың бөлінуі тоқтағанға дейін қайнатады. Содан кейін қоспаны салқындастып, еріткішті айдайды. Қалған реакциялық

қоспаны вакуумда айдау арқылы 3-N-диэтиламинопропиламино-2-бутен қышқылының этилді эфири 0,95 г бөліп алынды. Шығымы 62 %, қайнау температурасы 154–155 °C.

5-Гидрокси-3-карбэтокси-N-диэтиламинопропилиндолдың синтезі. 0,01 моль (2,43 г) 3-N-диэтиламинопропиламин-2-бутен қышқылының этилді эфириңінде ерітіндісіне 0,01 моль (1 г) *n*-бензохинонды 30 мл ацетон ерітіндісінде төмөндөтілген температурада қосады. Реакциялық қоспаны 3 сағ қайнатады. Ерітінді суығаннан кейін 5-гидрокси-3-карбэтокси-N-диэтиламинопропилиндолды спирттен қайта кристалдау нәтижесінде 0,61 г алынды. Шығымы 28 %.

References

- 1 *Mashkovsky M.D.* Medical products: In 2 books. — B. 2. — 10th ed. — M.: Medicine, 1985.— P. 576.
- 2 *Samsoniya Sh.A., Trapaidze M.V.* Chemistry indoloindols // Successes of chemistry. — 2007. — № 4. — P. 348–361.
- 3 *Ryabova S.Yu., Alekseeva L.M., Lisitsa E.A., Granik V.G.* Synthesis of derivatives of 4-aminopirido[3,2-b]indols // RAS News. — 2006. — № 7. — P. 1201.
- 4 *Ryabova S.Yu., Alekseeva L.M., et.al.* News method for receiving of derivatives of [1,4]diasepinoo[6,5-b]indols // RAS News. — 2006. — № 7. — P. 2193.
- 5 *Agafonov N.A., Dulin A.V., Preobraghenskyi A.A., Zhulin V.M.* Synthesis of 1-арил-1,2,3,4-tetrahydro-9H-pirido[3,4-b]indols (1,2,3,4-tetrahydro-β-carbolines) at high pressures // RAS News. — 2001. — № 3. — P. 535.
- 6 *Ivanskyi V.I.* Chemistry of heterocyclic compounds. — M.: Higher school, 1978. — 559 p.
- 7 *Granik V.G.* Successes of enamines chemistry // Successes of chemistry. — 1984. — № 4. — P. 651–688.
- 8 *Shomnyan B.A., Mirskoy A.I.* Chemistry of enamines // Successes of chemistry. — 1979. — P. 201.
- 9 *Kukharyov B.F., Stankovich V.K., Klimenko G.R., Lobanova I.A.* Synthesis of N-(2-vinyloxialkyl)-5-hydroxiindols on the base of dicarbonyle compounds and vinyloxialkylamines // RAS News. — 1997. — № 12. — P. 2228–2231.
- 10 *Kenzhetayeva S.O.* New N-substituted derivatives of rodanin // Vestn. KarSU. Chemistry serum. — 2009. — № 4 (56). — P. 102–106.

С.О.Кенжетаева

Синтез новых производных замещенных индолов

В настоящем исследовании рассмотрена возможность синтеза новых гидроксизамещенных индолов, представляющих интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ. Взаимодействием диэтиламинопропиламина с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром синтезированы новые енамины, установлены оптимальные условия их синтеза. Исследована одна из химических модификаций, заключающаяся во взаимодействии синтезированных енаминов с *n*-бензохиноном, которая привела к новым производным 5-гидроксизамещенных индолов. Отработаны условия проведения реакции, установлена индивидуальность и физико-химические параметры полученных соединений.

S.O.Kenzhetaeva

The synthesis of novel derivatives of substituted indoles

The possibility of the synthesis of novel hydroxyl substituted indoles which present interest as potential biologically active substances was considered in the present study. Novel enamines were synthesized by the interaction of diethylaminopropilamine with acetylacetone and acetoacetyl ether, optimum conditions of the synthesis were defined, one of the chemical modifications consisting in interaction of synthesized enamines with *n*-benzochynone was investigated. This led to the formation of novel derivatives of 5-hydroxy-substituted indoles. The reaction conditions were worked out and the identity and physical& chemical parameters of compounds obtained were found out.

М.Л.Ли, С.О.Кенжетаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)

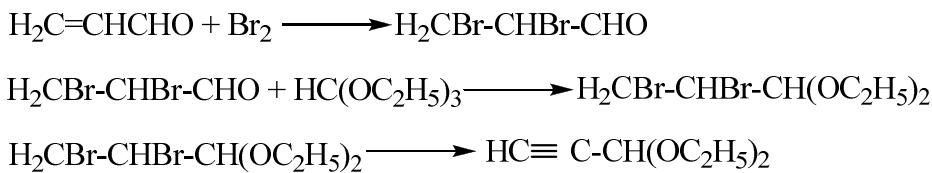
Новый способ получения оксиацетала — синтона для производства сульфазина

Авторами показано, что поиск рациональных, экономически выгодных исходных соединений — синтонов, интермедиатов для производства лекарственного препарата «Сульфазина» на сегодняшний день является весьма актуальным. Отмечено, что целый ряд исследований авторов доказал, что наиболее удобным исходным реагентом является диацеталь пропаргилового альдегида, получаемый взаимодействием ацетата диметилэтинилкарбинола с ортомуравынным эфиром в присутствии различных катализаторов. Определено, что наиболее выгодным катализатором оказался магнийорганический комплекс; именно по этой методике выход целевого продукта составляет 78,5 %.

Ключевые слова: синтоны, интермедиаты, сульфазин, диацеталь пропаргилового альдегида, ацетат диметилэтинилкарбинола, ортомуравынnyй эфир, магнийорганический комплекс.

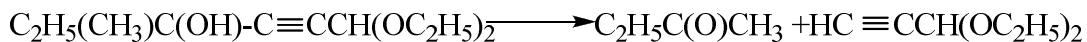
Диэтилацеталь пропаргилового альдегида широко применяется в лабораторной практике и весьма перспективен для промышленного производства сульфазина [1].

В течение долгого времени ацеталь пропиолаля получался через акролеин по схеме Кляйзена [2]:



Несмотря на то, что выход и чистота конечного продукта в этом случае невысоки, этот многостадийный метод долго использовался в лабораторной практике, особенно при необходимости синтезировать небольшие количества препарата. Он был использован также при получении ацеталей замещенных ацетиленовых альдегидов.

Позже было опубликовано сообщение [3] о получении с выходом около 50 % ацетала пропиолаля расщеплением 4-метилгексин-2-ол-4-аля-1 по схеме обратной реакции Фаворского в присутствии метилата натрия:



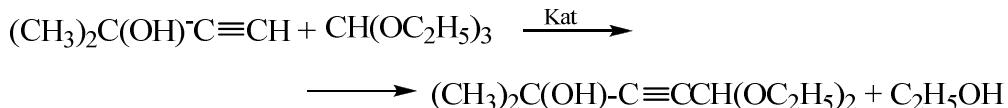
При рассмотрении приведенных выше способов синтеза диэтилового альдегида пропаргилового альдегида привлекает внимание простота использованной французскими химиками схемы. В ней особо выделяется возможность получения целевого продукта высокой степени чистоты (поскольку в результате реакции образуется смесь веществ — метилэтилкетона и ацетала, температуры кипения которых значительно отличаются, и они могут быть легко разделены простым фракционированием).

В связи с этим основные усилия в наших исследованиях были направлены на отработку методик синтеза оксиацетала $\text{R}_2\text{C(OH)C}\equiv\text{CCH(OC}_2\text{H}_5)_2$ и расщепления последнего. В качестве исходных продуктов были использованы ортомуравынnyй эфир и диметилэтинилкарбинол (ДМЭК).

Таким образом, первая стадия разрабатываемой нами схемы представляет собой синтез ацетала замещенного ацетиленового альдегида (оксиацетала).

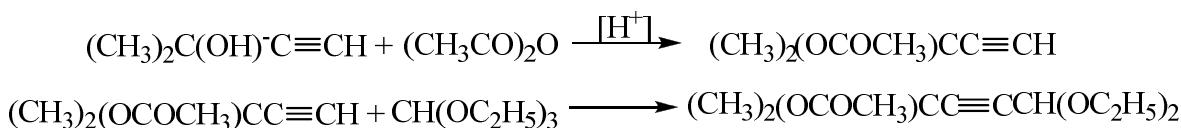
Из литературы, кроме упомянутого выше метода Кляйзена, известны способы получения ацеталей типа $\text{HC}\equiv\text{CCH(OC}_2\text{H}_5)_2$ непосредственно из ацетиленовых углеводородов и ортомуравынного эфира в присутствии таких катализаторов, как хлористый цинк, иодистый цинк, нитрат цинка или иодистый кадмий [2]. Выходы составляют 15–80 %, в зависимости от структуры исходной ацетиленовой компоненты. Ацетали ацетиленов можно получить также через магнийорганические производные соответствующих углеводородов и ортомуравынnyй эфир [3].

Отсюда представлялось целесообразным исследовать первоначально возможность непосредственной конденсации ДМЭКа с ортомуравынnyм эфиром:

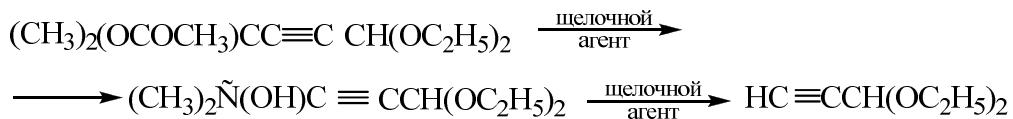


Реакция по этой методике осуществляется нагреванием смеси реагентов в присутствии катализатора с одновременной отгонкой образующегося этанола. Однако при использовании диметилэтинилкарбинола не удалось достичь положительного результата, как при соблюдении этих условий, так и при фракционировании реакционной смеси, полученной после предварительного кипячения реагентов в присутствии катализаторов: хлористого цинка, нитрата цинка, хлорного олова. Отгон во всех случаях содержит (по данным ГЖХ) только низкокипящие продукты: исходные — ДМЭК, ортомуравинильный эфир, этиловый спирт и небольшие количества неидентифицированного продукта. Последний, возможно, представляет собой ацеталь винилацетиленового альдегида, образующийся за счет предварительного элиминирования гидроксигруппы исходного карбинола в условиях реакции.

В связи с этим далее нами была исследована возможность получения ацетала 3-метил-3-ацетокси-1-бутина, т.е. мы попытались осуществить ранее намеченную конденсацию, защитив предварительно гидроксигруппу диметилэтинилкарбинола:



Это направление представлялось также достаточно перспективным, поскольку получение ацетата карбинола протекает с хорошими выходами (60–70 %) по известной методике [1], а получение целевого ацетала пропиолаля можно было бы осуществить за счет совмещения двух процессов — гидролиза ацетатацетала с последующим расщеплением оксиацетала:



В качестве катализаторов процесса конденсации ацетата диметилэтинилкарбинола с ортомуравинным эфиром нами были изучены хлористые соли цинка, кадмия и олова. Оказалось, что катализирующий эффект в этом процессе проявляет только хлористый цинк. При попытке использовать другие названные соли исходные реагенты не претерпевают существенных изменений и регенерируются практически количественно.

Хлористый цинк был использован в количестве 2–5 % от веса исходного ацетата. Уменьшение количества катализатора или увеличение приводят к снижению выхода целевого ацетатацетала: в первом случае за счет снижения полноты протекания реакции, во втором — за счет значительного осмоления реакционной смеси.

Однако найдено, что даже в лучшем случае выходы ацетатацетала достигают 20–25 % на взятый ацетат диметилэтинилкарбинола. Варьирование условий проведения процесса (как-то: отгонка легко летучей фракции непосредственно с началом нагрева реакционной смеси или после предварительного нагревания ее в течение 1,5–2-х часов) существенного влияния на полноту протекания процесса не оказывает. Не дает положительного эффекта также изменение соотношения исходных реагентов.

При попытке провести расщепление ацетатацетала водным концентрированным раствором KOH (30 %-ным) наблюдалось сильное осмоление и удалось провести только качественный анализ нескольких капель полученного продукта (положительные пробы на этинильную и альдегидную группу).

Эксперимент с эквивалентным количеством *трет*-бутилата калия в *трет*-бутиловом спирте позволил получить ацеталь пропаргилового альдегида с выходом 45 %.

Таким образом, результаты наших исследований позволяют констатировать, что магнийорганический вариант на пути к синтезу ацетала пропиолаля наиболее рационален.

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметилэтинилкарбинола с ортомуравынным эфиром

В присутствии хлористого цинка. В колбу, снабженную дефлектиором длиною 35 см, помещают 8,4 г (0,1 г-моль) ДМЭКа, 14,8 г (0,1 г-моль) ортомуравынного эфира, 0,042 г прокаленного хлористого цинка и нагревают эту смесь, медленно отгоняя фракцию, кипящую при 50–80 °С. Остаток (3 г) перегоняют при 30–40 °С/5 мм рт. ст. По ГЖХ-данным в перегнанном остатке содержится 23 % ДМЭКа, 70 % ортомуравынного эфира и 7 % неидентифицированного продукта.

В присутствии хлорного олова. В смесь 8,4 г (0,1 г-моль) ДМЭКа и 14,8 г (0,1 г-моль) ортомуравынного эфира добавляют 5 капель хлорного олова и наблюдают повышение температуры до 30 °С. Затем реакционную смесь перемешивают 2 часа при комнатной температуре и 4 часа, нагревая на водяной бане при 30–40 °С. Наблюдают изменение окраски до темно-красной. Выливают реакционную смесь в насыщенный раствор бикарбоната натрия (около 100 мл). Окраска реакционной смеси изменяется до светло-жёлтой. Далее следует экстракция эфиром и сушка сульфатом магния. Отгоняют эфир, остаток (3,5 г) перегоняют при 30–40 °С/5 мм и получают отгон, аналогичный по составу (ГЖХ), полученному в предыдущем эксперименте.

В условиях магнийорганического синтеза. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 14,58 г (0,6 г-моль) металлического магния, приливают к нему 150 мл безводного эфира, а далее добавляют по каплям 65,4 г (0,6 г-моль) бромистого этила с такой скоростью, чтобы поддерживалось равномерное кипение эфира. По завершении растворения магния при капывают 25,24 г (0,3 г-моль) диметилэтинилкарбинола, также поддерживая равномерное кипение реакционной смеси. Далее следует дополнительное нагревание при перемешивании (в течение двух часов), добавление к охлажденной водопроводной водой реакционной массе 44,46 г (0,3 г-моль) ортомуравынного эфира и нагревание на водяной бане перемешиваемой реакционной смеси в течение 4-х часов. Затем при охлаждении разлагают полученную массу насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют 3 раза по 50 мл эфира, высушивают эфирные вытяжки. Эфир отгоняют, остаток фракционируют и получают 43,86 г (78, 5 %) диэтилового ацетала диметилкарбинолилпропиолового альдегида с т. кип. 90 °С/2,5 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4410, d^{20}_4 0,9555.

Взаимодействие ацетата диметилэтинилкарбинола с ортомуравынным эфиром в присутствии различных катализаторов (Ацетат диметилэтинилкарбинола получен по методике И.Н.Назарова с выходом 68 %, т. кип. 129–130 °С, n_D^{20} 1,4202, d^{20}_4 0,9310.)

Хлористый цинк. Смесь 63 г (0,5 г-моль) ацетата ДМЭКа, 74 г (0,5 г-моль) ортомуравынного эфира и 1,26 г хлористого цинка нагревают 5 часов при 115–120 °С с медленной отгонкой фракции, кипящей в пределах 67–80 °С. Затем к остатку добавляют 30 мл петролейного эфира и отфильтровывают выпавший хлористый цинк. Фильтрат фракционируют. При атмосферном давлении до 150 °С отгоняют смесь исходных реагентов. Кубовый остаток перегоняют в вакууме и получают 27,95 г (25 %) диэтилацетала диметилацетата пропиолаля, т. кип. 94–98 °С/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4462, d^{20}_4 0,9726, чистота по данным ГЖХ 94,2 %.

Хлористый кадмий. Эксперимент проводят аналогично предыдущему, однако фракция с температурой кипения, соответствующей этанолу, даже при длительном нагревании не образуется.

Хлорное олово. Эксперимент также дал отрицательные результаты.

Расщепление ацетоксиацетала диметилэтинилкарбинолилпропиолаля

50 мл *трет*-бутанола и 4 г (0,07 г-моль) KOH нагревают до полного растворения щелочи. В полученный раствор приливают 13,6 г (0,06 г-моль) ацетоксиацетала и нагревают при 200 °С. Отгоняют легколетучие продукты в интервале 60–82 °С. Затем, постепенно снижая давление до 80 мм, отгоняют следующую фракцию (96,1 г) с т. кип. до 70 °С/80 мм рт. ст. При повторной перегонке выделяют 3,4 г (45 %) диэтилацетала пропиолаля, т. кип. 140–142 °С, n_d^{20} 1,4118.

References

- 1 Kirchanov A.A., Zanina A.S. Synthesis of acetilene acetals // AS USSR News. Chem. Ser. — 1980. — № 5. — P. 1172–1173.
- 2 Shchelkunov A.V., Ivanova N.N. Physical-chemical constants of acetylene compounds. — Alma-Ata: Sciense, 1988. — 156 p.

3 *Muldakhmetov Z.M., Shchelkunov S.A. Selektive reduction of cyanethyl ether of acetylene oxialdehydes — nontraditional method of synthesis of polyfunctional primary acetylene alcohols // The 1st Union conference on theoret. Org. Chem. Thes. of reports. — Volgograd, 1991. — P. 196.*

М.Л.Ли, С.О.Кенжетаева

Сульфазин өндірісі үшін оксиацеталь — синтонды алуудың жаңа әдісі

Дәрілік препарат «Сульфазиннің» өндірісі үшін рационалды, экономикалық тиімді бастапқы заттарды — синтондарды, интермедиаттарды іздестіру — бүгінгі таңда өзекті мәселелердің бірі. Авторлардың бірқатар зерттеулері ең қолайлы бастапқы реагент ретінде пропаргил альдегидінің диацеталін көрсетті. Оны диметилэтинилкарбинол ацетатының ортоқұмырсқа эфирімен әр түрлі катализаторлардың қатысында әрекеттесуі арқылы алады. Ең тиімді және пайдалы катализатор болып магнийорганикалық комплекс табылды. Накты осы әдіс бойынша соңғы өнімнің шығымы 78,5 % құрайтыны аныкталды.

M.L.Li, S.O.Kenzhetaeva

New method of obtaining oxyacetal as a sinton for sulfazine production

The possibility of acetal synthesis by condensation of dimethylethynylcarbinol with acetic anhydride was shown. The splitting of oxyacetal by means of alkaline agent potassium carbonate allows to combine two processes: hydrolysis and splitting. It is a very convenient method for the sulfazine obtaining. Production of medicinal preparation sulfazine is known to be very actual today. A number of investigators showed that the most convenient basic reagent is diacetal of propargilic aldehyde. It was obtained by interaction of dimethylethynylcarbinol acetate with ortoformate ether in the presence of different catalysts, Mg-organic complex being the most advantageous one. Product yield is 78.5 %.

Н.Мерхатулы¹, Л.Т.Балмагамбетова², Ю.Ю.Смоленков¹, А.Н.Искандеров¹, А.Т.Омарова¹¹ Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: merhatuly@yandex.ru);² Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза

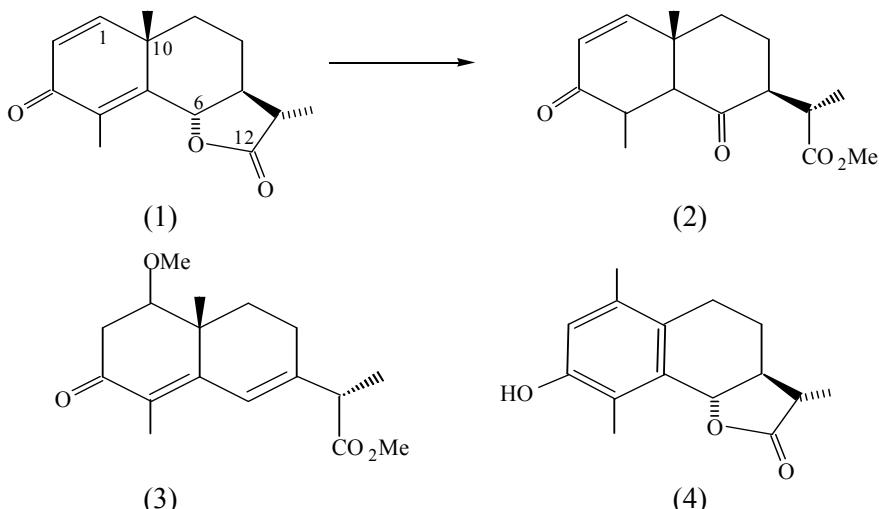
Реакции нуклеофильного присоединения спиртов к (-)- α -сантонину

Изучены реакции нуклеофильного присоединения метилового спирта к природному сесквитерпеновому γ -лактону (-)- α -сантонину в условиях кислотного и щелочного катализа. Установлено, что реакции в основном протекают по карбонильной группе лактонного цикла сантонина, с образованием продуктов переэтерификации. Отмечено, что при этом инициируется специфическая протропно-аллильная перегруппировка с участием *кросс*-сопряженной циклогексадиеноевой системы и оксигруппы промежуточного гидроксизифира и приводит с высокими выходами к образованию практически ценных эвдесмановых оксоэфиров. Строение синтезированных соединений установлено на основе данных ИК-, ЯМР ^1H -спектров.

Ключевые слова: нуклеофильное присоединение, метиловый спирт, продукты переэтерификации, специфическая протропно-аллильная перегруппировка.

Природный сесквитерпеновый γ -лактон (-)- α -сантонин (1) представляет большой интерес с точки зрения изучения реакций нуклеофильных присоединений спиртов, а также синтеза новых, потенциально биологически активных хиральных кислородсодержащих производных [1, 2]. Наибольший интерес вызывают реакции присоединения спиртов к сопряженной циклогексадиеноевой системе молекулы, по структуре напоминающей *кросс*-сопряженное соединение. Но в то же время, как показывают данные литературы [3, 4] и собственные результаты, циклогексадиеноовая система сантонина склонна к процессу ароматизации, например, легко подвергается в присутствии кислотных реагентов диенон-фенольной перегруппировке по Вагнеру-Меервейну, с образованием ароматического соединения.

Нами детально изучены реакции нуклеофильных присоединений первичных алифатических спиртов в условиях кислотного и щелочного катализа. Так, например, взаимодействие α -сантонина (1) с метанольным раствором хлористого водорода при кипячении в основном приводит к образованию продукта переэтерификации γ -лактонного цикла — оксоэфира (2) с выходом 60 %. Минорными же продуктами реакции являются соединение (3) (также продукт переэтерификации) и известное ароматическое соединение десматропсантонин (4) [2], выходы которых составляют 15 и 5 % соответственно.



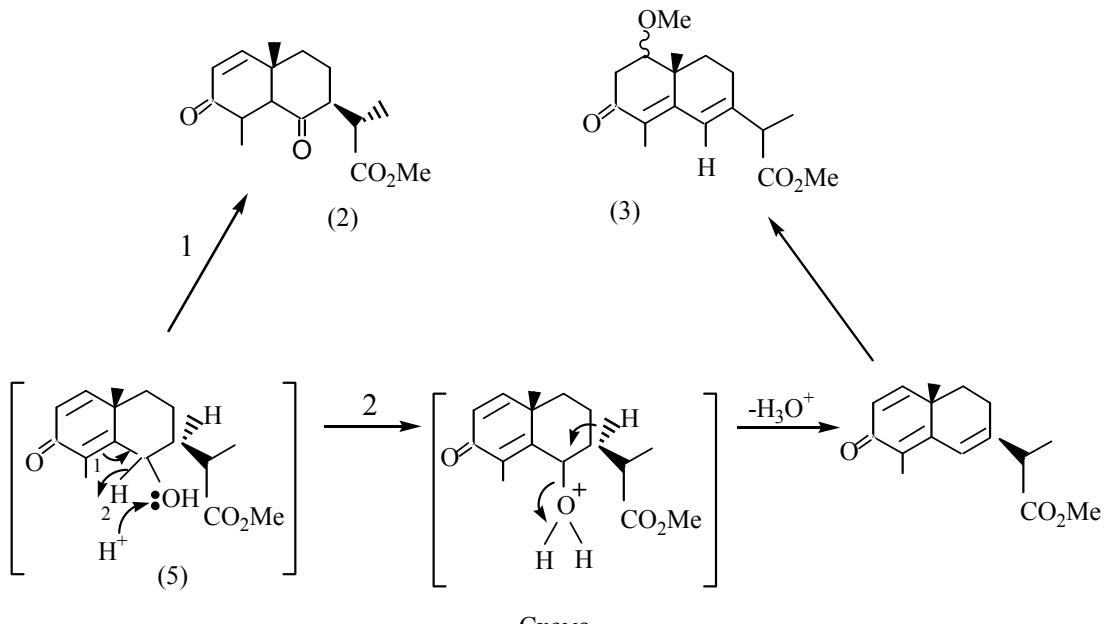
Оксоэфир (2) является маслообразным оптически активным с $[\alpha]^{20}_D +40^\circ$ (с 0,012; хлороформ) веществом состава $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Данные ИК-спектра (2) показывают наличие в его молекуле сложно-эфирной (1750 cm^{-1}), кето- (1700 cm^{-1}) групп и двойной связи (1630 cm^{-1}). В ЯМР ^1H -спектре данной молекулы (табл.) присутствуют сигналы протонов вторичных метильных групп при C_4 и C_{11} в виде

двух дублетов при $1,30$ и $1,26 \delta$ ($J=6,5$; 6 Гц) соответственно, метильной группы сложноэфирного фрагмента при C_{12} — синглете с интенсивностью 3H при $3,34 \delta$, олефиновых протонов — два дублета при $6,23$ и $6,45 \delta$ ($J=9$ Гц).

Метоксиметиловый эфир (3) имеет состав $C_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$, является оптически активным веществом с удельным вращением $[\alpha]^{20}_D +48^\circ$ (с $0,012$; хлороформ). Данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии сопряженной кетогруппы (1700 cm^{-1}), двойной связи (1630 cm^{-1}). В ЯМР ^1H -спектре (табл.) присутствуют сигналы протонов ангулярного метила при C_{10} в виде синглета при $1,28 \delta$, сигналы протонов метильной группы при C_4 — синглете при $2,06 \delta$, сигналы вторичных метильных групп при C_{11} в виде уширенного синглета при $1,99 \delta$. Также наблюдаются сигналы протонов метоксигруппы при C_1 — синглете при $3,53 \delta$, сигналы протонов метила сложноэфирной группы — синглете при $3,62 \delta$. Кроме того, отмечаются сигналы олефиновых протонов — синглете при $6,34 \delta$, сигнал *гем*-метоксильного протона — квартет при $3,18 \delta$ ($J=10$; 6 Гц).

Десматропсантонину (4) соответствует формула состава $C_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$. В ИК-спектре данной молекулы присутствуют полосы поглощения ароматического ядра (1600 , 1510 , 1480 cm^{-1}), гидроксильной группы (3450 cm^{-1}), карбонильной группы лактонного кольца (1780 cm^{-1}).

Образование оксогруппы (неожидаемое, обычно гидроксильная группа сохраняется) в 6 положении соединения (2), по-видимому, происходит вследствие прототропно-аллильной перегруппировки промежуточного гидроксиэфира (5) (схема). Очевидно, она инициируется кислотным раскрытием лактонного цикла и осуществляется с участием кросс-сопряженной циклодиеноновой и гидроксильной групп промежуточного соединения (5).



Схема

Таблица

**Величины химических сдвигов (δ , м.д.) и констант спин-спинового взаимодействия
(в скобках, в Гц) для сантонина (1) и его производных (2) и (3)**

Протоны	Соединения		
	(1)	(2)	(3)
Me-4	2,15 уш. с.	2,06 с.	2,36 с.
Me-10	1,33 с.	1,28 с.	1,07 с.
H-1	6,28 д. (10)	3,18 к. (10;6)	5,94 д. (10)
H-6	4,80 уш. д. (11)	6,34 с.	4,84 уш. д. (10)
Другие протоны	—	OCH ₃ ; 3,53 с. (3H); -CO ₂ CH ₃ ; 3,62 с. (3H)	H-16а; 5,06 уш. с. H-16в; 4,72 уш. д. (5) H-17 6,10 м. H-18а; 5,37 уш. д. (15) H-18в; 5,28 уш. д. (10)

Примечание: с. — синглете; д. — дублет; тр. — триплет; к. — квартет; м. — мультиплет; дд. — дублет дублетов; уш. — уширенный.

Соединение (3), по всей вероятности, образуется в результате последовательных (или конкурирующих) реакций дегидратации и сопряженного присоединения метанола к циклодиеноновой системе (реакция Михаэля) промежуточного 6-гидроксиэфира (5) (схема), а десмограпсантонин (4) — вследствие диенон-фенольной перегруппировки по Вагнеру-Меервейну, с миграцией метильной группы при C_{10} α -сантонина (1).

В случае взаимодействия α -сантонина (1) с метиловым спиртом в присутствии следовых количеств метилата натрия (щелочной катализ) при нагревании до 50 °C также осуществляется реакция переэтерификации-перегруппировки, но с образованием только 6-кетометилового эфира (2), с выходом 80 %.

Таким образом, установлено, что реакции кислотной и щелочной переэтерификации лактонного цикла инициируют специфическую прототропно-аллильную перегруппировку с участием кросс-сопряженной циклодиеноновой системы и оксигруппы промежуточного гидроксиэфира и приводят к образованию с высокими выходами практически ценных эвдесмановых оксоэфиров.

Экспериментальная часть

Для флеш-колоночной хроматографии использовали силикагель марки «Армсорб» с размером частиц 100–160 мкм, соотношение сумма-носитель 1:20, элюенты гексан, бензол, петролейный эфир с возрастающим содержанием этилацетата (от 0 до 100 %). Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали тонкослойной хроматографией (ТСХ) на пластинках Silufol UV-254. Хроматограммы проявляли насыщенным раствором перманганата калия.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Alatar-360» в тонком слое и в таблетках с КВг.

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе «Bruker WP-200 sy» (200,13 МГц) и «Bruker AM-400» (400,13 МГц) для растворов в CDCl_3 , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, C_6D_{12} и C_6D_6 , химические сдвиги приведены в м.д. (δ -шкала) относительно ТМС, КССВ — в Гц.

Оптическое вращение определено на поляриметрах «СМ-2» и «Polomat A». Температуры плавления определены на приборе «Boetius». Элементный состав полученных веществ установлен методом сжигания и с использованием расчета на ЭВМ («Наири-С») по точному значению массовых чисел молекулярных ионов, которые определены методом масс-спектрометрии высокого разрешения на приборе «Finnigan MAT-8200» (прямой ввод 120°, энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

6-Кетометиловый эфир (2), 1-метоксиметиловый эфир (3) и десмограпсантонин (4). К 200 мг (0,8 ммоля) α -сантонина добавили 6 мл 0,1 н. раствора HCl в метаноле. Реакцию проводили в течение 40 минут. Спирт упарили в вакууме, остаток растворили в этилацетате и промыли водой, сушили над сульфатом натрия, и растворитель отогнали в вакууме. Остаток (0,64 г) хроматографировали на колонке с 10 г силикагеля.

При элюировании колонки смесью этилацетат–гексан (4:6) выделили маслообразное вещество (2) состава $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$, R_f 0,6 (этилацетат–гексан, 3:2). $[\alpha]^{18}_{\text{D}} +40^\circ$ (с 0,012; хлф.). Выход 141 мг (60 %). ИК-спектр (ν_{max} , см $^{-1}$): 3450, 3000, 2900, 2850, 2000, 1710, 1630, 1460, 1350, 1260, 1210, 1100, 1080, 900, 700. Вычислено, %: C 69,06; H 7,56. Найдено, %: C 69,4; H 7,8.

При элюировании колонки смесью этилацетат–гексан (1:1) выделили маслообразное вещество (3) состава $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$, R_f 0,6 (этилацетат–гексан, 3:2). Выход 30 мг (15 %). $[\alpha]^{18}_{\text{D}} +48^\circ$ (с 0,012; хлф.). ИК-спектр (ν_{max} , см $^{-1}$): 3030, 2945, 2870, 1720, 1630, 1580, 1460, 1420, 1350, 1300, 1280, 1170, 1080, 980, 800. Вычислено, %: C 73,8; H 7,69. Найдено, %: C 73,1; H 7,7.

При элюировании колонки этилацетатом выделили бесцветный кристаллический десмограпсантонин (4) с т. пл. 175–177 °C. Состав $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$, выход 25 мг (5 %). ИК-спектр (ν_{max} , см $^{-1}$): 3350, 2950, 1750, 1600, 1580, 1510, 1480, 1400, 1000, 900, 840, 800, 700. Вычислено, %: C 72,87; H 7,69. Найдено, %: C 72,83; H 7,62.

6-Кетометиловый эфир (2). 500 мг (2 ммоля) α -сантонина растворили в 25 мл метанола и добавили метилат натрия (рН=10–11). Смесь выдерживали при 50 °C в течение 4 часов. Затем спирт отогнали, остаток промывали водой, нейтрализовали соляной кислотой, экстрагировали хлороформом. Органический слой сушили над сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме. Остаток (0,6 г) хроматографировали на колонке с 10 г силикагеля.

При элюировании колонки смесью этилацетат–гексан (4:6) выделили маслообразное вещество (2) состава $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$, R_f 0,6 (этилацетат–гексан, 3:2). Выход 400 мг (80 %). $[\alpha]^{18}_{\text{D}} +40^\circ$ (с 0,012; хлф.). ИК-спектр (ν_{max} , см $^{-1}$): 3450, 3000, 2900, 2850, 2000, 1710, 1630, 1460, 1350, 1260, 1210, 1100, 1080, 900, 700. Вычислено, %: C 69,06; H 7,56. Найдено, %: C 69,4; H 7,8.

References

- 1 Adekenov S.M., Kagarlitsky A.D. Chemistry sesquiterpenic lactones. — Alma-Ata: Science, 1990. — 187 p.
- 2 Merhatuly N., Adekenov S.M. Chemistry and biological activity sesquiterpenic γ -lactones. — Karaganda: KarSU, 2002. — 91 p.
- 3 Flohlich A., Maura P., Ishikawa K., McMurry T.B.H., Ranc D. // Proc r. Ir. Acad. — 1983. — Vol. 83. — P. 65.
- 4 Woodward R.B., Brutschy F., Baer H. The reaction on g-lactones group // J. Amer. Soc. — 1948. — Vol. 70. — P. 4216.

Н.Мерхатұлы, Л.Т.Балмагамбетова, Ю.Ю.Смоленков, А.Н.Искандеров, А.Т.Омарова

($-$)- α -Сантонинге спирттердің нуклеофильдік қосылу реакциялары

Қышқылдық және сілтілік катализ жағдайында сесквiterпенди γ -лактон ($-$)- α -сантонинге метил спиртінің нуклеофильдік қосылу реакциялары зерттелінді. Реакциялар лактон сақинасының карбонил тобы бойынша, қайта этерификацияланған өнімдер түзе жүретіні анықталды. Сол кезде *cross-conjugated cyclodienone* жүйе мен аралық *hydroxyci-эфирдің oxci-тобының* қатысуымен спецификалық прототропты-аллильді қайтатоптасулар инициирленеді және жоғары шығыммен практикалық маңызды әвдесманды *oxco-эфирлерге* әкеледі. Синтезделген қосылыштардың құрылышы ИК-, ЯМР ^1H -спектрлері мәліметтерінің негізінде анықталды.

N.Merhatuly, L.T.Balmagambetova, U.U.Smolenkov, A.N.Iskanderov, A.T.Omarova

Reactions of nucleophilic addition of alcohols to ($-$)- α -santonin

Reactions of nucleophilic additions of methanol to the natural sesquiterpenoid γ -lactone ($-$)- α -santonine in the conditions of acid and alkaline catalysis were studied. It was stated that reactions basically proceed on a carbonyl group of the lactone cycle of santonine with reesterification products formation. In this case there is initiated specific prototropic allylic rearrangement with participation of *cross-conjugated cyclodienic system* and *oxy-group* of an intermediate *hydroxy-ester* and leads to formation of practical valuable evdesmanic *oxo-esters* with high yields. The structure of the compounds synthesized was established on the base of IR, NMR ^1H -spectra.

А.В.Омашева, Л.М.Сұғралына, Л.Қ.Сәлкеева, А.Р.Апсалямова

E.A.Бекетов атындағы Караганда мемлекеттік университеті (e-mail: valihanovna@mail.ru)

Поливинил спиртінің дифосфон қышқылы мен сополимерінің химиялық модификациясын зерттеу

Мақала поливинил спиртінің кейбір белгілі және жаңа мономер дифосфон қышқылымен модификациялау реакцияларын зерттеуге негізделген. Поливинил спиртінің метилметакрилатпен әрекеттесуі қайта этерификациялау реакциясы арқылы, ал дифосфон қышқылымен поликонденсация реакциясы арқылы жүзеге асырылды. Алынған эксперименттер нәтижесінде поливинил спиртінің метилметакрилатпен және дифосфон қышқылымен сополимерлер оттан қорғайтын қасиетке ие екенине, яғни МЕСТ-16363-76 бойынша қыын от алатын ағашты алууды қамтамасыз ететін екінші топқа жататыны анықталды.

Кілтті сөздер: поливинил спирті, метилматекрилат, дифосфон қышқылы, модификациялау реакциялары, этерификациялау реакциялары, поликонденсация реакциялары.

Полимерлердің қасиеті мен құрылышын зерттеудің көптеген модификациялау әдістерінің ішінде химиялық модификация ерекше орынға ие. Жақсартылған қасиет комплексі бар материалдарды тұзуудегі бұл әдіс кейінгіде де даму үстінде болады [1].

Қазіргі уақытта химиялық модификациялау арқылы алынған тігілген сополимерлерді перспективалы гетерополимерлі функционалды материалдар ретінде қарастырады. Оларды дисперстік жүйелердің тұрақтылығын реттеуде, полимерлік қоспалардың үйлесімділігін жақсарту үшін компатибилизатор ретінде, макромолекулалы терапевтік жүйелерде, биотехнологиялық үрдістерде байланыстыруышы матрицалар ретінде және қағаз өндіруде, жартылай өткізгіш мембраннылар, қоюландырыштар, жұқа қабықша тұзушілер, қорғағыш және лиофильдеуші жабындар, физикалық гельдер, сондай-ақ турбуленттік ағымдағы үйкелісін төмөндөтүші агенттер ретінде кен қолданады [2–4].

Полимердің химиялық модификациясы — макромолекулалардың құрамына табигаты басқа фрагменттің аз мөлшерін енгізгенде полимерлер қасиеттерінің бағытталған өзгерісі.

Қазақстан Республикасындағы құрылыштық индустримальдық және химияның жоғары молекула-лық қосылыштарының кейінгі он жылдықта динамикалық дамуы қорғанысты сипаттамалары бар, жоғары құрылымдық қасиеттерді бойына сыйғызытын, жаңа тиімді материалдарды жасауды алдын ала анықтайды. Отандық құрылыштық индустримальды одан әрі жетілдіру сенімді қорғанысты және экономикалық тиімділікті қамтамасыз ететін, жергілікті шикізат ресурстарының негізінде сапалы жаңа қасиеттер мен полимерлік материалдардың ассортиментін ұлғайтумен тығыз байланысты.

Қазіргі уақыттағы ғылым мен техниканың даму деңгейі қажет қасиеттері бар жаңа полимерлік заттар мен материалдарды тұзуде бірқатар міндеттерді алға қояды.

Дегенмен, бұл мәселені басқа да женіл жолмен шешүуге болады, яғни қолданыста бар полимерлерді химиялық модификациялау жаңа мономерлер мен полимерлердің синтезіне қарағанда айтартықтай арзан да, женіл болып келеді. Сондай-ақ модификация полимерлік материалдарға жаңа қасиет бере отыра, қолдану аясын кеңейтуге мүмкіндік тудырады [5].

Тәжірибелік бөлім

Сополимердің синтезі

Поливинил спиртінің метилметакрилатпен модификациялау реакциясы 3 сағ бойы 353 К температурада, 1:1 мольдік қатынасында су : этил спирті (1:1) ерітіндісінде, ал поливинил спирті мен дифосфон қышқылының модификациялау реакциясы 353 К температурада, 1:1 мольдік қатынасында су ерітіндісінде жүргізілді.

Оттан қорғау заттарын сынау әдістері

Ағашты оттан қорғау үшін пайдаланатын заттардың тиімділігі МЕСТ 16363-76 (СТ СЭВ 4686-84) және СТ СЭВ 2437-80 бойынша жүргізілген өрт сынауларымен дәлелденуі тиіс [6].

Қоргалатын құрылыштар пайдаланатын жағдайлар оттан қорғау үшін өндөудің сапасы мен төзімділігіне қатты әсер етеді. Осыған байланысты оттан қорғаушы заттарды жасағанда оған жоғары және

төмен температуралардың, ауа ылғалдылығының, агрессивті булар мен газдардың, атмосфералық жауын-шашынның әсері мүқият зерттелуі тиіс.

Ағашты оттан қорғау заттарының тиімділігін бағалау МeCT 16363–76 (СТ СЭВ 4686–84) бойынша жүргізілді.

Әдістің мәні: сінірілетін ерітінділермен өнделген ағаштың жылудың аккумуляциясына жағымды болатын жағдайда ертпен сынау кезінде салмағын жоғалтуын анықтау.

Сынаулар үшін 10-нан кем емес қарагай сынамаларын дайындейді, тығыздығы 450–500 кг·м⁻³ және ылғалдығы 8±1 %.

Сынамаларды көлденең кимасының ауданы 30×60 мм немесе 30×30 мм және ұзындығы 150 мм төртбұрыштар түрінде дайындейді.

Кептірілген және салмағы өлшенген сынамаларға барлық жағынан ұсынылған технология бойынша және 1 м² қажетті шығынмен ерітіндін жағады.

Өнделген сынамаларды 20±2 °C температурада және 65±3 % салыстырмалы ауа ылғалдығында суда еритін қорғаушы заттар үшін 14 тәулік бойы және органикалық еріткіштері бар қорғаушы заттар үшін 21 тәулік бойы кептіреді. Терен сіндіру әдісімен өнделген сынамаларды 70 °C температурада 8±1 % ылғалдылықпен кептіреді.

Өнделген ағаш сынамаларын 0,1 г қателікпен салмағын өлшейді. Сынаманың ерітінді жағылғанға дейінгі және өртеу алдындағы салмағын, ал сынамаларды сіндіру жағдайында құрғақ тұздардың салмағын өлшейді.

Оттан қорғау тиімділігі сынаманың салмағын жоғалтуы бойынша келесі формууламен (1) анықталады:

$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100, \quad (1)$$

мұндағы m — сынаманың салмағын жоғалтуы, %; m_1 — сынаманың сынауға дейінгі салмағы, г; m_2 — сынаманың сынаудан кейінгі салмағы, г.

Нәтижелер және оны талдау

Соңғы жылдары гидрофобты модифицирленген, суда еритін ПВС сияқты полимерді қолдану және оны зерттеу қызығушылық танытуда. Ол жақсы химиялық тұрақтылығымен және әр түрлі әдістермен салыстырмалы түрде оңай модифицирленуімен ерекше орынға ие. Осылайша, ПВС және оның модифицирленген аналогтары экологиялық таза өнеркәсіптік жаңа уникалды материалдар болып табылады.

Сол мақсатпен поливинил спиртінің кейбір белгілі және жаңа мономерлермен, атап айтқанда, метилметакрилатпен және дифосфон қышқылымен модификациялау реакциялары зерттелді. Жоғарыда аталып кеткен модификациялау реакцияларының берілгендері 1-кестеде көлтірілді.

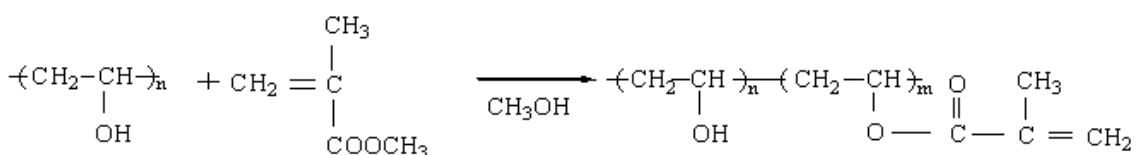
1 - к е с т е

10 %-ды дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (1) ерітіндісімен және зерттелмелі заттармен сіндірілмеген (2) ағаш үлгісіне кесте

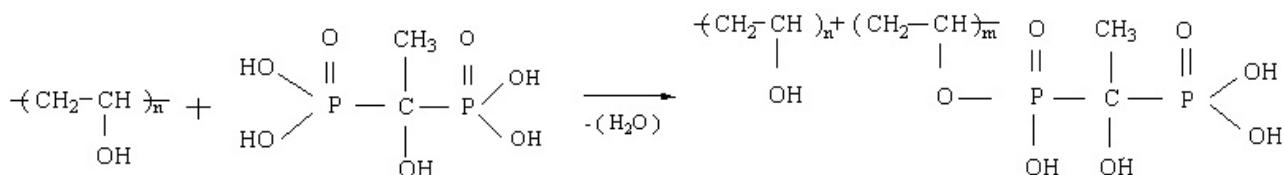
Заттардың атаулары	Мольдік қатынасы	Алынған мөлшерлік қатынастар	Еріткіштің мөлшері
ПВС : Стирол	1:1	2 г : 4,16 мл	10 мл су : 10 мл этил спирті
ПВС : Метилметакрилат	1:1	2 г : 4,2 мл	10 мл су : 10 мл этил спирті
ПВС : Дифосфон қышқылы	1:1	0,44 г : 2,06 г	10 мл су

Поливинил спиртінің метилметакрилатпен әрекеттесуі 353 K температурада 1:1 мольдік қатынасында су : этил спирті (1:1) ерітіндісінде қайта этерефикациялау реакциясы арқылы жүзеге асырылды.

Поливинил спиртінің кейбір мономерлермен модификациялау реакцияларының шарттары



Ал поливинил спиртінің дифосфон қышқылымен әрекеттесуі 353 К температурада 1:1 мольдік қатынасында су ерітіндісінде поликонденсациялану реакциясы арқылы өткені байқалды.



Кең таралған дәстүрлі құрылым материалы ретінде көбіне ағаш және басқа да құрамында целлюлоза бар материалдар мен олардан жасалған бұйымдар болып табылатыны бізге мәлім. Алайда басқа да құрылым материалынан ерекшелендіретін бірқатар жетістіктері болғанымен, олардың кемшіліктері де кездеседі, оның ішінде негізінен тез от алу мен жанғыштықты жатқызуға болады. Осыған орай сынауды ағаш кесектеріне жасауды ұйғардық. Ағашты оттан қорғау үшін пайдаланатын заттардың тиімділігі МeСТ 16363-76 бойынша жүргізілген өрт сынауларымен бағаланды.

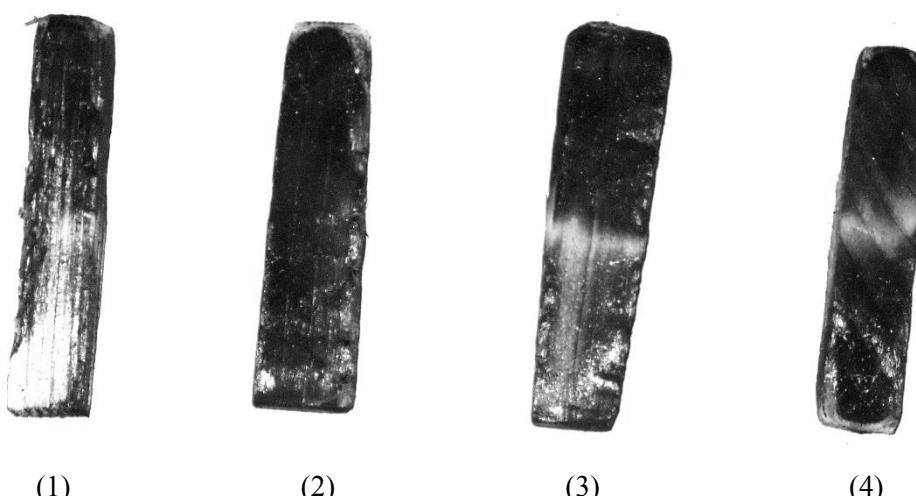
Қолданылып отырған әдістің мәні сінірілетін ерітінділермен өнделген ағаштың жылудың аккумуляциясына жағымды болатын жағдайда өртпен сынау кезінде салмағын жоғалтуын анықтау болып табылады.

Құрғақ және өлшенген үлгілердің жан-жағынан сінірілетін 5 % және 10 %-ды ерітінділерді жақтақ. Концентрация мәндерін таңдау аса жоғары емес концентрацияларда тиімді болып келетін, оттан қорғағыш заттардың онтайласын іздеумен негізделген. Практикада белгілі және кең қолданылатын сінірілетін ерітінділердің концентрациясы негізінен 50 %-дан аспайды. Ал аса жоғары концентрация мәндерімен сінірілетін ерітінділерді қолдану экономикалық тиімсіз және обьектілерді кептіру қынырақ болып, эксплуатациялық қасиеттері төмендеп, уыттылығы жоғарылайды.

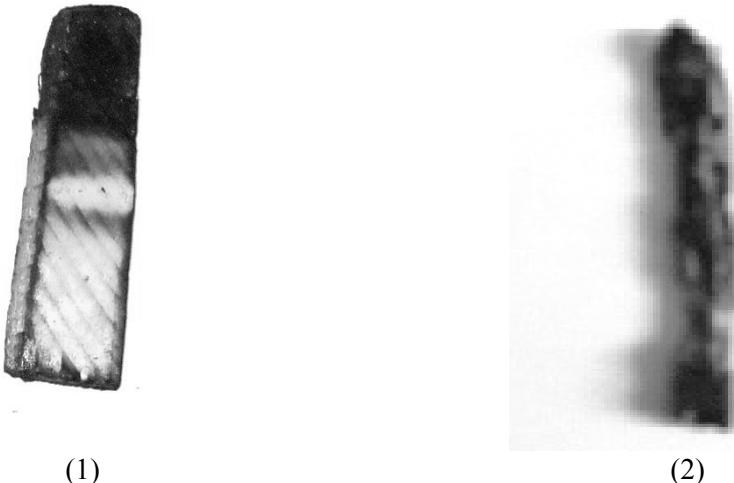
Өнделген ағаш үлгілерін қорғаушы заттар суда ерітін болып табылғандықтан, 14 тәулік бойы кептірілді.

Зерттелмелі заттармен сіндірілмеген ағаш үлгісін отпен өндегенде, ол өз пішінін жоғалтты. Ал сінірілетін ерітінділермен өнделген ағаш үлгілері толығымен немесе шамалап өз пішіндерін сактап қалды. 5 %-ды поливинил спиртінің (1), стирол мен поливинил спиртінің (2), дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (3) және метилметакрилат пен поливинил спиртінің (4) ерітінділерімен өнделген ағаш үлгілерінің сынаудан кейінгі түрі 1-суретте көрсетілген.

10 %-ды дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (1) ерітіндісімен және зерттелмелі заттармен сіндірілмеген (2) ағаш үлгісін отпен өнделген ағаш үлгісінің сынаудан кейін 2-суреттен көрүге болады. Жүргізілген эксперименттер нәтижесінде алынған мәліметтер 2-кестеде келтірілген.



1-сурет. 5 %-ды сінірілетін ерітіндімен өнделген ағаш үлгілері



2-сурет. 10 %-ды дифосфон қышқылы мен поливинил спиртінің (1) ерітіндісімен; зерттелмелі заттармен сіндірілмеген (2) ағаш үлгісі

2 - к е с т е

Поливинил спиртінің кейбір мономерлермен дайындалған ерітінділерін ағаш үлгілеріне сынау барысында берілгендер

Заттың атауы	Ағаш үлгілерінің ерітіндін жағар алдындағы массасы, г	Ағаш үлгілерінің ерітіндін жаққаннан кейінгі массасы, г	Ағаш үлгісін отқа жаққаннан кейінгі массасы, г	Салмақ жоғалтуы, %	
ПВС	7,61	7,83	5,89	24,8	25
	7,24	7,44	5,56	25,2	
ПВС : Ст	9,15	9,32	6,13	34	33,9
	9,26	9,44	6,25	33,8	
ПВС : Дифосфон қышқылы (5 %-ерітіндісі)	9,49	9,73	7,63	22	21,5
	9,56	9,82	7,75	21	
ПВС : Дифосфон қышқылы (10 %-ерітіндісі)	9,31	9,63	7,96	17,3	17,4
	9,58	9,8	8,09	17,5	
ПВС : MMA	8,84	9,1	7,04	22,6	22,3
	8,5	8,76	6,8	22	
Ағаш	7,21	7,21	1,3	81,9	

МеСТ 16363–76 сәйкес егер салмақ жоғалту 9 %-дан аспаса, онда заттарды қыын жанатын ағашты алуды қамтамасыздандыратын оттан қорғау тиімділігінің бірінші тобына жатқызады. Егер салмақ жоғалту 9 %-дан жоғары және 30 %-дан төмен болса, онда қыын от алатын ағашты алуды қамтамасыз ететін екінші топтың заттарына жатқызуға болады. Егер салмақ жоғалту 30 %-ды құраса және одан жоғары болса, онда бұл заттар оттан қорғауды қамтамасыз етпейді және де үшінші топқа жатады.

Осылайша, қарастырылып отырған концентрацияда салмақ жоғалтуы 30 %-дан артық болған үлгі, оттан қорғағыш ретінде тиімсізге поливинил спирті мен стиролдың сополимеризациясын жатқызуға болады.

Ал қалған үлгілеріміздің пайыздық мөлшері 30 %-дан төмен болғандықтан, оларды оттан қорғау қабілеттілігіне карай екінші топқа жатқызамыз.

Сонымен, біз поливинил спиртінің химиялық модификациялануын метилметакрилатпен, дифосфон қышқылымен жүргіздік. Алынған эксперименттер нәтижесінде поливинил спиртінің метилметакрилатпен және дифосфон қышқылымен сополимерлері оттан қорғайтын қасиетке ие екені, яғни МеСТ — 16363–76 бойынша қыын от алатын ағашты алуды қамтамасыз ететін екінші топқа жататынын анықтадық.

References

- 1 *Kabanov V.A.* Encyclopedia of polymers. — 1977. — Vol. 3. — P. 576.
- 2 *Avseeva R.M., Zaikov G.E.* Combustion of polymeric materials. — M.: Chemistry, 1981. — P. 280.
- 3 *Mashlyakovskiy L.N., Lykov A.D., Repkin V.Y.* Organic coatings with reduced combustion ability. — L.: Chemistry, 1989. — P. 184.
- 4 *Taubkin S.I.* The bases of fire-protection of cellulose materials. — M.: Chemistry, 1960. — P. 283.
- 5 *Kodolov V.I.* Retardants of burning of polymeric materials. — M.: Chemistry, 1980. — P. 274.
- 6 *Kodolov V.I.* Burning ability and fire-resistance of polymeric materials. — M.: Chemistry, 1976. — P. 158.

А.В.Омашева, Л.М.Сургалина, Л.К.Салькеева, А.Р.Апсалямова

Исследование химической модификации сополимеров поливинилового спирта и дифосфоновой кислоты

Статья посвящена изучению химической модификации поливинилового спирта с некоторыми известными мономерами и новым — дифосфоновой кислотой. Взаимодействие поливинилового спирта с метилметакрилатом осуществляли реакцией перезтерификации, а с дифосфоновой кислотой — поликонденсацией. В результате полученных экспериментальных данных установлено, что сополимеры поливинилового спирта метилметакрилата и дифосфоновой кислоты обладают огнезащитными свойствами и на основании ГОСТа 16363–76 относятся ко второй группе.

A.V.Omasheva, L.M.Sugralina, L.K.Salkeeva, A.R.Apsalyamova

Investigation of chemical modification of polyvinyl alcohol and diphosphonic acid copolymers

The article is devoted to study of chemical modification of polyvinyl alcohol with some known monomers and novel one such as diphosphonic acid. Interaction of polyvinyl alcohol and methylmethacrylate was realized by reesterification reaction and in the case of diphosphonic acid — by polycondensation. As a result of experimental data obtained it was stated that copolymers of polyvinyl alcohol with diphosphonic acid possess fireproof properties and are related to the second group on the basis of 16363–76 State Standard.

Е.В.Тихонова¹, А.М.Смагулов², П.Ж.Жанымханова¹, Е.М.Тажбаев², С.М.Адекенов¹

¹АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда (e-mail: phytoinform@nursat.kz);

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

Влияние природы криопротекторов на размер липосом с арглабином

Методом эмульгирования получены липосомы с арглабином нативным, обладающим противоопухолевой активностью. Подобраны оптимальные условия для синтеза липосом на основе соевого лецитина с использованием эмульгатора поливинилового спирта и криопротекторов D-глюкозы, D-лактозы и D-маннита. Размер липосом определен с применением сканирующей атомно-силовой микроскопии. Данный метод позволил получить липосомы диаметром 50–130 нм.

Ключевые слова: методы эмульгирования, синтез липосом, эмульгатор поливинилового спирта и криопротекторов D-глюкозы, D-лактозы и D-маннита.

Терапевтическая эффективность лекарственных средств зависит от биодоступности активных веществ и, в конечном итоге, от их растворимости. Среди способов, направленных на улучшение растворения, используется уменьшение размера частиц, добавление солюбилизаторов, получение комплексов включения, изменение кристаллического состояния, приготовление твердых дисперсий. Целью использования лекарственных препаратов, заключенных в наночастицы, является минимизация их разрушения и инактивации при применении, предотвращение возникновения побочных эффектов, а также увеличение биодоступности за счет доставки лекарства непосредственно в патологический очаг.

Цель нашего исследования — повысить биодоступность арглабина, обладающего противоопухолевым действием, путем включения его в липосомы, а также оценить влияние природы криопротекторов на размер липосом.

Материалы и методы: подобраны оптимальные условия для синтеза липосом на основе соевого лецитина методом эмульгации с использованием эмульгаторов поливинилового спирта, поливинилпирролидона, Tween-80 и криопротекторов D-глюкозы, D-лактозы и D-маннита. Размер липосом определен с применением сканирующей атомно-силовой микроскопии.

Получение липосом с повышенной диспергируемостью предусматривает добавление к внешней водной фазе агента, регулирующего осмотическое давление. В качестве криопротекторов, регулирующих осмотическое давление, используют спирты, сахара, аминокислоты, пептиды, белки, соли водорастворимых аминокислот, их производные и смеси. Наиболее предпочтительными являются D-глюкоза, D-лактоза и D-маннит. Криопротекторы включают во внешнюю водную фазу до осмотического давления в пять раз выше такового изотонического раствора хлорида натрия [1–4]. Экспериментально установлено, что использование в качестве криопротекторов глюкозы и маннита в концентрации 5 % обеспечивает относительно больший эффект предупреждения агломерирования при лиофилизации, чем использование других криопротекторов [2].

Нами было изучено влияние исходной концентрации эмульгатора поливинилового спирта и соотношения лецитин : криопротектор (D-лактоза) на диаметр липосом. Результаты исследования представлены в таблице 1.

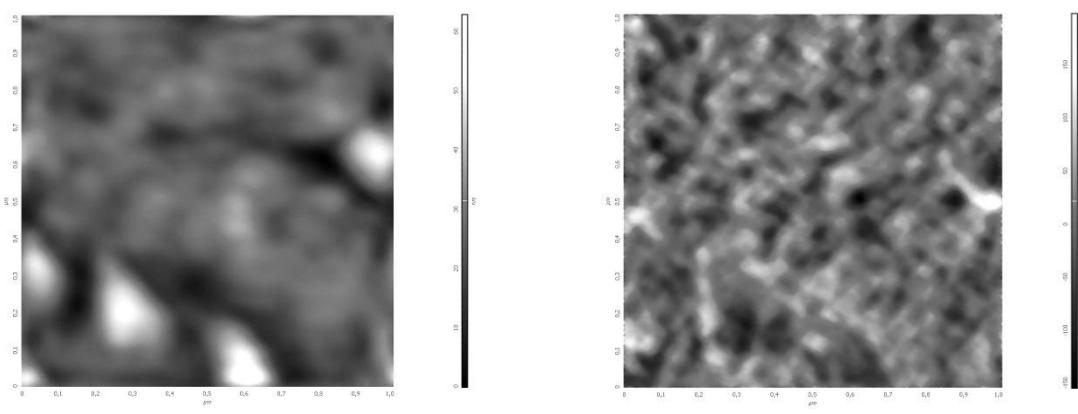
Из таблицы 1 видно, что повышение соотношения лецитин : криопротектор от 1:1 до 1:10 при постоянной концентрации поливинилового спирта ведет к увеличению размера липосом от 57±7 до 130±45 нм. Наличие в смесях D-лактозы приводит также к изменению качества получаемых пленок. На рисунке 1 приведены сканы образцов липосом, полученных в присутствии криопротектора D-лактозы.

С целью изучения влияния природы криопротектора на размер и качество липосом были получены образцы, где в качестве эмульгаторов использовались поливинилпирролидон и Твин-80, а в качестве криопротекторов — D-глюкоза и D-маннит. В таблице 2 представлены результаты экспериментов, а на рисунках 2 и 3 приведены сканы исследуемых образцов.

Таблица 1

Влияние исходной концентрации эмульгатора поливинилового спирта и соотношения полимер : криопротектор на диаметр липосом

Концентрация эмульгатора, %	Лецитин : эмульгатор, г/г	Лецитин : криопротектор, г/г	Средний диаметр липосом, нм
1	1:1	1:1	58±9
—"	1:2	—"	62±12
—"	1:10	—"	130±45
—"	1:4	1:10	84±17
—"	1:10	—"	115±15
2	1:1	1:1	75±15
—"	1:2	—"	111±17
—"	1:4	—"	129±21
—"	—"	1:20	175±25
—"	1:20	—"	57±7



a) распределение частиц по высоте b) распределение частиц по жесткости
эмульгатор — поливиниловый спирт, криопротектор — D-глюкоза

Рисунок 1. Скан 1,0×1,0 μm образца с липосомами

Таблица 2

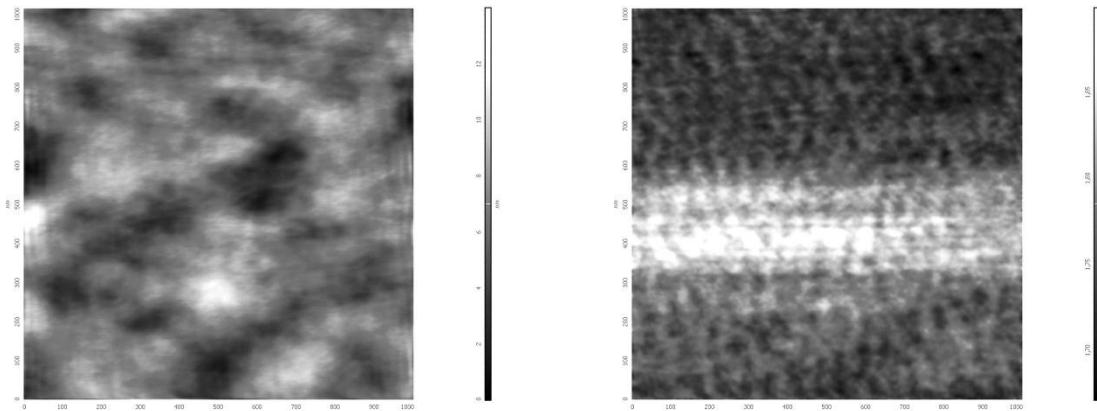
Влияние природы исходных компонентов и их концентраций на размер липосом

Эмульгатор	Криопротектор	[Лецитин], г/мл	[Эмульгатор], %	Лецитин / эмульгатор, г/г	Лецитин / криопротектор, г/г	Диаметр частиц, нм
ПВП	Маннит Глюкоза	0,025 —"	0,5 —"	1:20 —"	1:1,25 —"	— 30–60
Твин-80	Маннит Глюкоза	0,025 —"	0,5 —"	1:20 —"	1:1,25 —"	— 40–70

Сопоставляя результаты таблиц 1 и 2, можно сделать вывод, что использование в качестве криопротекторов D-глюкозы, D-лактозы и D-маннита позволяет получать наноразмерные липосомы. Липосомы нужного нам диапазона, но с наименьшим диаметром получены в присутствии D-глюкозы. Это связано с тем, что вещества с более низким молекулярным весом создают большее осмотическое давление, которое приводит к уменьшению размера синтезируемых частиц.

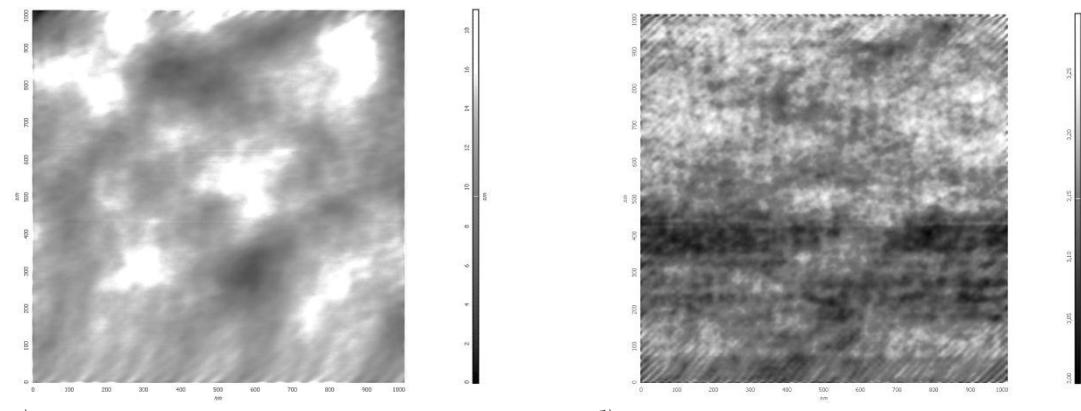
На рисунке 4 представлена зависимость размера частиц от концентрации лецитина. Видно, что повышение концентрации лецитина ведет к равномерному уменьшению размера липосом.

Ультразвуковое эмульгирование иногда применяется для полученияnanoэмульсий. Нами был проведен ряд экспериментов по изучению влияния ультразвуковой обработки эмульсий на размер получаемых липосом. Результаты представлены в таблице 3.



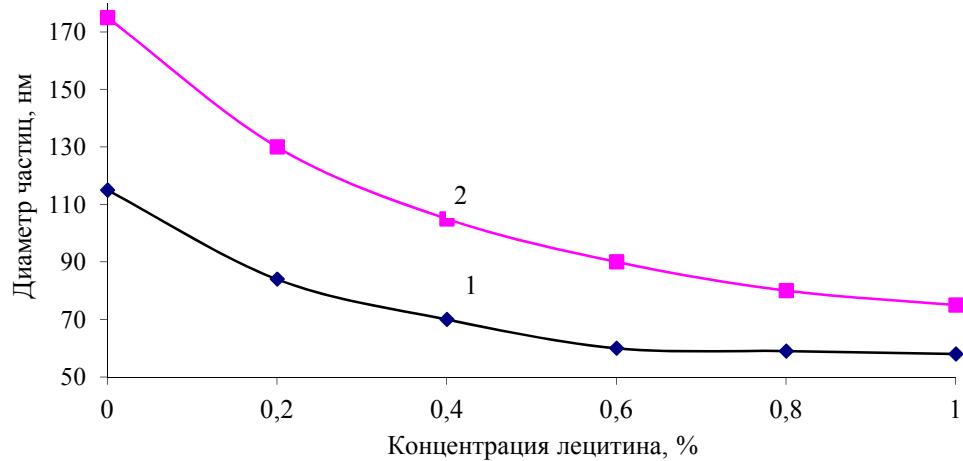
a) распределение частиц по высоте *b)* распределение частиц по жесткости
эмульгатор — поливинилпирролидон, криопротектор — D-глюкоза

Рисунок 2. Скан $1,0 \times 1,0 \mu\text{м}$ образца с липосомами



a) распределение частиц по высоте *b)* распределение частиц по жесткости
эмульгатор — Твин-80, криопротектор — D-глюкоза

Рисунок 3. Скан $1,0 \times 1,0 \mu\text{м}$ образца с липосомами



1 — концентрация эмульгатора 1 %; 2 — концентрация эмульгатора 2 %

Рисунок 4. Зависимость диаметра частиц от концентрации лецитина

Таблица 3

Влияние ультразвуковой обработки эмульсий на диаметр синтезируемых липосом

Концентрация эмульгатора, %	Лецитин : эмульгатор, г/г	Средний диаметр частиц, нм
1	1:4	92±8
"	1:8	87±13
"	1:20	100±50

Ультразвуковая обработка получаемых эмульсий приводит к уменьшению в диаметре и в разбросе диаметра частиц с 25 до 15 нм, что согласуется с литературными данными и объясняется подвижностью фосфолипидных слоев липосом.

Таким образом, экспериментально было показано, что на размер и качествоnanoструктурированных композиций влияет ряд различных факторов, таких как природа, концентрация и соотношение исходных компонентов: лецитина, эмульгаторов и криопротекторов.

References

- 1 Appl. 1466596 EU. Novel microsphere and method for production their / T.Futo, K.Yamamoto, J.Arai; Takeda Chemical Ind., Ltd. — № 02790851.6; appl. 25.12.2002; publ. 13.10.2004.
- 2 Santhi K., Dhanaraj S. A., Joseph V., Ponnusankar S., Suresh B. A study on the preparation and anti-tumor efficacy of bovine serum albumin nanospheres containing 5-fluorouracil / Drug Dev. and Ind. Pharm. — 2002. — Vol. 28. — № 9. — P. 1171–1179.
- 3 Yang Sh. Ch., Zhu J.B. Preparation and characterization of camptothecin solid lipid nanoparticles / Drug Dev. and Ind. Pharm. — 2002. — Vol. 28. — № 3. — P. 265–274.
- 4 Appl. 19964085 Germany. Arzneistoffträger zur kontrollierten Wirkstoffapplikation hergestellt aus Lipidmatrix-Arzneistoffkonjugaten (LAK-Partikel) / R.Müller, C.Olbrich; PharmaSol GmbH. — № 19964085.8; appl. 27.12.1999; publ. 12.07.2001.

Е.В. Тихонова, А.М. Смагулов, П.Ж. Жанымханова, Е.М. Тажбаев, С.М. Эдекенов

Криопротектор табигатының арглабин липосомасының өлшеміне әсері

Қатерлі ісікке қарсы әсері бар табиги арглабинді липосомалар эмульгация әдісімен алынды. Поливинил спиртін — эмульгатор және D-лактоза, D-маннит, D-глюкозаны криопротекторлар ретінде қолдану арқылы соя лецитин негізіндегі липосома синтезі үшін онтайлы жағдай таңдалды. Атомдық шкафтың сканерлеу микроскопия арқылы липосома өлшемі анықталды. Эмульгация әдісі липосомаларды 50–130 нм диаметр шамасында алуға мүмкіндік берді.

E.V.Tikhonova, A.M.Smagulov, P.Zh.Zhanymxanova, E.M.Tazhbaev, S.M.Adekenov

Influence of nature of cryoprotectors on size of liposomes with arglabin

Some liposomes with native arglabin having antitumor activity were extracted by the method of emulsification. Optimal conditions for synthesis of liposomes on the basis of soya lecithine with usage of polyvinyl alcohol as emulgator and D-glucose, D-lactose, D-mannit as cryoprotectors were chosen. The size of liposomes was established by mean of scanning atomic-force electronic microscopy. This method allowed to obtain liposomes of 50–130 nm in diameter.

А.В.Казанцев¹, Д.Т.Казъяхметова², М.М.Аксартов¹, А.З.Алимбеков³

¹ Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: aksartov_m@mail.ru);

²Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова (e-mail: danaiztieu@mail.ru).

³ТОО «Рекламная группа ВИЗА», Караганда (e-mail: asyl85@hotmail.com)

Исследование реакций азосочетания и аминометилирования в ряду карборанов и их производных

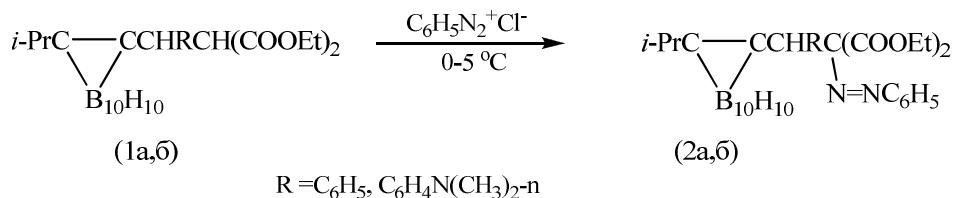
Исследованы реакции азосочетания и аминометилирования в ряду карборанов и их производных. Выявлены закономерности и специфические особенности исследованных реакций, связанные со строением субстратов, влиянием карборанильных заместителей и функциональных групп. Синтезированы карборанилы содержащие азо- и аминоэфиры, гидразоны, аминокислоты, азоаммониевые и иминиевые соли, дигидрохлорид 1,2-бис(диморфолинометил)-о-карборана и гидрохлорид 4-(изопропил-о-карборанил)-3-метиляминометил-3,4-дигидрокумарина, потенциально обладающие фармакологической активностью и другими практически полезными свойствами.

Ключевые слова: реакции азосочетания и аминометилирования, карборанилсодержащие азо- и аминоэфиры, гидразоны, аминокислоты, азоаммониевые и иминиевые соли.

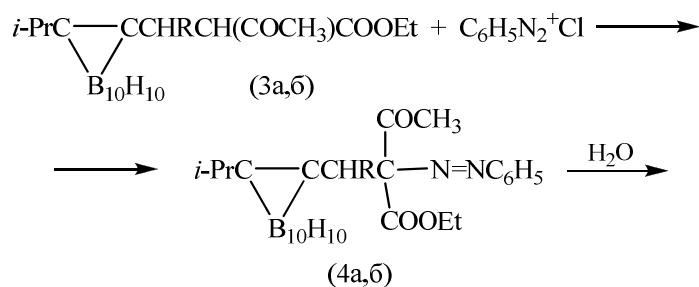
Одной из приоритетных задач последнего времени являются поиск и создание новых биологически активных веществ с заданным спектром действия. Весьма перспективными в этом отношении представляются азо- и аминопроизводные карборанов, обладающие широким спектром биологической и фармакологической активности. Они входят в состав ряда ценных лекарственных препаратов, проявляют выраженные противоопухолевые, нейротропные, противолучевые и другие практически полезные свойства.

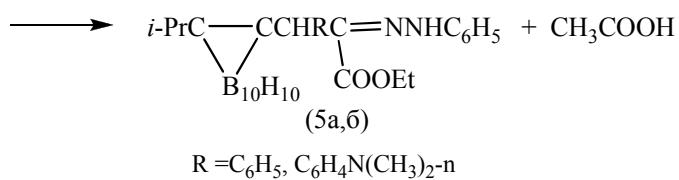
Несмотря на это, азо- и аминопроизводные карборанов к началу наших исследований были изучены недостаточно подробно [1–3]. В связи с этим нами продолжены исследования реакций азосочетания и аминометилирования в ряду карборанов и их производных и на их основе синтезированы новые азо-, амино- и другие азотсодержащие производные карборанов, представляющие научный и практический интерес.

При этом установлено, что взаимодействие карборанилзамещенных малоновых эфиров (1а, б) с хлористым фенилдиазонием при охлаждении протекает региоспецифично, с образованием азосоединений (2а, б):

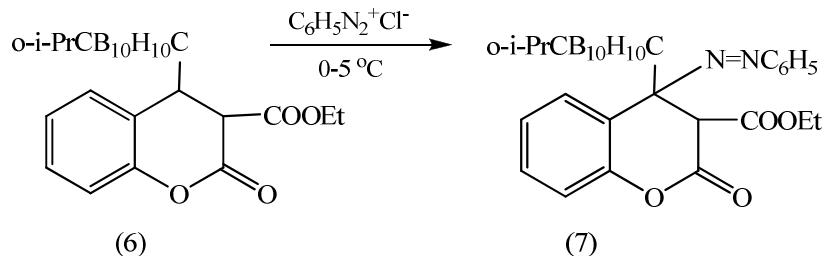


Карборанилсодержащие ацетоуксусные эфиры (3а, б) сочетаются с хлористым фенилдиазонием по типу реакции Яппа-Клингемана с образованием гидразонов (5а, б). Реакция, по-видимому, протекает по нижеприведенной схеме, предусматривающей образование нестабильных продуктов азосочетания (4а, б), которые при действии воды, претерпевая гидролитическое отщепление ацетильной группы и последующую перегруппировку азоструктур, легко превращаются в гидразоны (5а, б):

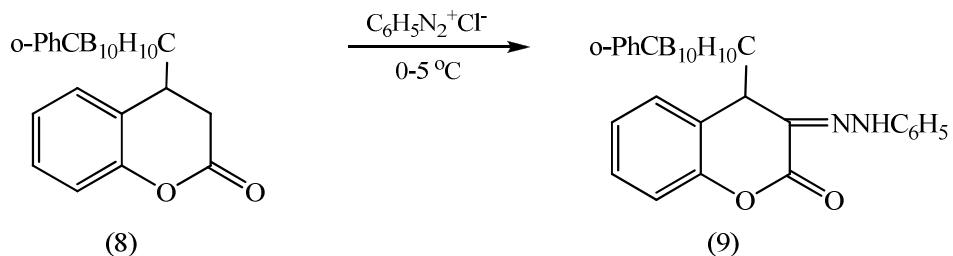




4-(Изопропил-*o*-карборанил)-3-этоксикарбонил-3,4-дигидрокумарин (6) сочетается с хлористым фенилдиазонием с образованием 4-(изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонил-3-гидроксикумарина (7):



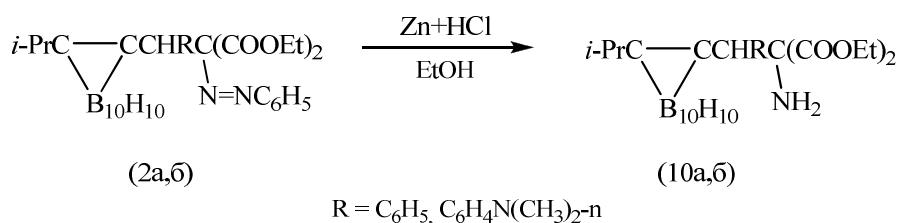
Азосочетание 4-(фенил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумарина (8) с хлористым фенилдиазонием протекает по другому направлению и приводит к образованию гидразона (9):



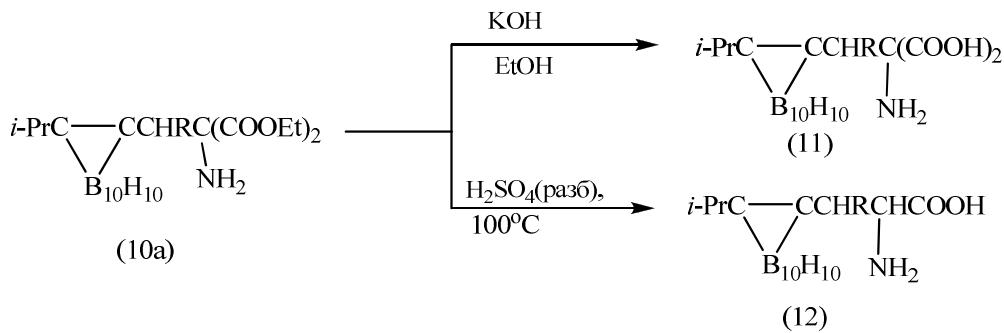
Синтезированные нами азосоединения обладают широким спектром химических превращений, могут служить доступными синтонами в синтезе новых биологически активных веществ и изыскании ценных лекарственных средств различного назначения.

Свидетельством тому являются нижеприведенные химические превращения азосоединений, на основе которых получены разнообразные функциональные производные карборанов с выраженной фармакологической активностью.

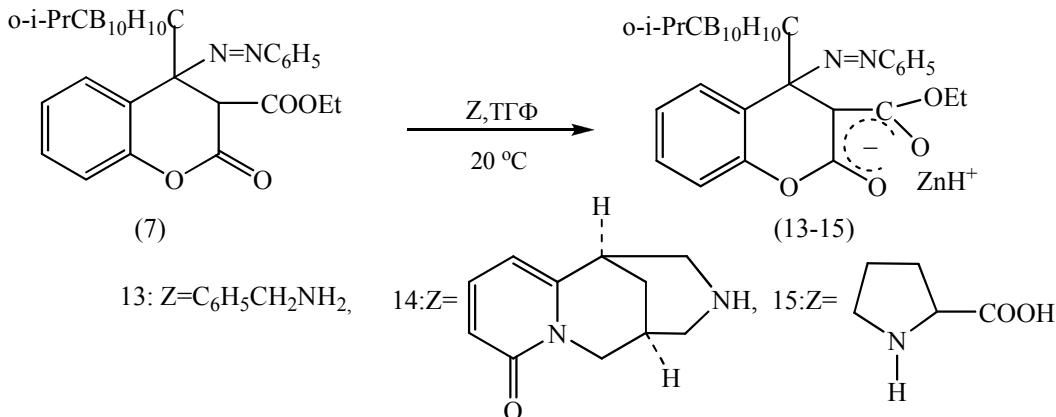
Так, восстановлением азосоединений (2а, б) активированной цинковой пылью в этаноле, насыщенным HCl, практически с количественным выходом получены аминомалоновые эфиры (10а, б):



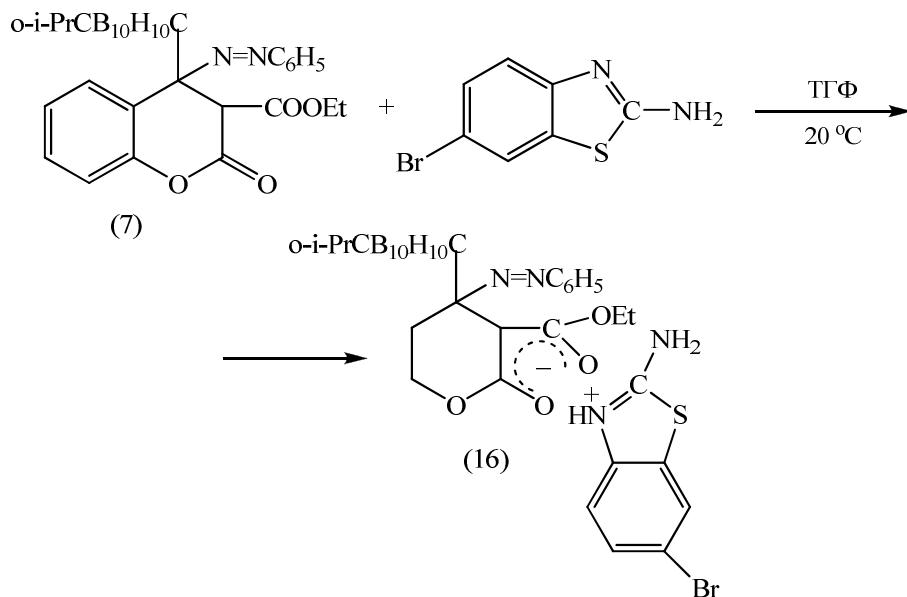
Аминоэфир (10а) при действии спиртового раствора KOH в мягких условиях превращается с высоким выходом в аминомалоновую кислоту (11), а при нагревании с разбавленной H_2SO_4 — в аминокислоту (12):



Азокумарин (7) при взаимодействии сベンзиламином, цитизином и пролином образует с хорошими выходами аммониевые соли (13–15):



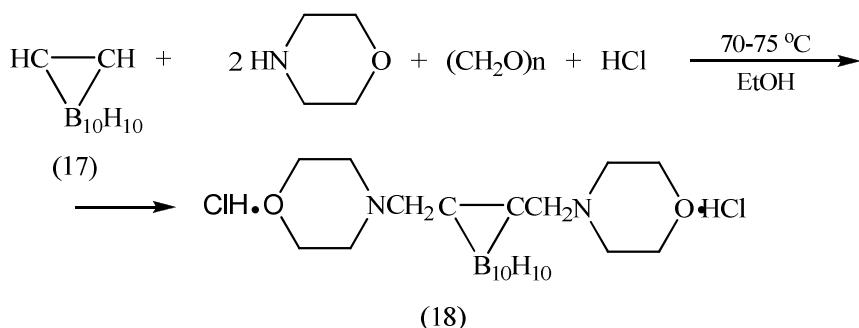
2-Амино-6-бромбентиазол взаимодействует с азокумарином (7) лишь по азометиновому азоту и дает иминиевую соль (16) с количественным выходом:



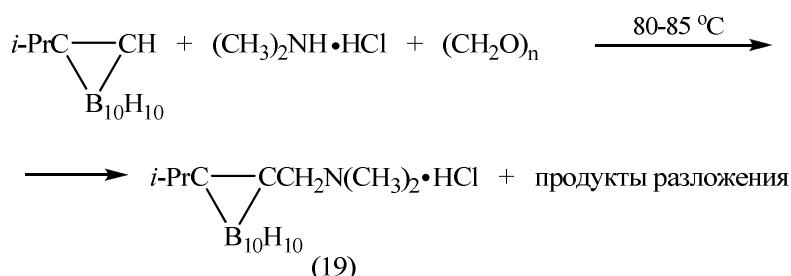
Наиболее перспективными в нейтронзахватной терапии рака являются гидрохлориды карбонаевых диаминов, впервые синтезированные и подробно изученные в [1, 3].

В продолжение исследований, результаты которых представлены в [2, 3], нами изучено аминометилирование о-карборана морфолином, изопропил-о-карборана — диметиламином, 4-(изопропил-о-карборанил)-3,4-дигидрокумарина — гидрохлоридом метиламина.

При этом установлено, что аминометилирование о-карборана (17) смесью параформа и морфолина в присутствии газообразного HCl протекает региоспецифично и приводит к дигидрохлориду 1,2-бис(диморфолинометил)-о-карборана (18):

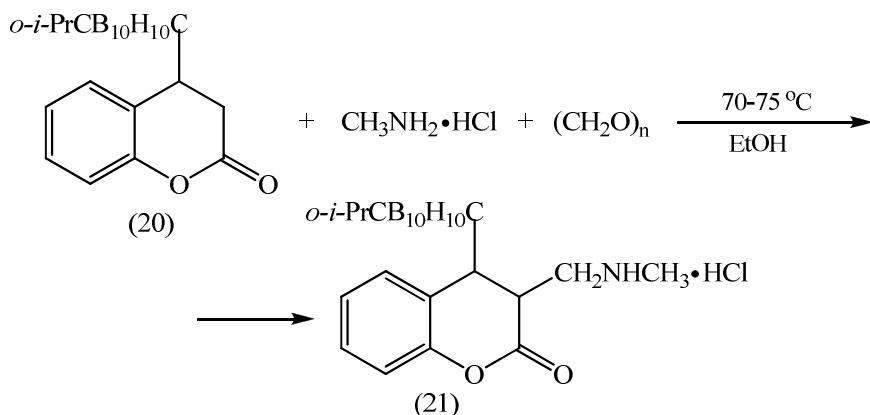


Изопропил-*o*-карборан взаимодействует со смесью параформа с гидрохлоридом диметиламина неоднозначно, с образованием сложной смеси, содержащей 20 % гидрохлорида (19) и продукты разложения карборанового ядра — производные дикарбаундекабората:



Образование смеси продуктов в вышеприведенной реакции оказалось неожиданным, поскольку алкилзамещенные *o*-карбораны в меньшей степени подвержены деструкции карборанового ядра. Причиной неоднозначного протекания реакции, по-видимому, является не только относительно невысокая протонная подвижность атома водорода в положении 2 карборанового ядра, но и наличие изопропильной группы, склонной к подобным превращениям.

4-(Изопропил-*o*-карбонил)-3,4-дигидрокумарин (20), имеющий 2 реакционных центра, аминометилируется гидрохлоридом метиламина в обычно применяемых условиях по положению 3 и дает гидрохлорид (21) с высоким выходом:



Региоселективное протекание аминометилирования в вышеприведенной реакции, по-видимому, связано с легкой енолизацией дигидрокумарина (20) и высокой стабильностью промежуточно образующегося енолят-аниона.

Разработанные нами препаративно удобные и высоко технологичные методы синтеза карбонаилсодержащих аминов и их гидрохлоридов открывают широкие перспективы исследования этих соединений в нейтрон-захватной терапии рака.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах «Silufol» и «Sorbfil АФ-А». ИК-спектры снимали на приборе «Specord 75 IR» в KBr.

Действие хлористого фенилдиазония на карборанилзамещенные малоновые и ацетоуксусные эфиры и дигидрокумарины. К 0,76 г (0,011 моля) NaNO₂ в 5 мл H₂O при охлаждении (0–5 °C) и перемешивании прибавили охлаждённый раствор 0,93 г (0,01 моля) анилина в 10 мл 5 н. HCl. Через 10 минут реакционную массу обработали насыщенным раствором CH₃COONa до щелочной реакции. Полученный раствор хлористого фенилдиазония при перемешивании медленно при капали к охлажденной до 0–5 °C взвеси, состоящей из 0,01 моля карборанилзамещенного малонового (ацетоуксусного) эфира или дигидрокумарина, 1,23 г (0,015 моля) CH₃COONa, 2 мл H₂O и 8 мл C₂H₅OH. Реакционную смесь перемешивали 0,5 часа при 5–10 °C, 2 часа при 15–20 °C и обработали 20 мл H₂O. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали, получили:

а) азосоединение (2а), т. пл. 76–77 °C, выход 87 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3010 (CH), 2596 (BH), 1613 (N=N). Найдено, %: C 55,68; H 7,34; N 5,45. C₂₅H₃₈B₁₀N₂O₄. Вычислено, %: C 55,76; H 7,01; N 5,20;

б) азосоединение (2б), т. пл. 82–83 °C, выход 90 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2995 (CH), 2600 (BH), 1610 (N=N). Найдено, %: C 18,31; N 7,19. C₂₇H₄₃B₁₀N₃O₄. Вычислено, %: C 18,59; N 7,23;

в) гидразон (5а), т. пл. 141–142 °C, выход 79 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3315 (NH), 3040 (CH), 2605 (BH), 1630 (C=N). Найдено, %: C 56,91; H 7,51; N 5,87. C₂₂H₃₄B₁₀N₂O₂. Вычислено, %: C 56,65; H 7,29; N 6,01;

г) гидразон (5б), т. пл. 151–152 °C, выход 91 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3350 (NH), 3000 (CH), 2595 (BH), 1725 (CO), 1625 (C=N). Найдено, %: C 20,96; N 8,32. C₂₄H₃₉B₁₀N₃O₂. Вычислено, %: C 21,22; N 8,25;

д) 4-(изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонил-3-гидрокумарин (7), т. пл. 143–144 °C. Литературные данные [2]: т. пл. 143–144 °C;

е) фенилгидразон 4-(фенил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумарина (9), т. пл. 322 °C (разл.). Литературные данные [2]: т. пл. 322 °C.

Восстановление карборанилзамещенных азосоединений активированной цинковой пылью.

К спиртовому раствору азосоединений (2а, б) прибавили избыток активированной цинковой пыли и насытили смесь газообразным HCl. По окончании реакции осадок отфильтровали и проэкстрагировали эфиром. Фильтрат и эфирный экстракт объединили и упарили. Полученную густую массу растворили в эфире и обработали раствором щелочи. Эфирный слой отделили, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток кристаллизовали в гексане. Получили:

а) аминомалоновый эфир (10а), т. пл. 107–108 °C, выход 85 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3180 (NH₂), 3000 (CH), 2595 (BH), 1730 (CO). Найдено, %: C 51,15; H 8,01; N 3,01. C₁₉H₃₅B₁₀NO₄. Вычислено, %: C 50,78; H 7,79; N 3,12;

б) аминомалоновый эфир (10б); т. пл. 113–114 °C, выход 90 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3210 (NH₂), 3010 (CH), 2600 (BH), 1735 (CO). Найдено, %: N 5,68. C₂₁H₄₀B₁₀N₂O₄. Вычислено, %: N 5,69.

Действие KOH на аминомалоновый эфир (10а). К 0,01 моля аминомалонового эфира прибавили спиртовой раствор 0,025 моля KOH. Реакционную смесь перемешивали при 40–50 °C в течение 1 часа, затем охладили, подкислили разбавленной HCl и проэкстрагировали эфиром. Экстракт отделили, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток кристаллизовали в гексане. Получили аминомалоновую кислоту (11), т. пл. 152 °C (разл.), выход 77 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3165, 1610 (NH₂), 2980 (CH), 2585 (BH), 1735 (CO). Найдено, %: N 27,73; N 3,13. C₁₅H₂₇B₁₀NO₄. Вычислено, %: N 27,48; N 3,56.

Действие H₂SO₄ на аминомалоновый эфир (10а). К 0,01 моля аминомалонового эфира прибавили 15 мл разбавленной H₂SO₄. Реакционную смесь перемешивали при 100 °C в течение часа, затем вылили на лед и проэкстрагировали эфиром. Экстракт обработали раствором NaHCO₃, высушили над MgSO₄ и упарили. Остаток кристаллизовали в гексане. Получили аминокислоту (12), т. пл. 164–165 °C, выход 75 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3340 (OH), 3180, 1615 (NH₂), 3000 (CH), 2600 (BH), 1730 (CO). Найдено, %: N 4,13. C₁₄H₂₇B₁₀NO₂. Вычислено, %: N 4,01.

4-(Изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонилкумаринбензиламмоний (13).

К тетрагидрофурановому раствору 0,5 г (0,001 моля) 4-(изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонил-3-гидрокумарина (7) прибавили по каплям при перемешивании бензольный раствор 0,107 г (0,001 моля) бензиламина. Реакционную смесь перемешивали при 20 °C в течение 4 часов, растворитель отогнали, остаток кристаллизовали в петролейном эфире. Получили аммониевую соль (13), т. пл. 132 °C (разл.), выход 65 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3398, 1611 (NH₂⁺), 2975 (CH),

2580 (BH), 1670 (CO), 1615 (N=N). Найдено, %: C 55,12; H 7,03; B 18,05; N 6,54. $C_{30}H_{41}B_{10}N_3O_4$. Вычислено, %: C 55,23; H 7,32; B 18,45; N 6,98.

Аналогично предыдущему опыту получили:

а) 4-(Изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонилкумаринцитизиний (14), т. пл. 74–75°C (этанол–гексан), выход 72 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3406, 1647 (NH_2^+), 2926 (CH), 2565 (BH), 1726 (CO), 1545 (N=N). Найдено, %: C 56,07; H 7,03; B 19,04; N 6,76. $C_{34}H_{46}B_{10}N_3O_5$. Вычислено, %: C 56,15; H 7,16; B 19,12; N 6,84;

б) 4-(Изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонилкумаринпролиний (15), т. пл. 130–131 °C (этанол–гексан), выход 77 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3298, 1611 (NH_2^+), 2980 (CH), 2574 (BH), 1736, 1672 (CO), 1549 (N=N). Найдено, %: B 18,65; N 7,04. $C_{28}H_{40}B_{10}N_4O_6$. Вычислено, %: B 18,87; N 7,24;

в) 4-(Изопропил-*o*-карборанил)-4-фенилазо-3-этоксикарбонилкумарин-2-амино-6-бромベンзтиазин (16), т. пл. 146–147 °C, выход 97 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3452, 1632 (NH_2^+), 2986 (CH), 2617 (NH^+), 1735 (CO), 1528 (N=N). Найдено, %: C 55,97; H 6,98; B 18,45; N 7,36. $C_{30}H_{37}B_{10}N_4O_4SBr$. Вычислено, %: C 56,12; H 7,05; B 18,94; N 7,85.

Дигидрохлорид 1,2-бис(диморфолинометил)-*o*-карборана (18). К смеси 1,44 г (0,01 моля) *o*-карборана, 1,74 г (0,02 моля) морфолина и 0,16 г (0,0017 моль) параформа прилили 15 мл этанола и реакционную массу перемешивали при 70–75 °C с барботированием газообразного HCl в течение часа. Затем охладили, прибавили 0,16 г параформа, снова нагрели до 70 °C и перемешивали 0,5 часа. Реакционную массу охладили, выпавший осадок отфильтровали, промыли охлажденным этанолом, высушили над KOH в экскаторе и перекристаллизовали из этанола. Получили дигидрохлорид (18), т. пл. 125–126 °C, выход 87 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3064 (CH), 2784, 2716 (NH^+), 2617 (N^+), 2600 (BH), 1226 (CN). Найдено, %: C 28,52; H 8,19; Cl 3,45. $C_{12}H_{32}B_{10}N_2O_2Cl_2$. Вычислено, %: C 29,00; H 8,45; N 4,45; Cl 3,98.

Гидрохлорид 1-изопропил-2-диметиламинометил-*o*-карборана (19). К раствору 1,86 г (0,01 моля) изопропил-*o*-карборана в 10 мл изопропанола прибавили 1,63 г (0,02 моля) гидрохлорида диметиламина и 0,16 г параформа. Реакционную массу перемешивали при 80–85 °C в течение часа, затем охладили, прибавили 0,16 г параформа, снова нагрели до 80 °C и перемешивали 0,5 часа. После обычной обработки получили гидрохлорид (19), т. пл. 102–103 °C, выход 20 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2978 (CH), 2783 (NH^+), 2599 (BH). ПМР-спектр (DMSO-d₆, δ, м.д.): 0,3–3,7 (м., 10Н, BH); 4,02 (с., 8Н, CH₂). ЯМР ¹¹B-спектр (DMSO-d₆, CS₂, δ, ppm): –4,66 (с., 6В, B–H); –11,29 (с., 4В, B–H). Найдено, %: N 2,14, Cl 3,55. $C_8H_{26}B_{10}NCl$. Вычислено, %: N 2,45; Cl 3,78.

Гидрохлорид 4-(изопропил-*o*-карборанил)-3-метиламинометил-3,4-дигидрокумарина (21). К спиртовому раствору 3,31 г (0,01 моля) 4-(изопропил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумарина (20) прибавили 0,82 г (0,011 моля) гидрохлорида метиламина и 0,16 г параформа. Реакционную смесь перемешивали при 70–75 °C в течение 2 часов, затем охладили, прибавили 0,16 г параформа, снова нагрели до 70 °C и перемешивали 0,5 часа. Реакционную массу охладили, выпавший осадок отфильтровали и после обычной обработки получили гидрохлорид (21), т. пл. 132–133 °C, выход 85 %. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2985 (CH), 2780 (NH_2^+), 2593 (BH), 1760 (CO). Найдено, %: C 46,32; H 7,36; N 4,42, Cl 8,41. $C_{16}H_{30}B_{10}NO_2Cl$. Вычислено, %: C 46,60; H 7,28; N 3,99; Cl 8,61.

References

- 1 Zakharkin L.I., Ol'shevskaya V.A. et.al. Synthesis and investigation of bis(dialkylaminomethyl)-*o*- and *m*-carboranes as potential prepartes which could be involved in Boron-Neutron Capture Therapy // Chemico-pharmaceutical magazine. — 2000. — V. 34. — № 6. — P. 21–23.
- 2 Kazantsev A.V., Izteuova D.T., Aksartov M.M., Alimbekov A.Z. Synthesis and chemical investigation of 4-(isopropyl-*o*-carboranyl)-4-phenylazo-3-ethoxycarbonyl-3-hydrocoumarin // Vestn. of Karaganda State University. Ser. Chem. — 2007. — № 1(45). — P. 21–23.
- 3 Kazantsev A.V., Izteuova D.T., Aksartov M.M. Aminomethylation of *o*- and *m*-carboranes and their heterocyclic derivatives // Herald of Karaganda State University. Ser. Chem. — 2007. — № 2(46). — P. 55–57.

А.В.Казанцев, Д.Т.Казъяхметова, М.М.Ақсартов, А.З.Әлімбеков

**Карборандар қатары және олардың туындыларының азобірігу
және аминометилдеу реакцияларын зерттеу**

Карборандар және олардың туындылары қатарындағы азобірігу және аминометилдеу реакциялары зерттелінді. Ол реакциялардың заңдылықтары және ерекшеліктері анықталып, карборандар мен олардың функционалды туындыларының әсері мен фармакологиялық белсенділігі және басқа практикалық пайдалы қасиеттерге ие карборандардың жана азо- және аминоэфирлері, гидразондары, аминокышқылдары, азоаммоний мен иминий тұздары, 1,2-бис(диморфолинометил)-o-карборан дигидрохлориді және 4-(изопропил-o-карборанил)-3-метиламинометил-3,4-дигидрокумарин гидрохлорид синтезделді.

A.V.Kazantsev, D.T.Kazyakhmetova, M.M.Aksartov, A.Z.Alimbekov

**The investigation of the reactions of azocoupling and aminomethylizing
in the row of carboranes and their derivatives**

The reactions of azocoupling and aminomethylation in the row of the carboranes and their derivatives were investigated. The regularities and peculiarities of the reactions investigated were found out; new azo- and aminoethers of carboranes, hydrazones, amino acids, azoammonium and iminium salts, 1,2-bis(dimorpholinemethyl)-o-carborane dihydrochloride and 4-(isopropyl-o-carboranyl)-3-methylaminomethyl-3,4-dihydrocoumarin hydrochloride which possess potential pharmacological activity and other practically useful properties were synthesized. They are believed to be useful in the full-range of human activities, such as medical service, pharmaceutical industry and others.

А.Б.Агабекова¹, А.Б.Оспанова², Б.И.Тулеуов², В.А.Арбузов³, С.М.Адекенов²

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

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда (e-mail: arglabin@phyto.kz);

³ Карагандинский государственный индустриальный университет, Темиртау

Направленный поиск новых перспективных источников эндистерона среди растений флоры Казахстана

Работа посвящена поиску новых эндистероидсодержащих растений флоры Казахстана семейств *Caryophyllaceae* Juss. и *Chenopodiaceae* Vent. По разработанной ранее стратегии поиска эндистероидов среди растений флоры Казахстана был проведен скрининг новых растительных источников фитоэндистероидов методом высокоеффективной жидкостной хроматографии, который показал возможность дальнейшего химического изучения перспективных растений *Gypsophila rupestris* A. Kiprian (*Caryophyllaceae*), *Silene altaica* Pers (*Caryophyllaceae*) на содержание эндистерона.

Ключевые слова: эндистероидсодержащие растения, семейства *Caryophyllaceae* Juss. и *Chenopodiaceae* Vent, скрининг растительных источников, содержание эндистерона.

Важным и ответственным поручением для фармацевтической промышленности Республики Казахстан, данным Главой государства Н.А.Назарбаевым на внеочередном XII съезде Народно-Демократической партии «Нур Отан», является обеспечение к 2014 г. более 50 процентов внутреннего потребления лекарственных препаратов за счет отечественного производства [1].

В этом плане богатая и разнообразная дикорастущая и культивируемая флора нашей республики может быть источником доступного и дешевого сырья для производства многих жизненно важных фитопрепаратов широкого спектра действия. В последние годы интерес многих научных центров привлекают такие перспективные классы биологически активных веществ, как стероидные соединения (фитоэндистероиды, стероидные гликозиды, брассиностероиды и т.д.).

Эндистероиды — один из перспективных классов стероидов в плане разработки на их основе препаратов широкого спектра фармакологической активности. Анаболическое [2], тонизирующее, ранозаживляющее [3], противоязвенное [4], адаптогенное, кардиотропное [5] — это далеко не полный спектр физиологического действия, проявляемого 20-гидроксиэндистероном (эндистероном) — самым распространенным фитоэндистероидом и его производными.

С другой стороны, известно, что эндистерон (20-гидроксиэндистерон (20E)) является действующей основой тонизирующего средства «Эндистен», анаболического, адаптогенного и тонизирующего средства «Эндифит» и многих других эндистероидсодержащих фитопрепаратов [6], поэтому скрининг растений Казахстана на содержание 20E в настоящее время особо актуален (рис. 1).

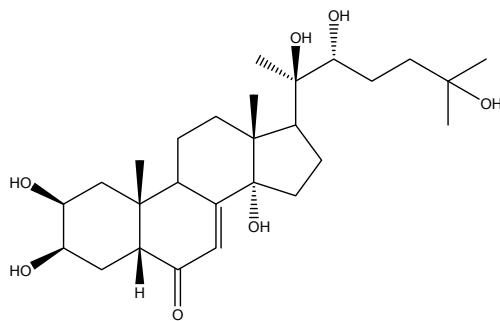


Рисунок 1. Структурная формула 20-гидроксиэндистерона

Как показал анализ семян более 2200 видов растений различных семейств, 2,6 % видов содержат эндистероиды [1]. Эндистероидсодержащие виды обнаружены среди представителей Папоротникообразных, Голосеменных, во многих семействах Покрытосеменных. Обычно содержание эндистероидов в растениях не превышает сотых долей процента и лишь у некоторых видов бывает более 0,1 % [2].

Несмотря на то, что содержание эндистероидов может сильно варьировать даже у близкородственных видов, доказано, что среди представителей определенных семейств и родов эндистероидсо-

держащие виды встречаются чаще, чем в произвольно отобранных растениях [2, 3]. Поэтому поиск новых, перспективных видов целесообразно проводить среди представителей этих таксонов.

Перспективными источниками фитоэкстериоидов являются растения семейств *Asteraceae* Dumort. (под *Rhaponticum* Adans., *Serratula* L.), *Caryophyllaceae* Juss. (*Lychnis* L., *Silene* L.), *Lamiaceae* Lindl. (*Ajuga* L.). Некоторые представители семейств *Chenopodiaceae* Vent. и *Amaranthaceae* Juss. также содержат фитоэкстериоиды в достаточно больших количествах [2, 4].

Растения Казахстана в плане содержания экстериоидов изучены недостаточно, и определенный интерес в этом аспекте представляют растения семейств *Caryophyllaceae* Juss. (гвоздичные) и *Chenopodiaceae* Vent. (маревые), имеющихся в Центральном Казахстане, поскольку в данных семействах встречается наибольшее количество видов, содержащих экстерион [7].

Экспериментальная часть

Характеристики исходных материалов. Экстракти изучаемых растений получали по следующей методике: около 1,0 г (точная навеска) мелко измельченного воздушно-сухого сырья экстрагировали 60 мл 70 %-го этилового спирта при кипении на водяной бане с обратным холодильником с четырехкратной сменой экстрагента через 1–1,5 часа. Объединенные экстракти упаривали на ротационном испарителе под вакуумом (при температуре не более 50 °C) до сухого остатка.

Методы исследования. Качественный и количественный анализ содержания экстериона в спиртовых экстрактиах и сырье разных семейств растений проводили методом ВЭЖХ на приборе «HEWLETT PACKARD Agilent 1100 Series» в следующих условиях:

- аналитическая колонка, сорбент «Zorbax SB-C₁₈» (150×4,6 мм), 5 мкм;
- состав подвижной фазы: изопропанол–вода 10:90;
- детектирование при длине волн 254 нм;
- температура колонки — комнатная;
- скорость подвижной фазы — 1,5 мл/мин;
- объем вводимой пробы — 20 мкл.

Количественное содержание экстериона в процентах определяли методом сравнения с внешним стандартом. Обсчет данных производили за счет программного обеспечения ChemStation.

Результаты и обсуждение

Ранее в холдинге «Фитохимия» была разработана стратегия поиска экстериоидов среди растений флоры Республики Казахстан, на основе которой впервые проведен химический скрининг по 42 видам растений 4 семейств, и при этом в качестве перспективных источников 20Е определены *Kochia prostrata* L. (0,40 %), *Lychnis chalcedonica* L. (0,45 %), *Silene cretaceae* Fish. (0,51 %), *Serratula cardunculus* (Pall.) Schischk. (0,61 %), *Serratula coronata* L. (1,50 %), *Silene wolgensis* (Hormen) Bess. (1,76 %).

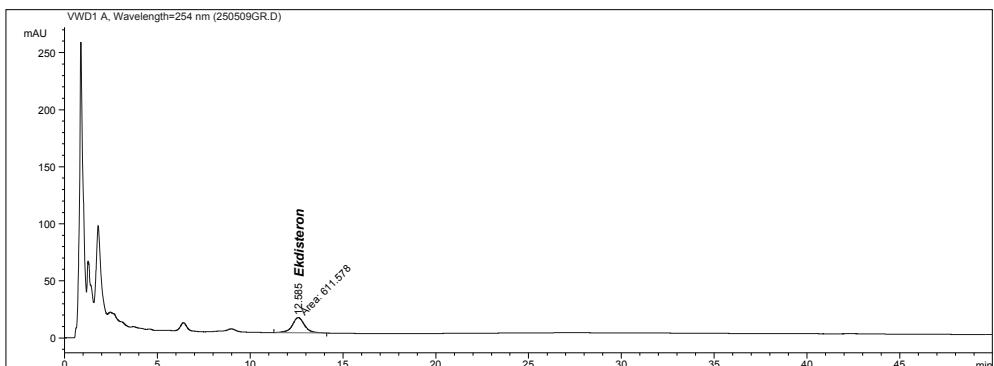
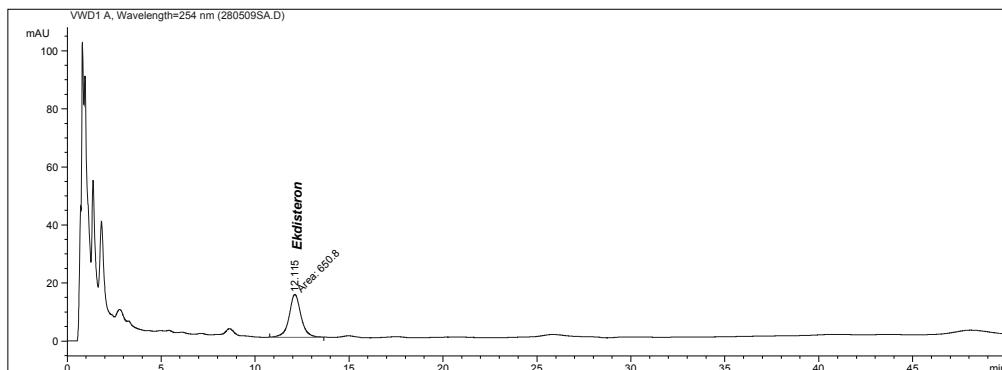
Продолжая исследования по поиску новых источников 20Е методом высокоеффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), проведены скрининговые работы по изучению экстериоидного состава экстрактиов надземной части 14 видов растений семейств *Caryophyllaceae* и *Chenopodiaceae* (табл.) и найдены их новые источники (рис. 2, 3).

Таблица

Результаты скрининга видов и содержание экстериона

№	Вид растения, семейство	Место произрастания	Количественное содержание экстериона в сумме экстрактивных веществ по данным ВЭЖХ, %	Количественное содержание экстериона в сырье по данным ВЭЖХ, %
1	2	3	4	5
1	<i>Silene karkaralensis</i> (<i>Caryophyllaceae</i>)	Урочище Сармынтай, г. Каркары	—	—
2	<i>Gypsophila rupestris</i> (<i>Caryophyllaceae</i>)	г. Бектау-Ата, Актогайский район, Жамбылская область	0,73	0,14
3	<i>Dianthus borbasii</i> (<i>Caryophyllaceae</i>)	Осакаровский район	0,03	0,008
4	<i>Spergularia campestris</i> (<i>Caryophyllaceae</i>)	Осакаровский район	0,08	0,03

1	2	3	4	5
5	<i>Cerastium bungii</i> (Caryophyllaceae)	Урочище Сармынтай, г. Каркаралы	—	—
6	<i>Stellaria alsinoides</i> (Caryophyllaceae)	г. Караганда, Бот. сад	—	—
7	<i>Silene parviflora</i> (Caryophyllaceae)	Кордайский перевал, Меркенский район, Жамбылская область	—	—
8	<i>Silene balchaschesis</i> (Caryophyllaceae)	г. Хантау, Меркенский район, Жамбылская область	—	—
9	<i>Silene altaica</i> (Caryophyllaceae)	ВКО, Бухтарминское вдхр.	0,81	0,14
10	<i>Gypsophila alsinoides</i> (Caryophyllaceae)	г. Ортау, Шуский район, Жамбылская область	—	—
11	<i>Campharosma monspeliaceum</i> (Chenopodiaceae)	г. Хантау, Меркенский район, Жамбылская область	—	—
12	<i>Atriplex cana</i> (Chenopodiaceae)	г. Бектау-Ата, Актогайский район, Жамбылская область	0,04	0,02
13	<i>Atriplex verrucifera</i> (Chenopodiaceae)	Осакаровский район	0,09	0,03
14	<i>Ceratocarpus arenaries</i> (Chenopodiaceae)	г. Хантау, Меркенский район, Жамбылская область	0,03	0,004

Рисунок 2. Хроматограмма экстракта *Gypsophila rupestris*Рисунок 3. Хроматограмма экстракта *Silene altaica*

Таким образом, ВЭЖХ-анализ полностью подтвердил предварительные данные о присутствии и отсутствии эндистерона в исследуемых видах.

Определено наличие эндистерона в 7 образцах, наиболее перспективными в плане дальнейшего изучения являются *Gypsophila rupestris* (Caryophyllaceae), *Silene altaica* (Caryophyllaceae).

References

- 1 Speech of The President of Republic of Kazakhstan N.A.Nazarbaev «Industrial-technological development of Kazakhstan for sake of the future» in the extraordinary XII congress of the «Nur Otan» party (May 15, 2009 year).
- 2 Zeinullin V.G., Mishurov V.P., Punegov V.V., Starobor N.A. Biological activity of two provender supplement, containing of ecdysteroids of *Serratula coronata* // Plant resource. — 2003. — Issue 3. — P. 95–103.
- 3 Volodina S.O., Volodin V.V. Perspective of ecdysteroid research // Search, development and incorporation of new drugs and organization forms of pharmacological activity: Abstract: International science conference (27–29 June 2000 year). — Tomsk: Sib. GMU Press, 2000. — P. 213.
- 4 Asomova E.N., Zueva E.P. et.al. Search of new antiulcer drugs from plants of Far East // Experimental and clinical pharmacology. — 1998. — Vol. 61. — № 6. — P. 31–35.
- 5 Slama K. Insect hormones — ecdysteroids: their presence and actions in vertebrates // Eur. J. Entomol. — 1995. — Vol. 92. — P. 355–357.
- 6 Tuleuov B.I. Steroid compounds of plants and drugs that are made of the plants. Search, chemical modification and practical aspects of application. — Karaganda: Glasir, 2009. — 208 p.
- 7 Berdin A.G. Some results of research of ecdysteroidcontaining plants of Kazakhstan // Chemistry, technology and medical aspects of natural compounds: Abstract of International science-practical conference. — Almaty, 2003. — P. 178.

А.Б.Агабекова, А.Б.Оспанова, Б.И.Төлеуов, В.А.Арбузов, С.М.Әдекенов

Қазақстан флорасы өсімдіктерінің арасынан экдистеронның жаңа тиімді көздерін бағытты түрде іздеу

Макала *Caryophyllaceae* Juss. және *Chenopodiaceae* Vent. тұқымдастар жаңа экдистероид текес Қазақстан флорасының өсімдіктерін іздеуге негізделген. Қазақстан флорасының өсімдіктері *Gypsophila rupestris* A.Kuprian (*Caryophyllaceae*) және *Silene altaica* Pers. (*Caryophyllaceae*) сияқты болашағы бар өсімдіктердің одан ары химиялық зерттеу мүмкіндіктерін көрсетіп, Қазақстан флорасының өсімдіктері арасындағы экдистероидтарды іздеу стратегиясы бойынша тиімді сұйықтық хроматография әдісі арқылы физикохимикалық тәсілдермен анықталған.

A.B.Agabekova, A.B.Ospanova, B.I.Tuleuov, V.A.Arbusov, S.M.Adekenov

Guided search of new promising sources of ecdysterone among Kazakhstan flora

This paper is dedicated to searching new ecdysteroid containing plants of Kazakhstan flora of *Caryophyllaceae* Juss. and *Chenopodiaceae* Vent. family. By working up yearlier strategy of searching phytoecdysteroids among of Kazakhstan flora the screening of new plant sources of phytoecdysteroids by high speed liquid cromotography methods was carried out. It was revealed ability of further chemical research of promising plants (*Gypsophila rupestris* A.Kuprian (*Caryophyllaceae*), *Silene altaica* Pers (*Caryophyllaceae*)) of Kazakhstan for ecdysteroids content.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Zhao Yanling¹, Ma Feng-yun¹, Liu Jingmei¹, A.A.Muratbekova², A.B.Tateeva²

¹Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

²Buketov Karaganda State University (E-mail: t.alma_61@mail.ru)

Study of calculation of operating extracting problems with multi-stage countercurrent in part-dissolved system based on Excel

As an example of extracting acetone in the solution of acetone 50 % (w) and chloroform with three theoretical stages countercurrent liquid extraction for multistage countercurrent system operation were calculated automatically, with the help of Excel. The regression equation of water extract acetone – chloroform by countercurrent extraction $X_{3a} = 0.3327 + 1.7269 Z_a - 0.0908S / F$ was obtained. Comparing with the method of McCabe-Thiele step-by-step construction, this method is much more accurate, simple to learn and master, and convenient for application.

Key words: extraction of stages countercurrent; excel; goal seek; solving reverse matrix.

0 Preface

The unit operation of liquid-liquid extraction has been used widely in separating liquid mixtures in the pharmaceutical, chemical engineering, metallurgical industries, and so on. As the calculation of the operating type is long to a process of trial and error non-linearly, a simplified graphical procedure for calculating process is adapted for the McCabe-Thiele step-by-step construction. Obviously, this process is tedious, lengthy, time-consuming and inaccuracy. Now, with the help of Microsoft Excel carried more than 200 functions and convenient menus and toolbars instead of program, it can solve the complex engineering problem containing many variables and non-linear [1, 2] using analytical methods. As an example of acetone in the solution of acetone 50 % (w) and chloroform with three theoretical stages countercurrent, in which know the ratio of S/F and X_{Fa} in the feed, it study how to solve this problem analysis with excel the resolving method instead of the plotting method to carry out calculating process automatically.

Overall material balance:

$$F + S = R_3 + E_1 \quad (1)$$

Component A:

$$FX_{Fa} + SZ_a = R_3X_{3a} + E_1Y_{1a} \quad (2)$$

Component S:

$$FX_{Fs} + SZ_s = R_3X_{3s} + E_1Y_{1s} \quad (2)$$

To make material balances for every stage:

$$R_{i-1} + E_i = R_i + E_{i-1} \quad (4)$$

$$R_{i-1}X_{i-1,a} + E_iY_{ia} = R_iX_{i,a} + E_{i-1}Y_{i-1,a} \quad (5)$$

$$R_{i-1}X_{i-1,s} + E_iY_{is} = R_iX_{i,s} + E_{i-1}Y_{i-1,s} \quad (6)$$

Regressing solubility formulas:

$$Y_s = f(Y_a) \quad (7)$$

$$X_s = f(X_a) \quad (8)$$

Distribution formula:

$$Y_a = f(Y_s) \quad (9)$$

Normalised formulas:

$$Y_a + Y_b + Y_s = 1 \quad (10)$$

$$X_a + X_b + X_s = 1 \quad (11)$$

$$Z_a + Z_b + Z_s = 1 \quad (12)$$

Stage efficiency η :

$$\eta = R_3 X_{3a} / F X_{Fa} \quad (13)$$

1 Mathematical model

Fig. 1 shows the extraction process with three stages countercurrent. Mathematical models needed for calculation are the equation of $F X_{Fa} X_{fs}$. Stage efficiency on the third stage is calculated by equation 1.

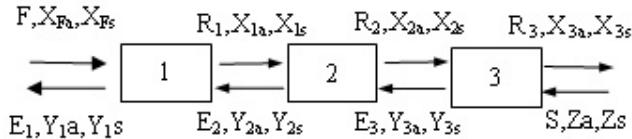


Figure 1. Schematic of extraction with three stages count-current

2 McCabe-Thiele step-by-step construction

Fig. 2 shows the process of the McCabe-Thiele step-by-step construction for the operating extracting problem. As shown in fig.2, in a triangle phase diagram, first of all, draw solving curves and equilibrium tie lines according to the equilibrium data for the system; secondly, to determine point M according to lever-arm rule and known X_{Fa} and S/F ; thirdly, obtain point R_3 on the left of the dissolving curve after assumed $X_{3a}^{\#}$, and point E_3 according to point R_3 through equilibrium tie line; Fourthly, ties points of R_3 and M, and extend its tie line, which intersect point E_1 on the right of solubility curve, determine R_1 according to point E_1 through equilibrium tie line; Fifthly, tie FE_1 and R_3S , after extend them until they intersect point H outside figure on right side; Sixthly, join two points of H and R_1 , which intersect with solubility curve and obtain E_2 ; determine R_2 according to E_2 through equilibrium tie line again; tie H and R_2 which intersect with solubility curve and obtain point E_2 . Seventhly, determine R_3 according to E_3 through equilibrium tie line, read the value of X_{3a} according to the new point R_3 , after comparing with the value of $X_{3a}^{\#}$. If X_{3a} isn't equal to $X_{3a}^{\#}$, repeat above the process of № 1~7 from the new value of R_3 until X_{3a} is equal to $X_{3a}^{\#}$ or nearly. Finally, find out $X_{3a} = 0.15$, and the third stage efficiency of η is 22.3 %.

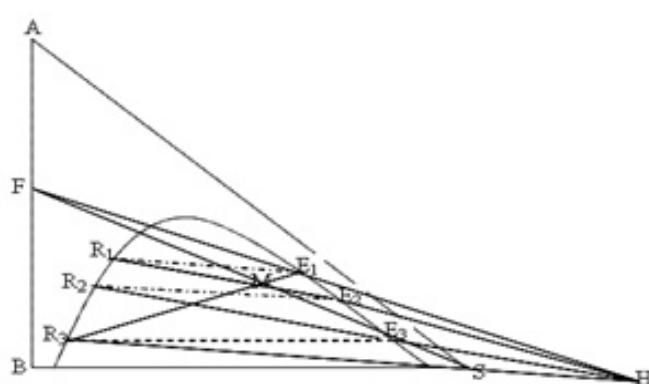


Figure 2. Constructive step by step of extraction with three-stage countercurrent

3 Analysis method with trail and error based on Excel

3.1 Calculate X_{3a} in the raffinate phase and stage efficiency η as known $F/S=2.1$ and $X_{Fa}=0.5$

Fig.3 shows the calculating process. First of all, regress the phase equilibrium equations of (7) 1 and 2 and distribution equation of 4 according to equilibrium data which are already known [3, 5].

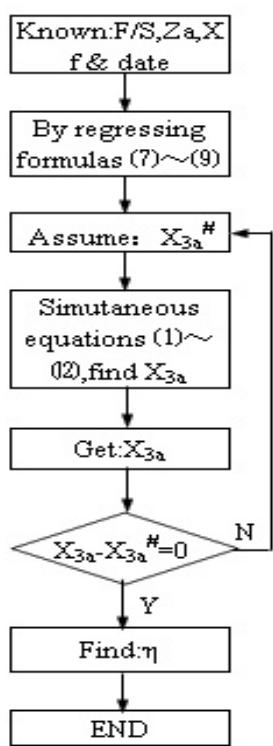


Figure 3. Schematic of calculation

	A	B	C	D	E	F
1						At 25°C, acetone in the solution of acetone 50% (w) and chloroform is extracted by water as an extractor with three theoretical stages countercurrently.
2						Request: (1) Concentration of component of A in the raffinate phase and stage efficiency on the third stage;
3						(2) How to increase the amount of solvent if the concentration is reduced to 0.1.
4			Raffinate phase		Extraction phase	
5	Acetone	Chloroform	Water	Acetone	Chloroform	Water
6	0.090	0.900	0.010	0.030	0.010	0.960
7	0.237	0.750	0.013	0.083	0.012	0.905
8	0.320	0.664	0.016	0.135	0.015	0.850
9	0.380	0.600	0.020	0.174	0.016	0.810
10	0.425	0.550	0.025	0.221	0.018	0.761
11	0.505	0.450	0.045	0.319	0.021	0.660
12	0.570	0.350	0.080	0.445	0.045	0.510
13	Known:	Z_a = 0				
14		S/F = 2.1				
15		X_f = 0.5				
16	Solution:	(1) Concentration of component of A in the raffinate phase and stage efficiency on the third stage				
17	Suppose:	F = 1 kg				
18		By regressing and getting phase equilibrium equations according to known data.				
19	Y_a =	3.3881X_a^3 - 1.6329X_a^2 + 0.6368X_a - 0.0173				
20	Or X_a =	7.8072Y_a^3 - 8.2149Y_a^2 + 3.4012Y_a - 0.0045				
21	Y_s =	0.9957 - 1.0759Y_a				
22	X_s =	5.055*X_a^4 - 4.9835*X_a^3 + 1.8311*X_a^2 - 0.2586*X_a + 0.0217				

Figure 4. Question 1 (a)

	A	B	C	D
23	Over material balance	X_{3a}= 0.1287	Goal Seek	
24		Y_{3a}= 0.0448		
25		Y_{3s}= 0.9475		
26		Y_{3b}= 0.0077		
27		X_{3s}= 0.0095		
28		X_{3b}= 0.8618		
29	A Matrix=			
31		1.0000 0.0000 1.0000		
32		0.0000 1.0000 0.1287		
33		0.9957 -1.0759 0.0095		
34	Inverse=			
35		-0.1746 1.2692 1.1797		
36		-0.1512 1.1634 0.1519		
37		1.1746 -1.2692 -1.1797		
38	B Vector=			
39		3.1000		
40		0.5000		
41		2.1000		
42	X Vector=			
43		E_1= 2.5707		
44		E_1*Y_{1a}= 0.4319		
45		R_3= 0.5293		
46		Y_{1a}= 0.1680		
47		Y_{1s}= 0.8150		
48		Y_{1b}= 0.0171		

	A	B	C	D
Secondly to make material balance on the first stage extraction				
49	X_{1a}=	0.3724		
50	X_{1s}=	0.0192		
51	X_{1b}=	0.6084		
52	A Matrix=			
53		1.0000 -1.0000 0.0000		
54		0.3724 0.0000 -1.0000		
55		-0.0192 0.9957 -1.0759		
56	A Inverse=			
57		1.7291 -1.8683 1.7365		
58		0.7291 -1.8683 1.7365		
59		0.6439 -1.6958 0.6467		
60	B Vector=			
61		F-E_1= -1.5707		
62		F*X_{1a}-E_1*Y_{1a}= 0.0681		
63		E_1*Y_{1s}= 2.0950		
64	X Vector=			
65		R_1= 0.7949		
66		E_2= 2.3655		
67		E_2*Y_{2a}= 0.2279		
68				

	A	B	C	D
Thirdly to make material balance on the second stage extraction				
69	Y_{2a}=	0.0963		
70	Y_{2s}=	0.8921		
71	Y_{2b}=	0.0116		
72	X_{2a}=	0.2541		
73	X_{2s}=	0.0135		
74	X_{2b}=	0.7324		
75	A Matrix=			
76		0.0000 1.0000 -1.0000		
77		1.0000 0.0000 -0.2541		
78		-1.0759 0.9957 -0.0135		
79	A Inverse=			
80		-0.3569 1.3857 0.3584		
81		-0.4047 1.5179 1.4108		
82		-1.4047 1.5179 1.4108		
83	B Vector=			
84		E_2-R_1= 1.5707		
85		E_2*Y_{2a}-R_1*Y_{1a}= -0.0681		
86		E_2*Y_{2s}-R_1*Y_{1s}= 2.0950		
87	X Vector=			
88		E_3*Y_{3a}= 0.0959		
89		E_3= 2.2164		
90		R_2= 0.6458		
91		Y_{3a}= 0.0433		
92		Y_{3s}= 0.9491		
93		Y_{3b}= 0.0076		
94		X_{3a}^{\#}= 0.1280		
95		f(x_a)= X_{3a}-X_{3a}^{\#}= 0.0007		OK!
96		Stage efficiency of \eta\% = 13.5560		
97				

Secondly find out X_{3a} through solving equations from Eq.1 to Eq.2 simultaneously based on assuming X_{3a} .

For example of the third stage, $X_{3a}^{\#}$ is assumed, substituted into Eqs. (3) and (4), and X_{3s} and Y_{3a} are solved. At the same time, Y_{3s} , Y_{3b} and X_{3b} can be calculated through Eqs.4 of 5 and 6.

Make overall material balance, and find out E_1 , R_3 and Y_{1a} through solving from Eq.7 to Eq.8 simultaneously by the method of inverse matrix.

$$\begin{aligned} F+S &= E_1 + 0 + R_3 \\ FX_{Fa} &= 0 + E_1 Y_{1a} + R_3 X_{3a} \\ SZ_s &= 0.9957E_1 - 1.0759E_1 Y_{1s} + R_3 X_{3s} \end{aligned}$$

According to matrix of $B=AX$, there is $X=A^{-1}B$.

$$\text{Then: } B = \begin{vmatrix} F+S \\ FX_{Fa} \\ SZ_s \end{vmatrix}, A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & X_{3a} \\ 0.9957 & -1.0759 & X_{3s} \end{vmatrix}, X = \begin{vmatrix} E_1 \\ E_1 Y_{1a} \\ R_3 \end{vmatrix}$$

Similarly, calculate the other parameters of stage 1, 2 and 3 one by one.

Thirdly, compare X_{3a} with X_{3a}^* . As if $X_{3a}-X_{3a}^*$ is 0, this assumption is correct, the stage efficiency η is calculated unless to operate tool of «seek goal» in Excel till $X_{3a}-X_{3a}^*=0$, and get X_{3a} . Fig. 4 shows this process and results in detail. As shown in Fig. 4, to get phase equilibrium equations and distribution equations ($R^2 \geq 0.99$, respectively) putting in rows of 19 to 22 by regressing equilibrium data in list of A5~F12. For example, get $X_{3a}=0.0328$ after to assume $X_{3a}^*=0.18$, and find out Y_{3a} , Y_{3s} , Y_{3b} , X_{3s} and X_{3b} in turn through solving three corresponding inverse matrixes. In D96 input «=IF (ABS (C96) <= 0.0015, «OK!», «FALSE!»)». Here require the goal value in C96 maybe 0.0015. As a result of it shows «FALSE». Operating «goal seek» tool in Excel, C23 is the variable cell, input 0 as a target value in target cell of C96, and click «ascertain». D96 shows «OK», and C23 is $X_{3a}=0.1280$ after Excel finishes the process of trial and error automatically. C97 is $\eta= 13.58\%$.

3.2 Amount of solvent needed as X_{3a} is 0.1

Fig. 5 shows the calculating process. Assume S and solve Eqs. 3 simultaneously, find out $X_{3a}^{\#}$. If $X_{3a}-X_{3a}^{\#}$ is 0, the assumption is right, unless to operate tool of «seek goal» in Excel till $X_{3a}-X_{3a}^{\#}=0$, and find out S.

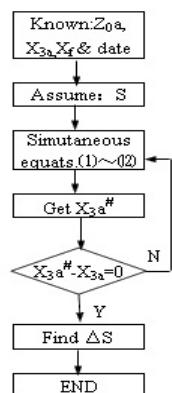


Figure 5. Schematic of calculation second question

	A	B	C	D
99	Known:	$Z_a = 0$		
100		$X_{3a} = 0.1$		
101		$X_f = 0.5$		
102	Find:	(2) Need the increase of solvent if the concentration is reduced to 0.1.		
103	Solution:	Set: $F = 1$ kg		
104		$S = 2.4421$	Goal Seek	
188		$X_{3a}^{\#} = 0.1000$		
189		$f(x_a) = X_{3a} - X_{3a}^{\#} = 0.0000$	OK!	
190		$\Delta S = 0.3421$ kg		
191		$\Delta S/S = 16.29\%$		

Figure 6. Question 2

The main part of this process is similar to 3.1 in detail. The difference of comparison with 3.1 is shown in Fig. 6. Assume S, input initial value of «2.3» in C104, find out C188=0.02356. Operate tool of «goal seek» in Excel, because C188 is not 0, and get $S=2.442\text{kg}$, $X_{3a}^{\#}=0.1000$, and meet the need of the problem. So get $S = 0.3421 \text{ kg}$, $S/S=16.29\%$.

4 The influence of S/F and Z_a on X_{3a} in the raffinate phase

Influence of the solvent ratio S/F [1.2, 2.44] and Z_a [0, 0.06] on X_{3a} is shown in Fig. 7.

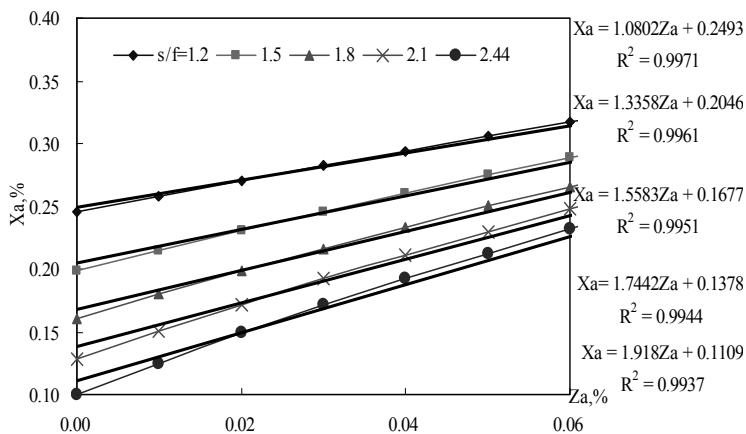


Figure 7. Influence of Za on Xa at definitive S/F

As can be seen from Fig. 7, X_{3a} changes linearly with Z_a at constant of S/F. So, by RME[6,9]X is $(B^T B)^{-1} B^T Y$, and get $X_{3a} = 0.3327 + 1.7269 Z_a - 0.0908 S/F$, $R^2 = 0.972$ through regressing. In practice, if X_{3a} decreases, Z_a is a key factor, which belongs to controlling factor. Therefore, Z_a should be first reduced. Next, S/F is appropriately increased. Not only it improves the recovery yield of the product, also reduces the operating costs and increases economic efficiency of company.

5 Conclusions

5.1 Comparison of the results by methods between Excel and constructive

Table shows comparison of the results by methods between Excel and constructive. As shown From Table 1, for the first question, keeping S/F=2.1, X_{3a} and R_3 in the raffinate phase is 0.1286 and 0.5293 kg actually, rather than 0.15 and 0.775 kg. η is 13.55 %, rather than 22.30 %. Comparing with the analysis method in Excel, the relative errors are 16.64, 46.62 and 64.58 %, respectively; for the second question, $X_{3a} = 0.1$, S and ΔS is 2.45 kg and 0.342 kg actually rather than 3.0 kg and 0.9 kg, comparing with the analysis method in Excel, the relative error is 22.85 and 163 % respectively.

Table

Comparison calculating results by the two methods

Ques.	Variables	Results		Error, %
		Const.	Excel	
1	X_{3a}	0.1500	0.1286	16.64
	R_3/kg	0.7750	0.5293	46.42
	$\eta/\%$	22.30	13.55	64.58
2	S/kg	3.0	2.442	22.85
	$\Delta S/\text{kg}$	0.9	0.342	163.1

5.2 The regression equation of water extract acetone–chloroform by countercurrent extraction

Empirical Eq.8 is regressed for acetone in the system of acetone– chloroform is extracted using water with multi-stage countercurrent by RME, and get

$$X_{3a} = 0.3327 + 1.7269 Z_a - 0.0908 S / F.$$

References

- 1 Ma Fengyun, Ye Feng, Liu Jingmei. «Unit operation of chemical engineering» bilingual teaching question and practice // Memoir of the 2nd university fundamental courses forum on chemistry and chemical engineering, 2007. — P. 331–333.
- 2 Liu Jingmei Ma Fengyun, Ye Feng. Simulative optimization of multistage extraction by Excel // Computers and Applied Chemistry. — 2008. — Vol. 25(5). — P. 627–630.
- 3 Chen Minheng, Cong Dezi. Unit operation of chemical engineering (2nd edition). — Beijing: Chemical Industry Press, 2002. —02.
- 4 Hu Liang The calculation of solvent extracting process by Excel // Chemistry Online. — 2002. — Vol. 1. — P. 56–59.

- 5 Yue Xuanfeng, Zhang Yanni, Lu Ying, Zhang Zhiqi. The application of Excel in acid-base titration analysis // Computers and Applied Chemistry. — 2006. — № 23(11). — P. 1153–1155.
- 6 Cao Ling, Ma Fengyun. Solution of bubble & dew points for binary ideal system by Excel and Decrease of pressure affecting on the vapor-Liquid equilibrium as well // Computers and Applied Chemistry. — 2005. — № 22(10). — P. 921–924.
- 7 Liu Qiao, Ai Yong, Fan Shengdi. The optimization of insulation layer with Excel or Matlab // Computers and Applied Chemistry. — 2005. — № 22(10). — P. 921–924.
- 8 Ma Fengyun, Liu Jingmei, Ye Feng. Study on No-linear Multi-Regression for Materials Balance in the Extraction System of H₂O-Ethyl-Toluene Using Excel // Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition). — Vol. 25(3). — P. 325–329.
- 9 Zhao Wensheng, Wang Xuewen. Improved new relaxation arithmetic for simulation of complex extractive process // Journal of Jilin Institute of Chemical Technology. — 2002. — № 19(4). — P. 37–39.

Жао Янлинг, Ма Фэн-Юнь, Лю Жинмей, А.А.Мұратбекова, А.Б.Татеева

Excel негізінде жартылай еріген жүйедегі көпсатылықарсығынды экстракцияны есептеу жұмыстарын зерттеу

Макалада Excel бағдарламасының көмегімен 50 %-ды ацетон–хлороформ ерітіндісінен ацетонның қарсығынды экстракция процесінің негізгі көрсеткіштері есептелген. Сұйықтық экстракция фармацевтикалық өндірісте, химиялық технологияда және металургияда сұйық коспаларды бөлу үшін кең колданылады. Сулы экстракт ацетон–хлороформ жүйесі үшін қарсығынды экстракция процесінің регрессия тендеуі алынған. McCabe-Thiele (сатылап тұрғызу) әдісімен салыстырғанда бұл тәсіл нактырақ, зерттеу үшін карапайым және колдануға қолайлы.

Жао Янлинг, Ма Фэн-Юнь, Лю Жинмей, А.А.Мұратбекова, А.Б.Татеева

Изучение вычисления действия многостадийной противоточной экстракции в частично растворенной системе основанной на Excel

В статье с использованием программы Excel были рассчитаны основные параметры процесса противоточной жидкостной экстракции ацетона из раствора 50 %-го ацетона и хлороформа. Жидкостная экстракция широко применяется в фармацевтической промышленности, химической технологии и в металлургии для разделения жидких смесей. Получено уравнение регрессии для системы водного экстракта ацетон–хлороформ при противоточной экстракции. По сравнению с методом McCabe-Thiele (пошаговое построение) данный метод более точный, прост для изучения и удобен для применения.

Б.Ш.Кедельбаев¹, Р.А.Ташкараев²

¹Южно-Казахстанский государственный университет, Шымкент;

²Казахстанский университет дружбы народов, Шымкент (E-mail: raha58@mail.ru)

Макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах

В работе рассмотрен процесс гидрирования бензола в охлаждаемых трубчатых реакторах с неподвижным зернистым слоем катализатора. Изучена макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах в условиях максимального приближения к промышленным. Получена математическая формула, определяющая температуру кинетического режима, а также критическую температуру внешнедиффузионного режима. Установлено, что при любых температурах потока система будет иметь стационарный режим. Результаты исследований могут быть использованы при маштабном переходе от лабораторных исследований каталитической реакции на молекулярном уровне к промышленной реализации процесса.

Ключевые слова: гидрирование бензола, макрокинетика процесса гидрирования, охлаждаемые трубчатые реакторы.

Реакторы с неподвижным слоем катализатора являются наиболее распространенными системами в области каталитических технологий. Такие реакторы представляют собой неоднородную систему, состоящую из двух фаз: твердых частиц катализатора и промежутков между ними, по которым движется реакционная смесь в виде газа или жидкости [1]. Решение проблем масштабного перехода от лабораторных исследований каталитической реакции на молекулярном уровне до условий промышленной реализации процесса возможно на основе фундаментальных знаний о химических превращениях и физических процессах переноса вещества, тепла и импульса.

Охлаждаемые трубчатые реакторы с неподвижным зернистым слоем катализатора широко используются в химической промышленности для процесса гидрирования бензола [2]. В данной работе этот процесс рассмотрен с условием непористости частиц катализатора. Тогда, считая, что реакция описывается уравнением вида

$$\sum_{i=1}^N v_i \cdot A_i = 0, \quad (1)$$

можно представить стационарный процесс превращения реагентов уравнениями

$$\beta_i(c_i - c_{i\infty}) = v_i \rho(c, T), \quad i = 1, 2, \dots, N; \quad (2)$$

$$\alpha(T - T_\infty) = h \rho(c, T). \quad (3)$$

Левая часть уравнения (2) определяет скорость массопереноса исходных реагентов из ядра потока к поверхности катализатора, а для продуктов реакции — в обратном направлении; правая часть уравнений (2) и (3) — скорость химической реакции, отнесенная к единице внешней поверхности катализатора. В уравнении (3) левая часть определяет скорость теплопереноса от поверхности катализатора в ядро потока, правая часть — скорость тепловыделения за счет химической реакции.

Уравнение (2) позволяет установить линейную зависимость между концентрациями реагентов:

$$\frac{\beta_i}{v_i}(c_i - c_{i\infty}) = \frac{\beta_k}{v_k}(c_k - c_{k\infty}). \quad (4)$$

Данное уравнение (4) позволяет определить стехиометрию диффузионных потоков, что дает возможность выразить концентрацию всех веществ у поверхности катализатора через концентрацию одного из компонентов, выбранного в качестве ключевого. Во многих случаях ключевым компонентом целесообразно выбрать тот, для которого величина $\beta_i c_{i\infty} / v_i$ является наименьшей.

Решение уравнения (2) для ключевого компонента, который обозначим индексом 1, определяется абсциссой точки пересечения прямой $\beta_1(c_1 - c_{1\infty})$ с кривой $\rho(c_1, T)$, представляющей зависимость скорости реакции от концентрации ключевого компонента при температуре T . Для линейной функции $\rho(c_1, T) = \rho(T)c_1$, которая описывает скорость мономолекулярной реакции, будем иметь:

$$\omega(c_1) = \beta c_{1\infty} / [\beta + \rho(T)]. \quad (5)$$

Наблюдаемая скорость мономолекулярной реакции как функции концентрации компонента в ядре потока равна

$$\omega(c_\infty) = \frac{\beta \rho(T) c_{1\infty}}{\beta + \rho(T)} = \rho_*(T) c_{1\infty}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что константа наблюдаемой скорости мономолекулярной реакции определяется соотношением

$$\frac{1}{\beta_*(T)} = \frac{1}{\rho(T)} + \frac{1}{\beta}. \quad (7)$$

Если зависимость скорости реакции от концентрации ключевого компонента является нелинейной монотонной функцией, то прямая, определяющая скорость массопереноса, пересечет функцию $\rho(c_1, T)$ в одной точке и решение уравнения (2) будет единственным. Если скорость реакции является немонотонной функцией концентрации ключевого компонента, то уравнение (2) может иметь множественные решения.

С учетом уравнений (2) и (3) можно получить соотношения, связывающие температуру и концентрацию ключевого компонента:

$$c_1 = c_{1\infty} - \frac{|v_1| \alpha}{h\beta} (T - T_\infty). \quad (8)$$

Когда концентрация у поверхности становится равной нулю, температура катализатора достигает максимального значения:

$$T_{\max} = T_\infty + \frac{h\beta c_{1\infty}}{|v_1| \alpha}. \quad (9)$$

Используем соотношения, связывающие коэффициент массоотдачи от гидравлической скорости потока, переменных, характеризующих строение зерненного слоя катализатора, и физических свойств реакционной смеси, с помощью соотношения между безразмерными критериями Нуссельта Nu, Рейнольдса Re и Прандтля Pr получим:

$$Nu = \frac{\beta l}{D}; \quad Re = \frac{49}{\Gamma v}; \quad Pr = \frac{v}{D}, \quad (10)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии; 9 — скорость движения реакционной смеси через единицу свободного сечения зерненного слоя катализатора; Γ — наружная поверхность катализатора в единице объема реактора; v — кинематическая вязкость; l — размер гранулы катализатора.

Исследования решения уравнения конвективной диффузии качественными методами и многочисленные экспериментальные исследования по массопереносу показывают функциональную взаимосвязь:

$$Nu = A Re^n Pr^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

В стационарном слое катализатора для коэффициентов A и n рекомендуются следующие значения [3]:

$$\begin{aligned} A &= 0,515, & n &= 0,85 \text{ при } Re = 0,1 \div 2, & Pr &= 0,6 \div 10; \\ A &= 0,725, & n &= 0,47 \text{ при } Re = 2 \div 30, & Pr &= 0,6 \div 10; \\ A &= 1,2, & n &= 0,33 \text{ при } Re = 0,01 \div 30, & Pr &= 102 \div 6 \cdot 10^{11}; \\ A &= 0,395, & n &= 0,64 \text{ при } Re = 30 \div 5 \cdot 10^5, & Pr &= 0,6 \div 10^{11}. \end{aligned}$$

В кипящем слое катализатора коэффициент массообмена может быть вычислен по формуле

$$Nu = 10^{-2} (Re/\varepsilon_c) Pr^{\frac{1}{3}}, \quad (12)$$

где ε_c — доля свободного объема в кипящем слое катализатора.

Вследствие подобия процессов тепло- и массообмена уравнения (8) и (9) можно использовать для вычисления коэффициента теплоотдачи. При этом взаимосвязь между тепловыми критериями Нуссельта и Прандтля выражена как:

$$Nu_T = \alpha R / \lambda, \quad Pr = vc_p / \lambda, \quad (13)$$

где λ — коэффициент теплопроводности; c_p — теплоемкость при постоянном давлении; ρ — плотность реакционной смеси.

Тогда из уравнений (11), (12), (13) преобразуем уравнение (9) в следующее соотношение:

$$T_{\max} = T_{\infty} + \frac{Le^{2/3}hc_{1\infty}}{c_p\rho}, \quad (14)$$

где $Le = D/a$ — критерий Льюиса; a — коэффициент температуропроводности реакционной смеси; ρ — плотность реакционной смеси.

Для исследования макрокинетики химической реакции уравнение (3) целесообразно преобразовать к безразмерному виду:

$$\frac{\theta e^{\gamma\theta}}{\theta} \psi(\theta) = \mu, \quad (15)$$

где $\theta = \frac{T - T_{\infty}}{T_{\infty}}$ — безразмерная температура; $\gamma = E/RT_{\infty}$; $\theta = h\beta_1 c_{1\infty}/(\alpha T_{\infty})$; $\mu = \frac{\beta_1 c_{1\infty}}{\kappa(T_{\infty})\psi(c_{\infty})}$ — па-

раметр, характеризующий относительную скорость массопереноса и химической реакции; $\psi(c_{\infty})$ — функция, характеризующая зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов.

Критические условия, соответствующие скачкообразному изменению температуры и режима реакции, определяются из условия стационарности функции в левой части уравнения (15):

$$(1 - \gamma\theta)\psi(\theta) + \theta\psi'(\theta) = 0. \quad (16)$$

Решение уравнения (16) определяет безразмерную температуру катализатора в критических точках:

$$\theta_{kp} = \frac{\theta}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{\theta\gamma}} \right). \quad (17)$$

Температура, определяемая формулой (17), со знаком минус является критической температурой кинетического режима — температурой зажигания реакции; со знаком плюс — критической температурой внешнедиффузационного режима — температурой затухания реакции. Температура, заключенная в интервале между корнями (17), соответствует неустойчивым режимам. Для рассматриваемой системы скачкообразные изменения температуры возможны при условии $\theta\gamma \geq 4$. Если это условие не выполняется, то температура катализатора будет плавно изменяться вместе с изменением температуры потока. При любых температурах потока система будет иметь один стационарный режим.

Условные обозначения: c, T — концентрация и температура на внешней стороне гранулы катализатора; $\rho(c, T)$ — скорость реакции на внешней стороне гранулы; h — тепловой эффект реакции; α — коэффициент теплопередачи.

Таким образом, нами изучена макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых реакторах в условиях, максимально приближенных к промышленным.

References

- 1 Vernikovskaya N.V., Malozemoff Y.V., Pokrovsky S.A. Catalytic processes in a fixed bed reactor. — Novosibirsk: Science, 2008. — P. 11–26.
- 2 Kedelbaev B.Sh., Esenbekova G.L. Study of catalysts for hydrogenation of aromatic compounds // Science and education of South Kazakhstan. Series Chem. and Chem. technol. — 2005. — № 7. — P. 106–108.
- 3 Zhubanov K.A., Sadykov U.A., Kairbekov J.K. Simulation of liquid-phase catalytic hydrogenation processes. — Almaty: KazNIINTI, 1997. — 88 p.

Б.Ш.Кеделбаев, Р.А.Ташқараев

Құбырлы реакторда бензолды гидрлеу процесінің макрокинетикасы

Макалада бензолды гидрлеу процесі даналы катализаторлармен және сұйылғатын құбырлы реакторда қаралған. Бензолды гидрлеу процесінің макрокинетикасы кәсіп-өндірістік деңгейіне жақындағылған жағдайда зерттелген. Кинетикалық режимінің температурасын және де сыртқы диффузия режимінің сынық температурасын анықтауға мүмкіншілік беретін математикалық формула алынған. Жүйе әр түрлі температура ағымында тұрақты режимге ие болады. Ғылыми зерттеу нәтижелері каталипттік реакцияларды лабораториялық зерттеуден өнеркәсіпке өтуде қолданылуы мүмкін.

B.Sh.Kedelbaev, R.A.Tashkaraev

Macrokinetics of benzene hydrogenation in a tubular reactor

In this paper we consider the process of hydrogenation of benzene cooled tubular reactors with a stationary granular bed reactor. Macrokinetics of benzene hydrogenation in tubular reactors under conditions as close as possible to the industry was studied. The mathematical formula for determining the temperature of the kinetic regime as well as the critical temperature external diffusion regime was referred. It was found that at any temperature flow system would have a steady state. The research results can be used in the transition from scale dimension studies of catalytic reactions at the molecular level to the conditions of industrial process implementation.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Abdyldaeva F.A. — Candidate of Chemical Sciences, Chemistry Department, Razzakov Kyrgyz State Technical University, Bishkek.

Adekenov S.M. — Academician of National Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.

Agabekova A.B. — Master student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Aksartov M.M. — Professor, Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Ali S.I. — Postdoc of Eindhoven University of Technology, Eindhoven.

Alimbekov A.Z. — Manager, «VISA Advert Group», Karaganda.

Apsalyamova A.R. — Student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Arbusov V.A. — Candidate of Chemical Sciences, lecturer, Karaganda State Industrial University.

Baisalova G.Zh. — Candidate of Chemical Sciences, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.

Balmagambetova L.T. — Senior lecturer, Candidate of Chemical Sciences, Karaganda Economic University.

Baser K.H.C. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department of Pharmacognosy, Anadolu University, Eskisehir, Turkey.

Burkeev M.Zh. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Vice-rector on Research Work, Karaganda State University named after E.A. Buketov.

Erkasov R.Sh. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Eurasian National University named after L.N.Gumilyov, Astana.

Iskanderov A.N. — Student, Karaganda State University named after E.A. Buketov.

Ismagulova N.M. — Junior researcher, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.

Kabilbekova U.M. — Candidate of Technical Sciences, Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, Astana.

Kasenov R.Z. — Candidate of Chemical Sciences, Leading scientific employee of Laboratory of Engineering Profile «Physical& Chemical Methods of Investigation», Karaganda State University named after E.A. Buketov.

Kaykenov D.A. — Scientific employee of Laboratory of Engineering Profile «Physical& Chemical methods of Investigation», Karaganda State University named after E.A. Buketov.

Kaz'yahmetova D.T. — Senior lecturer, Candidate of Chemical Sciences, Sh. Ualikhanov Kokshetau State University.

Kazantsev A.V. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A. Buketov.

Kedelbaev B.Sh. — South Kazakhstan State University, Shymkent Peoples' Friendship University of Kazakhstan, Shymkent.

Kenzhetayeva S.O. — Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

- Kiselev B.G.** — Candidate of Physical & Mathematic sciences, lecturer of department of nuclear physics of new materials and technologies, Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, Astana.
- Li M.L.** — Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Liu Jingmei** — College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang, China.
- Ma Feng-yun** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang, China.
- Merhatuly N.** — Head of Chair of Inorganic & Technical Chemistry, Doctor of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Minaeva Ye.V.** — Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Mukusheva G.K.** — Senior researcher, Candidate of Chemical Sciences, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Muratbekova A.A.** — Candidate of Chemical Sciences, Senior teacher of Chair of Chemical Technology & Ecology, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Mustafin E.S.** — Candidate of Chemical Sciences, Assistant professor, Head of Laboratory of Engineering Profile «Physical & Chemical Methods of Investigation», Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Nurmaganbetov Zh.S.** — Senior researcher, Candidate of Chemical Sciences, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Nurmaganbetova M.T.** — Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Omarova A.T.** — Student, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Omasheva A.V.** — Lecturer, Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Ospanova A.B.** — JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Ozek G.** — Assist. Prof. Dr Doctor Ph.D., Anadolu University, Eskisehir, Turkey
- Pudov A.M.** — Scientific employee of Laboratory of Engineering Profile «Physical & Chemical Methods of Investigation», Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Salkeeva A.K.** — Candidate of Physical Sciences, Chair of Physics, Karaganda State Technical University.
- Salkeeva L.K.** — Head of Chair of Organic Chemistry & Polymers, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Satymbaeva A.S.** — Laboratory assistant of Laboratory of Engineering Profile «Physical & Chemical Methods of Investigation», Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Seitembetov T.S.** — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of JSC «Medical University», Astana.
- Shibaeva A.K.** — PhD student, Chair of Organic Chemistry & Polymers, Chemistry Department, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Smagulov A.M.** — Master student, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Smolenkov Yu.Yu.** — Master student, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Sugralina L.M.** — Lecturer, Associate professor, Candidate of Chemical Sciences, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Taishibekova Ye.K.** — Master student of Chair of Organic Chemistry & Polymers, Chemistry Department, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Tashkaraev R.A.** — South Kazakhstan State University, Shymkent Peoples' Friendship University of Kazakhstan, Shymkent.
- Tateeva A.B.** — Candidate of Chemical Sciences, Senior teacher of Chair of Chemical Technology & Ecology, Karaganda State University named after E.A. Buketov.
- Tazhbayev E.M.** — Dean of Chemistry Department, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Karaganda State University named after E.A. Buketov.

- Tikhonova Ye.V.** — Senior specialist, Candidate of Chemical Sciences, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Tuleuov B.I.** — Doctor of Chemical Sciences, lecturer, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Turmukhambetov A.Zh.** — Doctor of Chemical Sciences, Head of Laboratory, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Urbisinov Zh.K.** — Doctor of Biological Sciences, Senior scientific collaborator, Kazakh Academy of Food, Almaty.
- Van Herk A.M.** — Doctor, Professor of Eindhoven University of Technology, the Netherlands.
- Zhanymkhanova P.Zh.** — Master student, JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry», Karaganda.
- Zhao Yanling** — College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang, China.
- Zhaparova L.Zh.** — PhD student, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

**2010 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында»
жарияланған мақалалардың көрсеткіші.
«Химия» сериясы**

№ 6.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Байсалова Ф.Ж., Ерқасов Р.Ш., Киселев Б.Г., Урбисинов Ж.К. Haloxylon ammodendron Bge.</i> май- қышқылды және минералды құрамдары	4	13
<i>Байсалова Ф.Ж., Озек Г., Базер К., Ерқасов Р.Ш. Қазақстан өсімдіктерінің кейбір ұшқыш галофит косылыстары</i>	4	17
<i>Дүйсекеева А.Т., Рустембеков К.Т. Кейбір s-d-элементтер теллуриттерінің синтезі және рентгенограfiясы</i>	2	37
<i>Кездікбаева А.Т., Қасенов Б.К., Матаев М.М. GdMgBiO₄ қос висмутит қасиеттерін синтездеу және зерттеу</i>	3	24
<i>Көкібасова Г.Т., Мәкенбаева М.К. Модульдік оқыту технологиясы химияны оқытуда</i>	3	34
<i>Көкібасова Г.Т., Оразбекова М.С. «Оку мен жазу арқылы сынни тұрғыдан ойлауды дамыту» техно- логиясын химияны оқытуда колдану</i>	3	41
<i>Қабылбекова У.М. Бетон қоспасының қатаю кезеңіндегі физика-химиялық процестерді модельдеу принципі</i>	4	20
<i>Қуанышева А.С., Ниязбекова А.Б., Даuletқалиева С.С. Титанил және ванадил дифосфатты кешен- дерімен болат коррозиясын ингибирлеу</i>	3	48
<i>Қуанышева Г.С., Ниязбекова А.Б., Даuletқалиева С.С. Na₂H₂P₂O₇–H₂O–CrCl₃ жүйесіндегі кешен түзілу процестерін зерттеу</i>	3	53
<i>Мерхатұлы Н., Жөкіжсанова С.К., Жақсыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Әде- кенов С.М. Эстафиатин гваянолид негізінде бағытталған синтездер</i>	2	52
<i>Мерхатұлы Н., Жөкіжсанова С.К., Жақсыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Әде- кенов С.М. α-Сантонин эвдесманолидке аминдердің нуклеофилді қосылу реакциялары. Азотқұрамды туындылардың синтезі</i>	2	56
<i>Нұркина С. Кальций олигофосфатын алу және ñ = 5 қатысында қыздыру арқылы ауыстыру</i>	3	29
<i>Оспанов Х.К., Мажибаев А.К. Натрий 2,3-димеркаптопропансульфонаттың Cu²⁺, Ag⁺, Au³⁺ ком- плекстерінің дифференциалды-термиялық саралтамасы</i>	1	46
<i>Рустембеков К.Т. Кейбір s-d-элементтер теллуриттерінің синтезі және термохимиясы</i>	2	42
<i>Рустембеков К.Т., Дүйсекеева А.Т. Кейбір s-d-элемент селенаттарының синтезі және термохимия- сы</i>	1	39
<i>Рустембеков К.Т., Дүйсекеева А.Т. Кейбір s-d-элементтер теллуриттерінің құрылымы және кван- ты-химиялық есептеулері</i>	2	47
<i>Тосмаганбетова К.С., Досмаганбетова С.С., Ташенов А.К. Семикарбазид гидрохлориді және стеа- рин қышқыл қорытпаларымен күмісті (I) экстракциялау</i>	2	61

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Ағабекова А.Б., Оспанова А.Б., Төлеуов Б.И., Арбузов В.А., Әдекенов С.М. Қазақстан флорасы өсім- діктерінің арасынан эндистеронның жана тиімді көздерін бағытты түрде іздеу</i>	4	64
<i>Аймұханов А.К., Ыбыраев Н.Х., Смағұлов Ж.К. Бенгал розаның және полиамфолітті полимердің гептадецил эфирлерінің наногибридті қабықшаларының алынуы және спектралды-кинетика- лық қасиеттері</i>	2	112
<i>Аялбергенов Қ.А., Фалиева А.Р. Қайта орнына келетін энергия көздері жайлы, яғни жел энергиясы және тиімді желқозғалтқыш ПӘК туралы</i>	2	75
<i>Әлиев Н.У., Алламбергенова З.Б. N-фенилтиокарбаматтар диалкил- және диариламиноацетиленді спирттер және олардың биологиялық белсенділігі</i>	2	67
<i>Болатбаев К.Н., Островной К.А., Әбдірашитова Д.Ш. Пентафтал шайыр негізіндегі лакбояғыш композицияларында азотқұрамды заттардың беткейлік белсенді қасиеттері</i>	2	123
<i>Валитов Да.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С. Натрий гуматының поливинил спирттердің гель түзуіне әсері</i>	2	71

<i>Жакина А.Х.</i> Интерполимерлі сорбенттер	2	129
<i>Жакина А.Х.</i> Кендердің сыйымдылығы модифицирленген беткейінде металл иондарының сорбциясы.....	2	134
<i>Жалмаханбетова Р.И.</i> Гетероатомды сесквитерпенді лактондардың табигатта таралуы және олардың синтезі	1	72
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бұркеев М.Ж., Али С.И., Ван Херк А.М.</i> Туберкулезге қарсы кейбір препаратордың радикалды полимерлену жүйесімен үйлесімділігін зерттеу	4	35
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бұркеев М.Ж., Әли С.И., Ван Херк А.М.</i> Бос полиэтилцианоакрилатты нанокапсулалардың синтезі және сипаттамасы	3	67
<i>Исабаева М.Б., Ғазалиев А.М., Ыбыраев М.К., Бакбардина О.В., Есқалиев А.С.</i> Пиразол негізді дәрілік заттар және оның жаңа туындылары	3	58
<i>Исабаева М.Б., Ғазалиев А.М., Ыбыраев М.К., Ибатаев Ж.А., Есқалиев А.С.</i> Тиомочевина негізінде жаңа пәрменді биологиялық белсенді триазин туындыларының синтезі және қасиеттері	1	52
<i>Казанцев А.В., Ақсартов М.М., Әлімбеков А.З.</i> Карборанилқұрамды кумариндердің және олардың туындыларының синтезі, қасиеттері және кейбір айналымдары туралы	2	87
<i>Казанцев А.В., Антонов А.Ю.</i> Ганч әфирлері және олардың туындыларының айналымдары және синтезі жайлы.....	2	81
<i>Казанцев А.В., Горин Е.Г., Әлімбеков А.З., Корольков И.В.</i> 3-(R-o-карборанил)-1,2-эпоксипропандардың синтезі және кейбір айналымдары	1	57
<i>Казанцев А.В., Казъяхметова Д.Т., Ақсартов М.М., Әлімбеков А.З.</i> Карборандар қатары және олардың туындыларының азобірігу және аминометилдеу реакцияларын зерттеу	4	58
<i>Кенжетаева С.О.</i> Орынбасылған индоллардың жаңа туындыларын синтездеу	4	40
<i>Ли М.Л., Кенжетаева С.О.</i> Ацетиленді 1,2,5-триолдар негізіндегі дивинилкетондардың синтезі.....	2	106
<i>Ли М.Л., Кенжетаева С.О.</i> Сульфазин өндірісі үшін оксиацеталь — синтонды алуудың жаңа әдісі...	4	44
<i>Мерхатұлы Н., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Искандеров А.Н., Омарова А.Т.</i> (-)-α-Сантонинге спирттердің нуклеофильдік қосылу реакциялары.....	4	47
<i>Мұратбекова А.А., Шамболова Г.К., Татеева А.Б.</i> Кристалосольватты жүйелердің құрылымдық морфологиялық ерекшеліктері	3	75
<i>Мұсабекова А.С., Байбек А., Сейтембетов Т.С.</i> Антиоксиданттық белсенділікті анықтаудың сараптамасына сипаттама беру	2	101
<i>Омашева А.В., Құргалина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Аңсалямова А.Р.</i> Поливинил спиртінің дифосфон қышқылымен сополимерінің химиялық модификациясын зерттеу	4	50
<i>Родичев М.А.</i> <i>Artemisia tournefortiana</i> Rchb. химиялық зерттеу	1	67
<i>Сахатова Г.С.</i> Карбон қышқылдардың шығуы мен сапасына катализаторлардың әсері.....	3	62
<i>Сәлкеева Л.Қ., Минаева Е.В., Нұрмаганбетова М.Т., Шибаева А.К., Тайшибекова Е.К.</i> Тиазолил негізіндегі глицидті әфирлердің синтезі және олардың негізіндегі айналымдар	2	91
<i>Смағұлов Ж.К.</i> Оксазинді бояғыштардағы Ленгмюр қабықшаларының синтезі және спектралдық люминесцентті қасиеттері.....	2	117
<i>Сұғралына Л.М., Лещенко М.С., Мендибаев Р.М., Омашева А.В., Охмат О.П.</i> Диэтилфосфонаттың винилді мономерлерімен радикалды сополимерленуін зерттеуде C# бағдарламаны колдану	2	95
<i>Тихонова Е.В., Смағұлов А.М., Жанымханова П.Ж., Тажбаев Е.М., Әдекенов С.М.</i> Криопротектор табигатының арглабин липосомасының өлшеміне әсері	4	54
<i>Шамболова Г.К.</i> Балқыған күйінен және ерітінділерінен қалыптасқан механикалық шарттарда полимерлердің кристалдануы	3	71
<i>Шибаева А.К., Сәлкеева Л.Қ., Тайшибекова Е.К., Нұрмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Сәлкеева А.К.</i> С-гетерилорынбасылған аминотиазолдардың синтезі мен комплекстүзуші қасиеттері ..	4	31
<i>Ыбыраева Ж.Е.</i> Гидрофилді полимерлермен тұрақтандырылған гель-иммобилизденген нанобөлшектерді алуудың жаңа әдістері	1	63
<i>Ысмагұлова Н.М., Мұқышева Г.К., Нұрмаганбетов Ж.С., Сейтембетов Т.С., Тұрмұхамбетов А.Ж., Әдекенов С.М.</i> Глауцин алкалоиды N-оксид туындысының синтезі	4	26

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Абдылдаева Ф.А.</i> Тиомочевина мен кадмий галогенид комплекстерінің термохимиясы.....	4	9
---	---	---

Әмерханова Ш.К., Белгібаева Д.С., Тәжімбетова Н.Ж., Татибаева М.С. Полимер-тұзды композицияның гидродинамикалық сипаттамасы	3	11
Борисенко А.В., Винс Е.С. Газразрядты аумакта көміртек диоксидінің диссоциациялануының класстерлі механизмі туралы	3	16
Важев В.В., Важева Н.В., Шерметова С.Х. Масс-спектрлер бойынша егеуқұйрықтар үшін органикалық қосылыстардың канцерогендік белсенділігін болжау	2	11
Важев В.В., Кухарева А.Ю., Цебрук А.В. ИК-спектрлері бойынша спирттердің қайнау температура-ларының сараптамасы және компьютерлік болжамы	2	5
Едрисов А.Т., Сельдюгаев О.Б. Допирленген полиэтиленнің радиациялы белсендірілген электрот-кізгіштігі	2	25
Жұмаділов Е.К. LaMeFe ₂ O _{5,5} (Me — Ca, Sr, Ba) ферриттердің электроткізгіштігі және термодина-микалық қасиеттерінің температурага тәуелділігі	1	18
Жұмаділов Е.К. Перовскитті фериттердің NdMFe ₂ O _{5,5} (M = Mg, Ca, Sr, Ba) құрылымы, термодина-микалық және электротасымалдау қасиеттері	1	33
Қасенов Р.З., Мұстафин Е.С., Пудов А.М., Қайкенов Да.А., Сатымбаева А.С. Гудронның реологиялық және физика-химиялық қасиеттеріне гидроимпульсті разрядтың әсерін хроматографиялық және спектрметриялық зерттеу	4	4
Лойко О.П., Халирова А.И., Тулеуов Б.И. Кверцетиннің темірмен кешен түзуін зерттеу	1	23
Машенцева А.А. Пиностробин оксими кешенінің темірмен геометриялық конфигурациясы мен ре-акциялық кабілеттілігін кванттық-химиялық әдістерімен зерттеу	1	4
Машенцева А.А., Қазбекова А.Т., Сейтембетов Т.С. Полифенолды қосылыстардың антиоксидант-ты белсенділігін зерттеу үшін электрохимиялық әдістерді қолдану	1	10
Мұстафин Е.С. As ₂ O ₅ – MgO жүйедегі As ₂ O ₅ – Mg(AsO ₃) ₂ , Mg(AsO ₃) ₂ – Mg ₂ As ₂ O ₇ қылышындағы Р–х тепе-тендікті анықтау	2	32
Мұстафин Е.С. Жер-сілтілі металл арсенаттарының энтропиясын және жылу сыйымдылығының есептеулері және эксперименталды анықтамалары	2	28
Пустолайкина И.А. Карапайым айналмалы реакциялар кинетикасын квантты-химиялық зерттеу	3	4
Пустолайкина И.А. OH-қышқылдар қышқылдық көрсеткіштерін болжауга квантты-химиялық жа-кындау	1	28
Шамболова Г.К. Деформацияланудың олигомерлердің қатаю реакциясының жылдамдығына әсе-рі — изотермиялық емес эффектілер	2	17
Шамболова Г.К. Олигомерлердің қатаю кезінде жүретін физикалық процестер	2	21
Шамболова Г.К. Полимер – N-метилморфолин-N-оксид жүйесінің фазалық тепе-тендігі мен морфологиялық ерекшеліктері	3	21

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

Ахметкәрімова Ж.С., Татеева А.Б. «Қаражанбас» кен орнының мұнай шламының қайта өндіреу қо-рытындысының салыстырмалы сараптамасы	1	79
Әмерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Рахимжанов К.З., Рахимжанова Да.Е. Ауыспалы металдар ионы-на қатысты флотореагенттердің реакциялық қабілеттілігінің бағасы	1	84
Байкенов М.И., Байкенова Г.Р., Татеева А.Б., Молдабаев А.К., Нуерзай Р., Құдайберген Г.К., Жиен-баева Да.Р., Тұсінхан А. Табиғи жемістердің қабықшаларының құнды металдардың адсорбция-сында қолдану және карбонизациясын зерттеу	1	89
Байкенов М.И., Жоу Джисан-Лин, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хунг, Гую Джинг, Байкенова Г.Р., Мол-дабаев А.К., Құдайберген Г.К., Жиенбаева Да.Р., Тұсінхан А. Хейшан қемірінің 520 °C темпе-ратурадан жоғарыда сұйылтуы	1	92
Татеева А.Б., Байкенов М.И., Мұратбекова А.А., Гую Джинг, Ма Фэн-Юнь, Жоу Кью-Хунг, Жоу Джисан-Лин, Молдабаев А.К., Құдайберген Г.К., Агабекова А.Б., Жиенбаева Да.Р. Wuaiwan қемірінің гидросұйылту технологиясын зерттеу	1	95
Тұрсынбаева А.К., Дүйсенбекова Л.К. Фосфор өндірісіндегі қалдықтар геотехнологиясының физи-калық-химиялық негіздері	2	140
Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Қарімова А.Б. Тас қемір шайыры үшін құрылымды-химиялық көрсеткіштерінің есептеулері	2	148
Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Мейрамов М.Ф., Халикова З.С., Туkenov Н. «Сары-Арқа Спецкокс» ААҚ шайырларының жартылай кокстелуін зерттеу	2	153

<i>Тұрсынбаева А.К.</i> Металдарды үйімді сілтісіздендірудегі шашыратқыштардың оңтайлы орналасуы <i>Құдайберген Г.К., Садақбаева Ж.К., Ыбыраева Ж.Е., Құдайбергенов С.Е., Есенбаева К.К.</i> Поли- этилентерефталат және алтын негізіндегі нанокомпозиттердің механикалық қасиеттері	2	158
<i>Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Қарімова А.Б., Рахимжанова Н.Ж., Халикова З.С., Кочегина Е.В.</i> Күшәнді технологиялық күкірткышқылды ерітінділерінен корғасын гидроксокарбонатымен алу	2	162
<i>Яқунжан Турсун, Дилнур Талип, Аблеким Абулиз, Аблиз Юміт, Татеева А.Б., Байкенова Г.Ф., Құ- дайберген Г.К., Агабекова А.Б., Есенбаева К.К.</i> Қыс мезгіліндегі Үрімшедегі суда ерігіш PM_{10} и $PM_{2,5}$ иондық компоненттердің химиялық сипаттамасы	3	79
<i>Чао Янминг, Ма Фэн-Юнь, Луи Липмей, Мұратбекова А.А., Татеева А.Б.</i> Excel негізінде жартылай еріген жүйедегі көпсатылы қарсыағынды экстракцияны есептеу жұмыстарын зерттеу	3	86
<i>Кеделбаев Б.Ш., Ташикараев Р.А.</i> Құбырлы реакторда бензолды гидрлеу процесінің макро- кинетикасы	4	68
	4	73

ҒАЛЫМДЫ ЕСКЕ АЛУ

<i>Ғалым-ұстаз Мұқаш Имантаевич Бакеевтің 80 жылдық мерейтойының құрметіне</i>	1	99
--	---	----

ҒЫЛЫМИ МЕКТЕП

<i>Рұстембеков К.Т.</i> ҚарМУ-дегі халькогендер химиясы саласындағы академик Е.А.Бекетовтың шы- ғармашылық ойларының дамуы	3	90
---	---	----

**Указатель статей, опубликованных
в «Вестнике Карагандинского университета» в 2010 году.
Серия «Химия»**

№ с.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Baisalova G.Zh., Ozek G., Baser K.H.C., Erkasov R.Sh.</i> The volatile compounds of some halophytes from Kazakhstan.....	4	17
<i>Байсалова Г.Ж., Еркасов Р.Ш., Басер К.Х.С., Эркасов Р.Ш.</i> Жирнокислотный и минеральный состав <i>Haloxylon ammodendron Bge.</i>	4	13
<i>Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т.</i> Синтез и рентгенография теллуритов некоторых s-d-элементов ..	2	37
<i>Кабылбекова У.М.</i> Принцип моделирования физико-химических свойств процесса твердения бетонных изделий.....	4	20
<i>Кездикбаева А.Т., Касенов Б.К., Матаев М.М.</i> Синтез и исследование свойств двойного висмутита $GdMgBiO_4$	3	24
<i>Кокибасова Г.Т., Макенбаева М.К.</i> Использование технологии модульного образования в химии....	3	34
<i>Кокибасова Г.Т., Оразбекова М.С.</i> Использование технологии метода «Развитие критики мышления при помощи чтения и написания» в химии.....	3	41
<i>Куанышева А.С., Ниязбекова А.Б., Даuletкалиева С.С.</i> Ингибирование коррозии стали дифосфатными комплексами титанила и ванадила	3	48
<i>Куанышева Г.С., Ниязбекова А.Б., Даuletкалиева С.С.</i> Изучение процессов комплексообразования в системе $Na_2H_2P_2O_7-H_2O-CrCl_3$	3	53
<i>Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Жаксыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Адекенов С.М.</i> Направленные синтезы на основе гваянолида эстафиатина.....	2	52
<i>Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Жаксыбай Г.М., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Адекенов С.М.</i> Реакции нуклеофильных присоединений аминов к эвдесманолиду α-сантонину. Синтез азотсодержащих производных	2	56
<i>Нуркина С.</i> Получение и превращения при нагревании аморфного олигофосфата кальция с $\tilde{n} = 5$	3	29
<i>Оспанов Х.К., Мажибаев А.К.</i> Дифференциально-термический анализ комплексов Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} с 2,3-димеркаптопрансульфонатом натрия	1	46
<i>Рустембеков К.Т.</i> Синтез и термохимия теллуритов некоторых s-d-элементов	2	42
<i>Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т.</i> Квантово-химические расчеты и строение теллуритов некоторых s-d-элементов.....	2	47
<i>Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т.</i> Синтез и термохимия селенатов некоторых s-d-элементов	1	39
<i>Тосмаганбетова К.С., Досмаганбетова С.С., Ташенов А.К.</i> Экстракция серебра (I) расплавом смеси гидрохлорида семикарбазида и стеариновой кислоты	2	61

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Агабекова А.Б., Оспанова А.Б., Тулеуов Б.И., Арбузов В.А., Адекенов С.М.</i> Направленный поиск новых перспективных источников эндистерона среди растений флоры Казахстана	4	64
<i>Аймуханов А.К., Ибраев Н.Х., Смагулов Ж.К.</i> Получение и спектрально-кинетические свойства наногибридных пленок гептадецилового эфира бенгальской розы и полiamфолитного полимера	2	112
<i>Алиев Н.У., Алламбергенова З.Б.</i> N-фенилтиокарбаматы диалкил- и диариламиноацетиленных спиртов и их микробиологическая активность	2	67
<i>Аялбергенов К.А., Галиева А.Р.</i> О возобновляемых источниках энергии, в частности о ветроэнергетике, и КПД идеального ветродвигателя	2	75
<i>Болатбаев К.Н., Островной К.А., Абдраширова Д.Ш.</i> Поверхностно-активные свойства азотсодержащих веществ в лакокрасочных композициях на основе пентафталевой смолы	2	123
<i>Валитов Д.А., Жолболсынова А.С., Саликова Н.С.</i> Влияние гумата натрия на гелеобразование поливинилового спирта	2	71
<i>Жакина А.Х.</i> Интерполимерные сорбенты	2	129
<i>Жакина А.Х.</i> Сорбция ионов металлов на модифицированных поверхностях вмещающих пород	2	134

Жалмаханбетова Р.И. Распространение в природе гетероатомных сесквитерпеновых лактонов и их синтез.....	1	72
Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Али С.И., Ван Херк А.М. Синтез и характеристика пустых полиэтилцианоакрилатных нанокапсул	3	67
Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Али С.И., Ван Херк А.М. Изучение совместимости некоторых противотуберкулезных препаратов с системой радикальной полимеризации	4	35
Ибраева Ж.Е. Новые методы получения гель-иммобилизованных наночастиц, стабилизированных гидрофильными полимерами.....	1	63
Исабаева М.Б., Газалиев А.М., Ибраев М.К., Бакбардина О.В., Ескалиев А.С. Лекарственные средства на основе пиразола и его новые производные	3	58
Исабаева М.Б., Газалиев А.М., Ибраев М.К., Ибатаев Ж.А., Ескалиев А.С. Синтез и свойства новых потенциально биологически активных производных триазина на основе тиомочевины	1	52
Исмагулова Н.М., Мукашева Г.К., Нурмаганбетов Ж.С., Сейтембетов Т.С., Турмухамбетов А.Ж., Адекенов С.М. Синтез N-оксид-производных алкалоида глауцина	4	26
Казанцев А.В., Аксартов М.М., Алимбеков А.З. О синтезе, свойствах и некоторых превращениях карборанилсодержащих кумаринов и их производных	2	87
Казанцев А.В., Антонов А.Ю. О синтезе и некоторых превращениях эфиров Ганча и их производных	2	81
Казанцев А.В., Горин Е.Г., Алимбеков А.З., Корольков И.В. Синтез и некоторые превращения 3-(R-о-карборанил)-1,2-эпоксипропанов.....	1	57
Казанцев А.В., Казъяхметова Д.Т., Аксартов М.М., Алимбеков А.З. Исследование реакций азосочетания и аминометилирования в ряду карборанов и их производных	4	58
Кенжетаева С.О. Синтез новых производных замещенных индолов	4	40
Ли М.Л., Кенжетаева С.О. Новый способ получения оксиацетала — синтона для производства сульфазина.....	4	44
Ли М.Л., Кенжетаева С.О. Синтез дивинилкетонов на основе ацетиленовых 1,2,5-триолов	2	106
Мерхатулы Н., Балмагамбетова Л.Т., Смоленков Ю.Ю., Исакандеров А.Н., Омарова А.Т. Реакции нуклеофильного присоединения спиртов к (–)-α-сантонину	4	47
Муратбекова А.А., Шамболова Г.К., Татеева А.Б. Структурно-морфологические особенности систем, содержащих кристаллосольваты	3	75
Мусабекова А.С., Байбек А., Сейтембетов Т.С. Характеристика анализов антиоксидантной активности	2	101
Омашева А.В., Сугралина Л.М., Салькеева Л.К., Аңсалямова А.Р. Исследование химической модификации сополимеров поливинилового спирта и дифосфоновой кислоты	4	50
Родичев М.А. Химическое изучение <i>Artemisia tournefortiana</i> Rchb.	1	67
Салькеева Л.К., Минаева Е.В., Нурмаганбетова М.Т., Шибаева А.К., Тайшибекова Е.К. Синтез глицидных эфиров на основе тиазолилфосфонатов и их химические превращения	2	91
Сахатова Г.С. Влияние различных катализаторов на выход и качество карбоновых кислот	3	62
Смагулов Ж.К. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства ленгмюровских пленок оксазиновых красителей.....	2	117
Сугралина Л.М., Лещенко М.С., Мендыбаев Р.М., Омашева А.В., Охмат О.П. Применение C# программы для изучения радикальной сополимеризации диэтилстирилфосфоната с виниловыми мономерами.....	2	95
Тихонова Е.В., Смагулов А.М., Жанымханова П.Ж., Тажбаев Е.М., Адекенов С.М. Влияние природы криопротекторов на размер липосом с арглабином.....	4	54
Шамболова Г.К. Кристаллизация полимера из расплавленного состояния и из его растворов в условиях наложенного механического поля	3	71
Шибаева А.К., Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Салькеева А.К. Синтез и исследование комплексообразующих свойств С-гетерилзамещенных амино-тиазолов	4	31

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Shambilova G.K. Physical processes accompanied oligomer curing.....	2	21
Абдылдаева Ф.А. Термохимия комплексов галогенидов кадмия с тиомочевиной	4	9

Указатель статей

<i>Амерханова Ш.К., Бельгибаева Д.С., Тажимбетова Н.Ж., Татибаева М.С.</i> Гидродинамические характеристики полимерно-солевых композиций.....	3	11
<i>Борисенко А.В., Винс Е.С.</i> О кластерном механизме диссоциации диоксида углерода в газорязьдной зоне	3	16
<i>Важсов В.В., Важсева Н.В., Шерметова С.Х.</i> Прогнозирование канцерогенной активности органических соединений для крыс по масс-спектрам.....	2	11
<i>Важсов В.В., Кухарева А.Ю., Цебрук А.В.</i> Компьютерное прогнозирование и экспертиза значений температуры кипения спиртов по ИК-спектрам	2	5
<i>Едрисов А.Т., Сельдюгаев О.Б.</i> Радиационно-стимулированная электропроводность допированного полиэтилена.....	2	25
<i>Жумадилов Е.К.</i> Структура, термодинамические и электротранспортные свойства перовскитных ферритов $\text{NdMFe}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)	1	33
<i>Жумадилов Е.К.</i> Температурная зависимость электропроводности и термодинамические свойства ферритов $\text{LaMeFe}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$)	1	18
<i>Касенов Р.З., Мустафин Е.С., Пудов А.М., Кайкенов Д.А., Сатымбаева А.С.</i> Хроматографическое и спектрометрическое исследование влияния гидроимпульсного разряда на реологические и физико-химические свойства гудрона	4	4
<i>Лойко О.П., Халирова А.И., Тулеуов Б.И.</i> Изучение комплексообразования кверцетина с железом ...	1	23
<i>Машенцева А.А.</i> Квантово-химическое исследование геометрической структуры и реакционной способности комплекса оксима пиностробина с железом	1	4
<i>Машенцева А.А., Казбекова А.Т., Сейтембетов Т.С.</i> Применение электрохимических методов для определения антиоксидантной активности полифенольных соединений	1	10
<i>Мустафин Е.С.</i> Исследование P - x равновесий разрезов $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{Mg}(\text{AsO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{AsO}_3)_2 - \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ в системе $\text{As}_2\text{O}_5 - \text{MgO}$	2	32
<i>Мустафин Е.С.</i> Экспериментальные и расчетные определения теплоемкости и энтропии арсенатов щелочноземельных металлов	2	28
<i>Пустолайкина И.А.</i> Квантово-химический подход к предсказанию показателя кислотности ОН-кислот.....	1	28
<i>Пустолайкина И.А.</i> Квантово-химическое изучение кинетики простейшей реакции обмена	3	4
<i>Шамболова Г.К.</i> Влияние деформирования на скорость отверждения олигомеров — неизотермические эффекты	2	17
<i>Шамболова Г.К.</i> Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер – N-метилморфолин-N-оксид	3	21

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<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	1	92
<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).....	1	89
<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.....	1	95
<i>Yakunjan Tursun, Dilnur Talip, Ablikim Abuliz, Abliz Yimit, Tateeva A.B., Baikenova G.G., Kudaibergen G.K., Agabekova A.B., Esenbaeva K.K.</i> Chemical characterization of water-soluble ionic component of atmospheric PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ in winter in Urumqi	3	86
<i>Zhao Yanling, Ma Feng-yun, Liu Jingmei, Muratbekova A.A., Tateeva A.B.</i> Study of calculation of operating extracting problems with multi-stage countercurrent in part-dissolved system based on Excel	4	68
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Рахимжанов К.З., Рахимжанова Д.Е.</i> Оценка реакционной способности флотореагентов по отношению к ионам переходных металлов	1	84
<i>Ахметкаримова Ж.С., Татеева А.Б.</i> Сравнительный анализ результатов переработки нефтяного шлама месторождения «Каражанбас»	1	79
<i>Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Мейрамов М.Г., Халикова З.С., Туkenov Н.</i> Изучение смолы полуоксования ОАО «Сары-Арка Спецкокс»	2	153

<i>Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Халикова З.С., Кочегина Е.В., Каримова А.Б.</i> Расчёт структурно-химических показателей для каменноугольной смолы.....	2	148
<i>Кедельбаев Б.Ш., Ташкараев Р.А.</i> Макрокинетика процесса гидрирования бензола в трубчатых ре-акторах.....	4	73
<i>Кудайберген Г.К., Садакбаева Ж.К., Ибраева Ж.Е., Кудайбергенов С.Е., Есенбаева К.К.</i> Механические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталата и золота	2	162
<i>Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Каримова А.Б., Рахимжанова Н.Ж., Халикова З.С., Кочеги-на Е.В.</i> Извлечение мышьяка из технологических сернокислых растворов гидроксокарбонатом свинца	3	79
<i>Турсунбаева А.К.</i> Оптимальное размещение разбрзгивателей при кучном выщелачивании металлов	2	158
<i>Турсунбаева А.К., Дүйсенбекова Л.К.</i> Физико-химические основы геотехнологии отходов фосфорной промышленности	2	140

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

В честь 80-летнего юбилея ученого-наставника Мукаша Имантаевича Бакеева	1	99
---	---	----

НАУЧНАЯ ШКОЛА

<i>Рустембеков К.Т.</i> Развитие творческих идей академика Е.А.Букетова в области химии халькогенов в КарГУ	3	90
---	---	----