

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ
ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 4(68)/2012
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 РГП **Қарагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

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

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, 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.Мальшев, 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@ksu.kz. Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

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

Басуға 26.12.2012 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 9,12 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 854.

Подписано в печать 26.12.2012 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 9,12 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 854.

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

© Карагандинский государственный университет, 2012

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Сәлкеева Л.Қ., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Шибаева А.К., Шайхутдинов В.М., Тұқпанова Ж.Б., Сәлкеева А.Қ.</i> 2-Амино-4-фенилтиазолдың және 2-аминобензотиазолдың синтезі мен химиялық айналымдарын зерттеу.....	4
<i>Кенжетәева С.О., Әбдіғалимова С.Ш., Дүйсембаева С.Е., Омашева А.В., Сұғралина Л.М.</i> Кейбір аминдердің экстракциялау қабілетін салыстыру.....	9
<i>Омашева А.В., Сұғралина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Кенжетәева С.О., Смайлова Г.Б., Сыздықова М.Б., Разақова С.А.</i> Химия пәнін оқытуда мәселелік және адаптивтік технологияларды қолданудың тиімділігі.....	13
<i>Мұстафин Р.Н., Шилова И.В., Суслов Н.И., Бакибаев А.А.</i> Салбыраған альфредияның антигипоксиялық қасиеттерін зерттеу.....	19
<i>Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Тажбаев Е.М., Кулаков И.В., Животова Т.С., Қажмұратова А.Т., Сатпаева Ж.Б.</i> Анабазин алкалоидының кейбір туындыларының синтезі мен антибактериалды қасиеттері.....	24
<i>Сұғралина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Шайхутдинов В.М., Омашева А.В., Кенжетәева С.О.</i> Жаңа фосфорқұрамды полимерлердің оттан қорғау қасиеттерін зерттеу.....	29
<i>Фомин В.Н., Смоленков Ю.Ю., Василец Е.П., Рожковой И.Е.</i> Кейбір 2-трет-бутоксиди-1,3,2-дитиофосфинандардың бензальдегидпен әрекеттесуі.....	34
<i>Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Қажмұратова А.Т., Жұмағалиева Т.С., Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Сатпаева Ж.Б.</i> Алкалоид анабазин мен полифункционалды полимерлер негізінде дәрілік жабындарды жасау.....	38
<i>Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Жұмағалиева Т.С., Қажмұратова А.Т., Ковалева А.К., Фазылов С.Д., Құдайберген Г.К.</i> Диэтиленгликольдің дивинилді эфир мен акрил қышқылының негізіндегі сополимерлердің қасиеттерін синтездеу және зерттеу.....	43

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Дүйсекеева А.Т., Рүстембеков К.Т., Жұмадилов Е.К., Аманжан Ә., Мамраева К.М.</i> Калийцерий теллуриінің электрофизикалық қасиеттері.....	48
---	----

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Сәлкеева Л.К., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Шибаева А.К., Шайхутдинов В.М., Тукпанова Ж.Б., Сәлкеева А.К.</i> Синтез и исследование химических превращений 2-амино-4-фенилтиазола и 2-аминобензотиазола.....	4
<i>Кенжетәева С.О., Абдығалимова С.Ш., Дюсембаева С.Е., Омашева А.В., Сұғралина Л.М.</i> Сравнение экстракционной способности некоторых аминов.....	9
<i>Омашева А.В., Сұғралина Л.М., Сәлкеева Л.К., Кенжетәева С.О., Смайлова Г.Б., Сыздықова М.Б., Разақова С.А.</i> Использование проблемной и адаптивной технологии при обучении химии.....	13
<i>Мұстафин Р.Н., Шилова И.В., Суслов Н.И., Бакибаев А.А.</i> Исследование антигипоксических свойств альфредии поникшей.....	19
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Тажбаев Е.М., Кулаков И.В., Животова Т.С., Қажмұратова А.Т., Сатпаева Ж.Б.</i> Синтез и антибактериальные свойства некоторых производных алкалоида анабазина.....	24
<i>Сұғралина Л.М., Сәлкеева Л.К., Шайхутдинов В.М., Омашева А.В., Кенжетәева С.О.</i> Исследование огнезащитных свойств нового фосфорсодержащего полимера.....	29
<i>Fomin V.N., Smolenkov Yu.Yu., Vassilets E.P., Rozhkovoy I.E.</i> Reactions of some 2-tert-butoxy-1,3,2-dithiophosphinanes with benzaldehyde.....	34
<i>Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Қажмұратова А.Т., Жұмағалиева Т.С., Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Сатпаева Ж.Б.</i> Разработка лекарственных пленок на основе алкалоида анабазина и полифункциональных полимеров.....	38
<i>Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Жұмағалиева Т.С., Қажмұратова А.Т., Ковалева А.К., Фазылов С.Д., Құдайберген Г.К.</i> Синтез и исследование свойств сополимеров на основе дивинилового эфира диэтиленгликоля с акриловой кислотой.....	43

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Дюсекеева А.Т., Рүстембеков К.Т., Жұмадилов Е.К., Аманжан Ә., Мамраева К.М.</i> Электрофизические свойства теллуриата калия.....	48
---	----

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Кәрімова Ә.Б., Кочегина Е.В., Мұхтар А.А., Байкенов М.И., Әбсәт З.Б., Халикова З.С., Рахимжанова Н.Ж.</i> Лисаковск кен орнының қоңыртемірлі концентратын байытуға түрлі факторлардың әсері	54
<i>Ма Фэн Юн, Ахметкәрімова Ж.С., Байкенов М.И., Татеева А.Б., Мейрамов М.Ф., Тулбаева Б.</i> β -FeOОН — нанокатализаторының тас көмір шайырының гидрогенизация процесіне әсері	59

ҒАЛЫМДЫ ЕСКЕ АЛУ

<i>Амерханова Ш.К., Байкенов М.И.</i> Дарынды ғалымның және ақ жарқын адамның естелігіне арналады... ..	64
---	----

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	66
----------------------------------	----

2012 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында» жарияланған мақалалардың көрсеткіші. «Химия» сериясы	68
--	----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Каримова Ә.Б., Кочегина Е.В., Мухтар А.А., Байкенов М.И., Абсат З.Б., Халикова З.С., Рахимжанова Н.Ж.</i> Влияние различных факторов на обогащение лисаковского бурожелезнякового концентрата	54
<i>Ма Фэн Юн, Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Татеева А.Б., Мейрамов М.Г., Тулбаева Б.</i> Влияние нанокатализатора — β -FeOОН на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы	59

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

<i>Амерханова Ш.К., Байкенов М.И.</i> Светлой памяти талантливого ученого и удивительно-го человека посвящается	64
--	----

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	66
---------------------------	----

Указатель статей, опубликованных в «Вестнике Карагандинского университета» в 2012 году. Серия «Химия»	68
---	----

УДК 543:541.1.

Л.К.Салькеева, Е.В.Минаева, А.А.Жортарова, А.К.Шибаета,
В.М.Шайхутдинов, Ж.Б.Тукпанова, А.К.Салькеева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
E-mail: lsalkeeva@mail.ru

Синтез и исследование химических превращений 2-амино-4-фенилтиазола и 2-аминобензотиазола

Изучена возможность химической модификации 2-амино-4-фенилтиазола и 2-аминобензотиазола, в результате которой были получены новые фосфорорганические производные, представляющие практический интерес в качестве потенциальных биологически активных соединений, а также эффективных комплексообразователей. Установлены оптимальные условия проведения синтеза и доказана структура синтезированных веществ спектроскопическими методами. Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими константами.

Ключевые слова: тиазолы, 2-амино-4-фенилтиазол, 2-аминобензотиазол, фосфорилирование, хлорфосфаты, тиомочевина, химическая модификация, биологическая активность, фосфорорганические соединения (ФОС), N-фенилтиомочевины.

Тиазольный цикл входит в состав витамина В₁, пенициллина, фермента карбоксилазы и других природных соединений. Производные тиазола используются при синтезе лекарственных препаратов, например сульфатиазола. Бензотиазолы применяются в производстве цианиновых красителей, обладающих фотосенсибилизирующими свойствами.

Тиазольный цикл по своим реакционным свойствам во многом схож с пиридином. Среди аминокпроизводных тиазола наиболее известны 2- и 5-аминотиазолы. Аминотиазолы могут существовать в двух таутомерных модификациях, но с явным преобладанием аминокформы, что создает благоприятные условия для их экспериментального исследования [1–4].

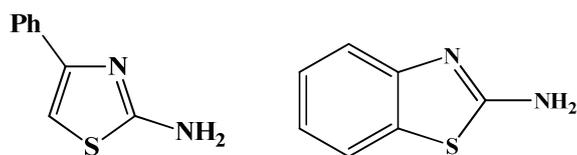
Большинство реакций 2-аминобензотиазолов протекает или по циклическому азоту, или по аминокгруппе. Это связано с возможностью их существования в двух таутомерных формах. Вместе с тем 2-аминобензотиазолы могут вести себя как амбидентные нуклеофилы, что позволяет им вступать в многочисленные реакции гетероаннелирования. Кроме того, наличие аминокгруппы активизирует бензольное ядро бензотиазола и способствует реакциям электрофильного замещения.

Следует отметить, что тиазольный фрагмент обуславливает наличие у соединений антигрибковых, антикоагулянтных, антитромбических, фибринолитических, противоастматических, противоязвенных свойств, соединения также могут использоваться для лечения амиотрофического латерального склероза и в качестве мукомебранных протекторов [5–7].

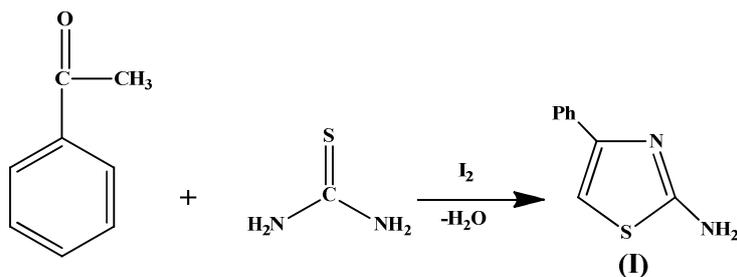
Фосфорорганический структурный фрагмент в некоторых случаях усиливает проявление гипотетическими соединениями того или иного вида биологической активности, а его наличие обуславливает проявление соединениями противовирусных, противовоспалительных, антиаллергических и ряда других свойств.

Цель работы заключается в разработке путей целенаправленного синтеза новых потенциально биологически активных фосфорилированных производных 2-амино-4-фенилтиазола и 2-аминобензотиазола, в изучении их строения и реакционной способности.

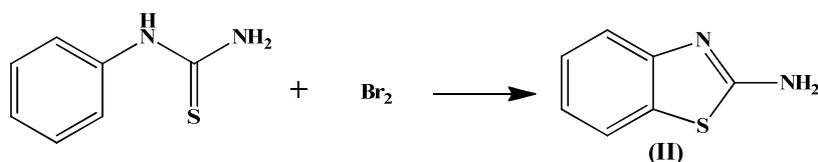
В качестве объектов исследования нами были выбраны 2-амино-4-фенилтиазол и 2-аминобензотиазол.



2-Амино-4-фенилтиазол получали взаимодействием ацетофенона с тиомочевинной в присутствии кристаллического йода. Структура полученного вещества (I) доказана данными ИК-спектра (ν , см⁻¹): 1635 (C=N), 3375, 3290 (NH₂).



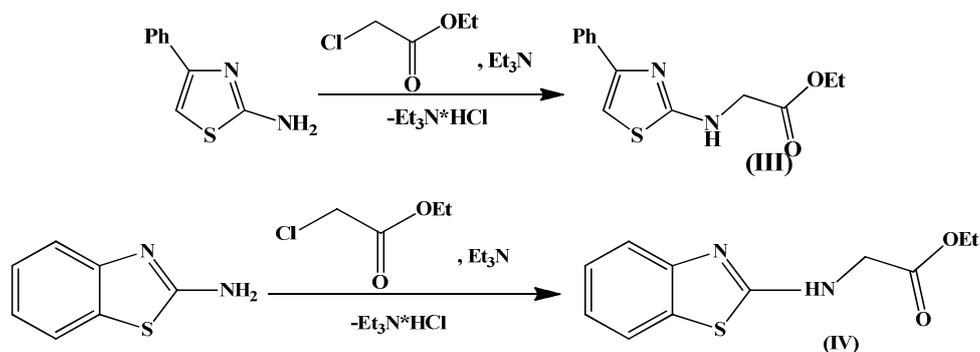
2-Аминобензотиазол синтезировали с хорошим выходом при обработке N-фенилтиомочевинны бромом в инертном растворителе (хлороформе) по методу Хугерсхофа. Структура вещества (II) доказана данными ИК-спектра (ν , см⁻¹): 3395 (NH₂), 1644 (C=C), 1445 (C≡N).



Синтезированные 2-амино-4-фенилтиазол и 2-аминобензотиазол служат прекурсорами для получения 2-амино-5-бром-4-фенилтиазола и 2-амино-6-бромбензотиазола соответственно. 2-Амино-5-бром-4-фенилтиазол образуется при взаимодействии 2-амино-4-фенилтиазола и брома в хлороформе.

Молекула 2-амино-4-фенилтиазола активирована электронодонорным заместителем в положении 2, что облегчает реакции электрофильного замещения в тиазольное кольцо. Однако, несомненно, остается интересной с позиции возможностей химической модификации свободная аминогруппа, обладающая высокой нуклеофильностью и достаточной основностью.

С целью дальнейшего изучения возможных путей модификации 2-амино-4-фенилтиазола и 2-аминобензотиазола по аминогруппе провели реакции взаимодействия с этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты в присутствии триэтиламина. Показаны высокая реакционная способность исследуемых соединений и мягкие условия проведения процессов.



Структура полученных веществ (III), (IV) доказана спектральными данными.

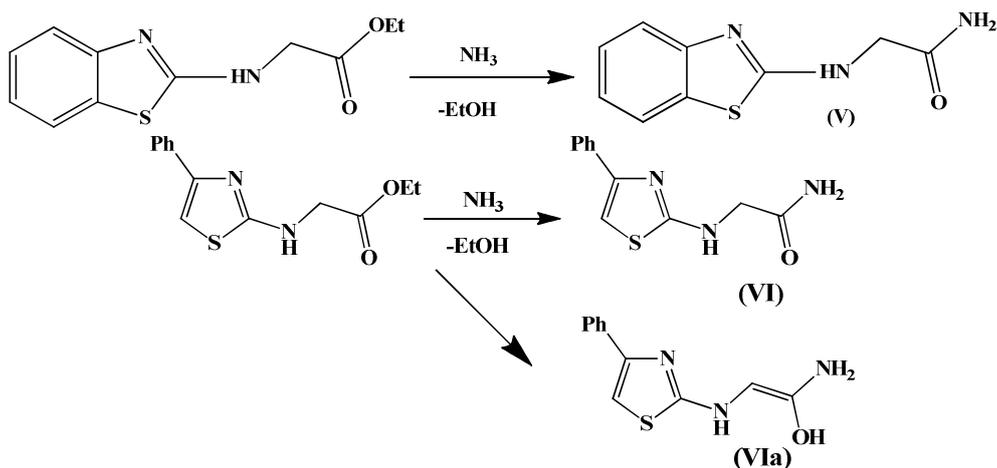
(III) Спектр ЯМР ^1H (DMSO, s, m.g.): 1,196 * T ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, 3H, J_{HH} 7,5 Гц), 4,225 м. ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, 2H, J_{HH} 7,5 Гц.), 4,357 м. ($-\text{CH}_2\text{-NH-CO-}$, 2H), 3,062 ум.с. (NH, 1H), 6,540 с (H^5 тиазол, 1H), 7,510–7,620 м. (C_6H_5 , 2H J_{HH} 7,5 Гц), 7,391–7,460 м. (C_6H_5 , 3H, J_{HH} 7,5 Гц).

(IV) Спектр ЯМР ^1H (DMSO, s, m.g.): 1,223 * T ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 3H J_{HH} 7,0 Гц), 4,223 м. ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 2H, J_{HH} 7,0 Гц), 3,062 ум.с. (NH, 1H), 4,355 м. ($-\text{CH}_2\text{-NH-CO-}$, 1H), 8,00 с. (H^4 бензотиазол, 1H, 7,6 Гц) 7,50 с. (H^7 бензотиазол, 1H, 7,6 Гц) 7,41 с. (H^5 и H^6 бензотиазол 2H, J_{HH} 10,9 Гц).

Ход реакций сопровождается выделением гидрохлорида триэтиламина. Реакцию проводили в среде толуола и этилацетата в соотношении 10:1 при кипячении. Контроль реакции вели методом тонкослойной хроматографии. Полученные соединения — этиловый эфир N-(2-амино-4-фенилтазол-лил)аминоуксусной кислоты (III), этиловый эфир N-(2-аминобензотиазолил)аминоуксусной кислоты (IV) представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в воде и в органических растворителях.

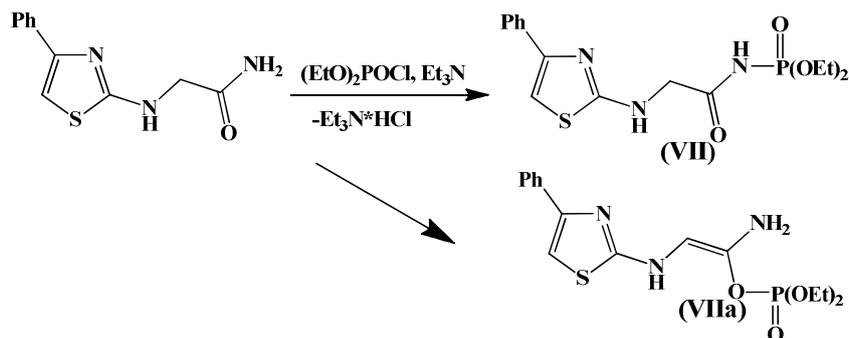
В ИК-спектрах соединений (III), (IV) присутствуют полосы поглощения в области 3363 см^{-1} (N-H) и 1744 см^{-1} (C=O).

Синтезированные соединения (III, IV) были использованы в дальнейших химических превращениях: в частности, в реакции электрофильного замещения, а именно в реакции амидирования водным раствором аммиака при охлаждении. В результате с высоким выходом были получены соответствующие амиды. Структура полученного вещества (V) доказана данными ИК-спектра, в котором присутствуют полосы поглощения в области 3412 см^{-1} , отвечающие колебаниям NH_2 -группы, колебания C-H-группы резонируют в области 2765 см^{-1} , колебания C=N-группы проявляются в области 1413 см^{-1} . Структура полученного вещества (VI) также доказана данными ИК-спектра присутствием полос поглощения в областях 3376 см^{-1} (NH_2), 2958 см^{-1} (C-H), 1429 см^{-1} (C=N).



Реакцию проводили в этиловом спирте. Контроль реакции вели методом тонкослойной хроматографии. Полученные соединения представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в воде и в органических растворителях.

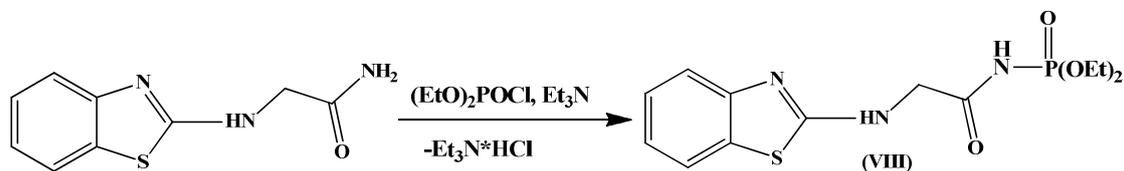
В продолжение исследования реакционной способности (VI), а также с целью получения веществ, обладающих комплексом полезных свойств, как комплексообразующей способностью, так и биологической активностью, нами была проведена реакция фосфорилирования соединения (VI).



Структуру полученного вещества (VII) доказывают полосы в ИК-спектре в областях 3381 см^{-1} (N-H) и 1264 см^{-1} (P=O).

Аналогично была проведена реакция фосфорилирования синтезированного амида на основе бензотиазола (V).

Полученное вещество (VIII) представляет собой белые кристаллы, его структура доказана данными ИК-спектра.



(VIII): ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3181 см^{-1} (N-H), 1264 см^{-1} (P=O).

Выводы

В результате проведенных исследований нами получены новые данные о взаимосвязи структуры и реакционной способности новых фосфорилированных производных 2-амино-4-фенилтиазола и 2-аминобензотиазола, которые могут внести определенную ясность в решение ряда теоретических вопросов химии ФОС, а также могут широко применяться при проведении поисковых работ по конструированию новых соединений с практически полезными свойствами.

Экспериментальная часть

2-Амино-4-фенилтиазол (I). К смеси 24 г (0,2 моль) ацетофенона и 30,4 г (0,4 моль) тиомочевины добавляют 50,8 г йода. Смесь нагревают на водяной бане в закрытом сосуде в течение суток, разбавляют водой и продолжают нагревать до полного растворения. Небольшое количество серы отфильтровывают. Фильтрат охлаждают и подщелачивают водным аммиаком. Кристаллическое соединение отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Т. пл. $148\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 30,2 г (87 %).

2-Аминобензотиазол (II). К 7,5 г (0,49 моль) фенилтиомочевины в 75 мл хлороформа добавляют раствор 13 г (0,2 моль) брома в том же растворителе. Смесь заметно разогревается, выделяется бромоводород. Кристаллы фенилтиомочевины переходят в раствор, из которого через некоторое время начинает выпадать ярко-жёлтый осадок продукта бромирования. После охлаждения его отфильтровывают и обрабатывают 40 мл 20 % раствора гипосульфита натрия до исчезновения окраски. Полученную бромистоводородную соль растворяют в воде и осаждают аммиаком. Полученные бесцветные кристаллы отфильтровывают и сушат. Очищают перекристаллизацией из воды. Т. пл. $128\text{--}129\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 4 г (53 %).

Синтез этилового эфира N-(2-амино-4-фенилтиазолил)аминоуксусной кислоты (III). К раствору 4,92 г 2-амино-4-фенилтиазола в смеси толуол-спирт в соотношении 10:1 прибавляют 3,89 мл (0,028 моль) $(\text{Et})_3\text{N}$, затем к реакционной смеси прибавляют 2,94 мл (0,028 моль) этилового эфира монохлоруксусной кислоты. Смесь кипятят в течение 8 ч. Выпавший осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывают. Растворитель упаривают в вакууме. К остатку прибавляют ацетон, кристаллический желтый осадок отфильтровывают. Т. пл. $220\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 2,55 г (65 %).

Синтез амида N-(2-амино-4-фенилтиазолил)аминоуксусной кислоты (V). 4,58 г (0,02 моль) этилового эфира N-(2-амино-4-фенилтиазолил)аминоуксусной кислоты растворяют в спирте и охлаждают до $5\text{ }^\circ\text{C}$. К охлажденному раствору прибавляют 100 мл 25 % раствора аммиака. Выпавший осадок белого цвета отфильтровывают. Т. пл. $232\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 3,5 г (86 %).

Синтез диэтил-N-[1-оксо-2-амино-4-фенилтиазолил]амидофосфата (VIII). К 3,7 г (0,023 моль) амида N-(2-амино-4-фенилтиазолил)аминоуксусной кислоты в 100 мл смеси абсолютного бензола и этилацетата в соотношении 10:1 прибавляют при перемешивании 3 мл (0,023 моль) триэтиламина. Затем при комнатной температуре прикапывают 2,81 мл (0,023 моль) хлорфосфата, затем смесь нагревают при температуре не выше $60\text{ }^\circ\text{C}$. Выпавший осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровывают. Получено белое кристаллическое вещество. Т. пл. $258\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$. Выход 1,48 г (40 %).

Список литературы

- 1 Лесник Р.Б., Громовик Б.П., Атаманюк Д.В., Субтельна Л.Ю., Сороневич П.А. Современные подходы к моделированию лекарственных препаратов // Фармацевтический журнал. — 2002. — № 2. — С. 33–39.
- 2 Racane L., Stojkovic R., Tralic-Kulenovic V., Karminski-Zamola G. Synthesis and Antitumor Evaluation of Novel Derivatives of 6-Amino-2-phenylbenzothiazoles // *Molecules*. — 2006. — Vol. 11. — P. 325–333.
- 3 Драч Б.С., Лобанов О.П. Новый синтез фосфорилированных тиазолов // ЖОХ. — 1978. — Т. 48, № 9. — С. 1994–1997.
- 4 Разводовская Р.В., Грапов А.Ф., Орлов С.И., Хасаньянова Э.Ш., Мельников Н.Н. Фосфорилированные аминотиазолы, аминотиазолины и аминоимдазолины // ЖОХ. — 1979. — Т. 50, № 2. — С. 329–336.
- 5 Ремизов А.С., Корелева Т.И., Промоненков В.К., Грапов А.Ф. Синтез новых фосфоналкилированных гетероциклов // ЖОХ. — 1981. — Т. 51, № 2. — С. 341.
- 6 Прокофьева А.Ф., Аleshnikova Т.В., Негребецкий В.В., Грапов А.Ф. Фосфоналкилированные 2-аминотиазолы // ЖОХ. — 1984. — Т. 54, № 3. — С. 525–530.
- 7 Turan-Zitouni G., Demirayak A., Ozdemir A., Kaplancikli Z.A., Yildiz M.T. Synthesis of Some 2-(Benzazole-2-yl)thioacetyl-aminothiazole Derivatives and Their Antimicrobial Activity and Toxicity // *Eur. J. Med. Chem.* — 2004. — Vol. 39. — P. 267–272.

Л.К.Салькеева, Е.В.Минаева, А.А.Жортарова, А.К.Шибаяева,
В.М.Шайхутдинов, Ж.Б.Тукпанова, А.К.Салькеева

2-Амино-4-фенилтиазолдың және 2-аминобензотиазолдың синтезі мен химиялық айналымдарын зерттеу

2-амино-4-фенилтиазол және 2-аминобензотиазолдың химиялық модификациясының мүмкіндігі зерттелді, соның нәтижесінде биологиялық белсенді қосылыстар, сонымен қатар комплекс түзушілер ретінде тәжірибелік қызығушылыққа ие жаңа фосфорорганикалық туындылар алынды. Синтез жүргізудің қолайлы шарттары және спектр туралы мәліметтер мен физика-химиялық тұрақтылар арқылы синтезделген заттардың құрылымы орнатылды.

L.K.Salkeyeva, E.V.Minayeva, A.A.Zhortarova, A.K.Shibayeva,
V.M.Shaikhutdinov, Zh.B.Tukpanova, A.K.Salkeyeva

Synthesis and investigation of chemical reactions of 2-amino-4-phenylthiazole and 2-aminobenzothiazole

The possibility of chemical modification of 2-amino-4-phenylthiazole and 2-aminobenzothiazole was studied. Organophosphorus derivatives obtained are of practical interest as potential biologically active compounds, as well as effective complexing agents. The optimum conditions for the synthesis were established. Structure of the synthesized compounds was proved by spectroscopic methods. The compounds obtained were characterized by physical and chemical constants.

References

- 1 Lesnik R.B., Gromovik B.P., Atamanyuk D.V., Subtelna L.Yu., Soronovich P.A. *Pharmaceutical journal*, 2002, 2, pp. 33–39.
- 2 Racane L., Stojkovic R., Tralic-Kulenovic V., Karminski-Zamola G. *Molecules*, 2006, 11, pp. 325–333.
- 3 Dratch B.C., Lobanov O.P. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 1978, 48(9), pp. 1994–1997.
- 4 Razvodovskaya R.V., Grapov A.F., Orlov S.I., Khasanyanova E.Sh., Melnikov N.N. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 1979, 50(2), pp. 329–336.
- 5 Remizov A.S., Koreleva T.I., Promonenkov V.K., Grapov A.F. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 1981, 51(2), pp. 341.
- 6 Prokof'ev A.F., Aleshnikova T.V., Negrebetsky C.C., Grapov A.F. *Zhurnal Obshchei Khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 1984, 54(3), pp. 525–530.
- 7 Turan-Zitouni G., Demirayak A., Ozdemir A., Kaplancikli Z.A., Yildiz M.T. *Eur. J. Med. Chem.*, 2004, 39, pp. 267–272.

С.О.Кенжетаева¹, С.Ш.Абдыгалимова², С.Е.Дюсембаева²,
А.В.Омашева¹, Л.М.Сугралина¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;
²ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», Караганда
E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru; hmi2009@mail.ru

Сравнение экстракционной способности некоторых аминов

Исследованы экстракционные свойства некоторых аминов и возможность их применения для извлечения редких и благородных металлов. Изучено влияние природы и концентрации кислот на процесс извлечения металла предлагаемым экстрагентом, а также влияние различных факторов на процесс экстракции. Проведен сравнительный анализ экстракционной способности предлагаемых реагентов. Установлено, что на экстракционную способность полученных аминов влияет их основность и длина углеводородного радикала.

Ключевые слова: амины, алкиламины, основность, экстрагенты, экстракционная способность, экстракция редких и благородных металлов.

Для извлечения редких и благородных металлов экстракционным способом применяют различные органические основания [1, 2]. Причем разработаны экономически эффективные технологические схемы извлечения многих редких и радиоактивных элементов, основанные на экстракции аминами и четвертичными аммониевыми основаниями.

Ранее нами были синтезированы высшие алкиламины: втордециламин, второктадециламин, вторгексиламин и втортетрадециламин [3]. Для выяснения закономерности влияния строения аминов на экстракционную способность их солей в литературе [1] последние рассматриваются как нуклеофильные экстрагенты. Из этого следует, что такие экстрагенты образуют экстрагирующиеся соединения с кислотами и солями металлов вследствие возникновения донорно-акцепторной связи между анионом экстрагента, обладающим основными свойствами, и электрофильными атомами экстрагируемых соединений. Исходя из сказанного выше связь соли амина с экстрагируемой кислотой можно представить как $\text{АминНА} : \vec{HA}$, а с экстрагируемой солью металла — $\text{АминНА} : \vec{MeAm}$. Прочность таких связей, а значит и прочность экстрагирующихся соединений, должна возрастать с ростом электронодонорной способности (нуклеофильности) аниона соли амина. Поэтому можно утверждать, что нуклеофильность аниона соли амина определяет прочность экстрагирующегося соединения и соответственно экстракционную способность аминов различного строения.

Известно, что электронодонорная способность реакционного центра нуклеофильных реагентов увеличивается с ростом положительного индукционного эффекта заместителей, который приводит к сдвигу электронной плотности в сторону этого центра; отрицательный индукционный эффект приводит к оттягиванию электронов от нуклеофильного центра к заместителю и соответственно к снижению нуклеофильности реагента. Замещение атома водорода, присоединенного к азоту, алкильными цепочками приводит к повышению нуклеофильности анионов солей синтезированных первичных аминов и росту экстракционной способности последних.

При извлечении солей металлов аминами из растворов сильных кислот уже при небольших концентрациях ($\sim 0,1$ м) кислоты в водной фазе весь амин в органической фазе находится в виде соли. Различия в величинах констант нейтрализации не имеют значения для оценки полноты превращения амина в соль, если эти константы превышают 10^3 – 10^4 . Поскольку амины используются в нашем случае для экстракции ReO_4^- (анионообменный механизм), привлекает количественная сторона реакций нейтрализации, так как равновесие реакций анионообменной экстракции определяется соотношением констант экстракции этих кислот по реакциям нейтрализации.

Обычно константы экстракции зависят от различных факторов, связанных со строением аминов. Изменения подвижности электронной пары у атома азота, вызванные индукционными эффектами заместителей, оказывают влияние на прочность соединений. В изучаемых системах индукционные эффекты первичных алкиламинов мало различаются, более сильное влияние на $\lg K_{\text{НА}}$ оказывают стерические факторы, и практически полностью определяют величину констант равновесия реакций

экстракции кислот. При экстракции минеральных кислот алкиламинами протоны кислоты полностью переходят к атому азота амина. Соль амина можно рассматривать как ионную пару, энергия связи в которой обусловлена электростатическим притяжением ионов. Уменьшение числа углеводородных цепочек, присоединенных к атому азота, способствует сближению катиона и аниона в образующейся ионной паре соли. В синтезированных аминах вследствие благоприятных стерических факторов энергия образования и константы устойчивости солей алкиламинов, и соответственно константы экстракции кислот по реакции нейтрализации изменяются в последовательности: вторгексилламин > втордециламин > втортетрадециламин > второктадециламин.

Рассмотрено влияние структурных факторов на кажущуюся основность синтезированных аминов. Её определяли двухфазным потенциометрическим титрованием. Для синтезированных аминов не наблюдается сильных изменений pK_{a} , что соответствует стерическим затруднениям около атома азота. Из этого следует, что для синтезированных алкиламинов основность мало изменяется с увеличением длины алкильных цепочек. Электронные факторы не имеют здесь значения, поскольку по основности амины не различаются, вследствие этого можно ожидать изменения константы экстракции в связи с различными стерическими факторами.

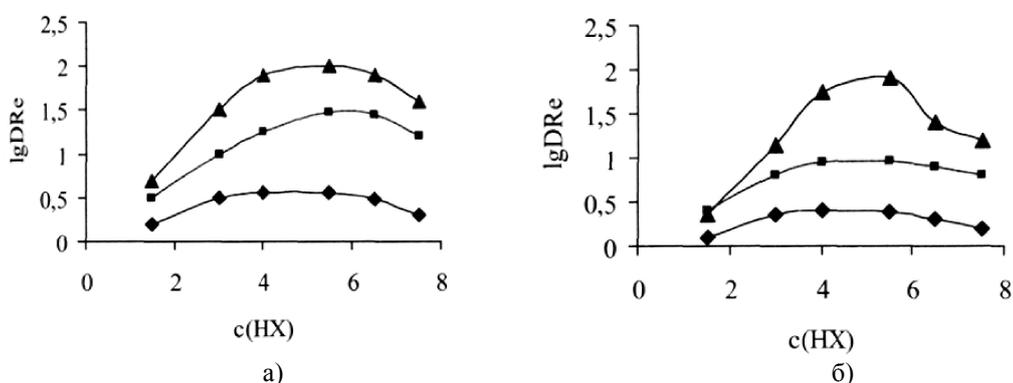
Экстракцию металлов аминами часто проводят в присутствии минеральных кислот. Поэтому в данной работе исследовали влияние природы и концентрации кислот.

Экстракция кислот солями аминов по реакции присоединения приводит к связыванию анионов соли, участие которых необходимо для извлечения анионных комплексов или нейтральных молекул солей металлов. Вследствие этого увеличение экстракции кислоты отрицательно влияет на экстракцию других комплексов из растворов.

Конкуренция экстрагирующихся кислот тем сильнее, чем выше нуклеофильность их анионов. Поэтому извлечение солей металлов из растворов кислот с анионами высокой нуклеофильности ($H > 2$) может производиться достаточно эффективно только при низких концентрациях последних, когда эти кислоты еще относительно мало связывают соль амина [1]. H_2SO_4 связывает большую часть соли амина уже при кислотности ~ 1 н. Из растворов кислот с анионами меньшей нуклеофильности ($H \leq 1$) извлечение солей металлов может производиться и при относительно высоких кислотностях водной фазы, так как конкуренция таких кислот за экстрагент — соль амина — для них сравнительно невелика. Учет связывания солей аминов кислотами очень важен для объяснения количественных закономерностей экстракции солей металлов солями аминов. Правильное понимание закономерностей экстракции кислот является основой для исследования реакции солей металлов.

В связи с изложенным выше проведено исследование экстракционной способности синтезированных аминов по отношению к рению из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов. Изучены зависимости коэффициентов распределения рения (VII) от природы и концентрации указанных кислот.

Ниже на рисунке представлены графики зависимости коэффициентов распределения рения (D_{Re}) от кислотности минеральной кислоты при экстракции алифатическими первичными аминами.

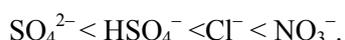


a — втордециламин; *б* — вторгексилламин; 1 — экстракция из H_2SO_4 ;
2 — экстракция из HCl ; 3 — экстракция из HNO_3

Рисунок 1. Влияние концентрации минеральной кислоты на коэффициенты распределения рения при экстракции алкиламинами

Закономерности экстракции рения (VII) из растворов минеральных кислот определяются двумя факторами. С одной стороны, увеличение концентрации минеральной кислоты сопровождается повышением содержания в водной фазе ионов H^+ , участвующих в экстракции рения, т.е. способствует росту коэффициентов его распределения. Но с другой — экстракция из минеральной кислоты приводит к связыванию экстрагента, и при достаточно высоких концентрациях минеральной кислоты это оказывает решающее значение. В результате зависимость D_{Re} от концентрации минеральной кислоты проходит через максимум. Положение максимума определяется экстрагируемостью минеральной кислоты. Экстракция ухудшается при переходе от серной кислоты к соляной и далее к азотной. Это, вероятно, связано с конкурирующим действием кислот при экстракции. Следует отметить, что экстракция алифатическими аминами из серноокислых растворов проходит почти на порядок ниже, чем из серноокислых. Из азотноокислых растворов рений извлекается с еще более низким значением D_{Re} . Обращает на себя внимание различный характер изменения экстрагируемости рения.

Таким образом, при экстракции элементов аминами из растворов с высоким содержанием солей коэффициент распределения, как правило, снижается за счет конкурирующего влияния анионов. В зависимости от природы анионов-конкурентов мешающее их влияние усиливается в ряду:



С учетом того, что в технологии чаще образуются серноокислые ренийсодержащие растворы, лабораторные испытания проводили с использованием указанных растворов. Из всех испытанных аминов наиболее эффективным для экстракции рения оказался втордециламин (ВДА). Максимальное извлечение ионов рения наблюдается при концентрации спирта в экстрагенте 1–3 %. С одной стороны, увеличение концентрации спирта способствует улучшению растворимости соли первичного амина и диссоциации ассоциатов, это приводит к увеличению эффективной концентрации амина и росту экстракции, с другой — происходит взаимодействие спирта с амином в результате образования водородных связей. Добавка спирта, способного образовывать связи с атомами водорода, присоединенных к атомам азота аминов, оказывает влияние на константы основности аминов в апротонных растворителях.

Поскольку в нашем случае первичные амины имеют по два свободных атома водорода в молекуле, наблюдается сильное влияние на основность аминов. Добавки спирта к первичным аминам могут привести к увеличению основности до ~100 раз. Если в качестве разбавителя использовать чистые спирты, то первичные амины проявят себя более сильными основаниями, чем третичные. По данным ряда авторов, в некоторых органических растворителях так же, как и в воде для алифатических аминов установлен ряд отклонений от ожидаемой из электронных представлений последовательности основности аминов разного строения. Нарушение нормальной последовательности основности аминов происходит в органических растворителях, сильно сольватирующих катионы замещенного аммония. С ростом основности полярность солей аминов увеличивается, однако основность амина, определенная в каком-либо растворителе, не является универсальной количественной характеристикой. В данном случае первичные амины обладают высокой экстракционной способностью по отношению к рению [4].

Рений экстрагируют аминами в большинстве случаев из относительно кислых растворов, при этом в таких системах амины присутствуют в виде соответствующих ионов аммония. На основании проведенных исследований нами найдено, что по способности к экстракции рения синтезированные амины различаются. При экстракции перренат-иона алкиламином удлинение углеводородной цепочки уменьшает константу, начиная с C_{12} , что связано, возможно, с «открытой» структурой соединений (удлиненность радикала от аминного азота).

Второктадециламин в широком интервале концентраций минеральной кислоты (50–600 г/л) и при использовании различных растворителей практически не экстрагирует перренат-ионы. Вероятно, это связано со строением амина. Втортетрадециламин относительно хорошо экстрагирует рений. Следует отметить, что извлечение практически возможно при концентрации амина в керосине до 1 %. При большей концентрации наблюдается помутнение водной фазы, что связано с образованием соли амина, которую трудно разрушить. Это согласуется с приведенным выше описанием влияния длины углеводородной цепочки аминов на их экстракционную способность. Понижение степени экстракции связано также с полимеризацией молекул амина. Было обнаружено, что с ростом длины цепи алкильного радикала от 6 до 10 атомов углерода извлечение элемента в органическую фазу повыша-

ется. Полученные результаты позволяют убедиться в зависимости экстракционной способности реагентов от их строения.

Список литературы

- 1 Шмидт В.С. Экстракция аминами. — М.: Атомиздат, 1970. — 312 с.
- 2 Радусhev А.В., Батуева Т.Д., Гусев В.Ю. Физико-химические свойства N',N' -диалкилгидразидов 2-этилгексановой кислоты // ЖОХ. — 2006. — Т. 76. — Вып. 8. — С. 1246–1249.
- 3 Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е., Кенжетаяева С.О. Синтез новых органических экстрагентов для извлечения рения // Материалы I-й Междунар. Российско-Казахстанской конф. по химии и химической технологии. — Томск, 2011, 26–29 апр. — С. 301–303.
- 4 Кенжетаяева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е. Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов // Вестник КарГУ. Сер. Химия. — 2011. — № 2. — С. 61–64.

С.О.Кенжетаяева, С.Ш.Абдыгалимова, С.Е.Дюсембаева,
А.В.Омашева, Л.М.Сугралина

Кейбір аминдердің экстракциялау қабілетін салыстыру

Кейбір аминдердің экстракциялық қасиеттері және оларды сирек және асыл металдарды бөліп алуға қолдану мүмкіндіктері зерттелді. Ұсынылған экстрагенттермен металдарды бөліп алу үрдісіне қышқылдар табиғаты мен концентрацияларының әсері, сонымен қатар экстракция үрдісіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелді. Ұсынылған реагенттердің экстракциялық қабілеттіліктерінің салыстырмалы талдауы жүргізілді. Алынған аминдердің экстракциялық қабілеттіліктеріне олардың негіздігі және көмірсутектік радикалдардың ұзындығы әсер ететіні анықталды.

S.O.Kenzhetayeva, S.Sh.Abdygalimova, S.E.Dusembayeva,
A.V.Omasheva, L.M.Sugralina

Comparison of the extraction capability of some amines

The extraction properties of some amines and their potential application for the extraction of rare and precious metals were investigated. The influence of the nature and acids concentration on the metal extraction by the extractant proposed, and the impact of various factors on the extraction process were studied. A comparative analysis of the capability of the proposed extraction reagents is carried out. It was found that the extraction capability of the amines obtained is affected by their basicity and the length of the hydrocarbon radical.

References

- 1 Schmidt V.S. *Extraction by amines*, Moscow, Atomizdat, 1970.
- 2 Radushev A.V., Batueva T.D., Gusev V.Y. *J. Gen. Chem.*, 2006, 76(8), pp. 1246–1249.
- 3 Abdymalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E., Kenzhetayeva S.O. *Proceedings of 1st International Russian-Kazakhstan Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Tomsk, 2011, April, 26–29, pp. 301–303.
- 4 Kenzhetayeva S.O., Abdymalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E. *KarSU Bulletin. Chemistry series*, 2011, 2, pp. 61–64.

А.В.Омашева¹, Л.М.Сұғралина¹, Л.Қ.Сәлкеева¹, С.О.Кенжетәева¹,
Г.Б.Смайлова¹, М.Б.Сыздықова¹, С.А.Разақова²

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

²39 гимназия, Қарағанды

E-mail: valihanovna@mail.ru

Химия пәнін оқытуда мәселелік және адаптивтік технологияларын қолданудың тиімділігі

Мақалада тоғызыншы сынып оқушылары үшін химия пәні бойынша мектеп бағдарламасында белгілі «Манызды металдар. Олардың табиғи қосылыстары» тарауыларына талдау жасалды, мәселелік және адаптивтік технологияны пайдаланып, сабақ-дәрістер өткізілді. Әр түрлі оқыту әдісімен салыстыра отыру бойынша мәселелік және адаптивтік оқыту технологиясының әдістемелік тәсілдерінің тиімділігін айқындау жүргізілді. А.Н.Лутошкиннің әдісін қолдану негізінде оқушылардың қолайлы жағдайын құруға, олардың эмоционалды өсуін көтермелеуге әсерін тигізетіні байқалды.

Кілтті сөздер: мәселелік, адаптивтік технология, ақпараттандыру, мектептің міндеті, мәселелік-шоғырландыру әдісі.

Қазақстан өзінің білім беруді қайта құруды бастау сәтінде «өтпелі қоғам» үшін адамзат дамуының жоғары көрсеткіші болатын айтарлықтай биік ел екендігін көрсете білді. Отандық білім беру жүйесін қайта құруда халықтың сауаттылығы, орта және жоғары кәсіби білімді мамандардың саны сияқты оң көрсеткіштер шешуші себептер болады.

Дегенмен, жаңа мыңжылдықтың басында білім беру дағдарысының бір белгісі — оқыту сапасы көрсеткіштерінің төмендігі айқын білінуде. Қазақстан Республикасында 2005–2010 жылдары білім беру сапасының төмендеуінің тенденциясы, бес жыл бойы талапкерлердің 28–30 % кешенді тестілеудің нәтижелері бойынша қанағаттанарлықсыз нәтиже көрсеткендігі аталды.

Білім берудегі жағдайдың қиындығы қоғамның күткендеріне сәйкес келмейтін нәтижелермен ғана анықталмайды. Экономиканың дамуы әр түрлі деңгейдегі білімді, жақсы мамандарды талап етеді. Егер жақында өткен аралықтарда сапалы білім алуға халықтың төрт бөлігінің қолы жеткен болса, ал қазіргі өмірдің техникалануы қоғамның барлық мүшелерінен белгілі бір сауаттылық деңгейді (кең ауқымда) талап етеді.

Жаңа мектептің міндеті:

- баланы оқу іс-әрекетіне қажеттілікті дамыту;
- қарым-қатыныстық және ақпараттық құзырлықты қалыптастыруды қамтамасыз ету, себебі оқушы ақпаратты өзі тауып және онымен жұмыс істей білуі тиіс, ал ол үшін ол қатынаса білуі қажет (соның ішінде Интернетпен);
- жеке өзінің білім алу жолын құру үшін (тағы басқалармен қатар), өзіндік менеджмент (өзін кәсіби басқару) тәрізді құзырлықтың қалыптасуын қамтамасыз ету;
- оқуға үйрету, яғни жеке өзінің білім алу іс-әрекетін басқарудың технологияларына үйрету.

Қазақстан Республикасында білім беруді дамытудың 2010–2020 жылдарға арналған Мемлекеттік бағдарламасында электрондық оқытудың мақсаты: «... білім беру үдерісінің барлық қатысушыларының үздіксіз білім беру ресурстары мен технологияларына тең қолжетімділігін қамтамасыз ету», — деп атап көрсетілген.

Кез келген жұмыс түрін үйрету қажет, сондықтан мәселелік-ізденіс сипаттағы тапсырманы ұсынып, оқушылардан оның шешімін бірден талап етуге болмайды. Біріншіден, мәселені айқындауды үйрету керек. Бұл екі әдіспен жүргізілуі мүмкін: мұғалім мәселені сұрақ түрінде қояды немесе оқушы қиындыққа кезіге отырып, әрі қарай жылжу үшін шешуді қажет ететін мақсатты өзіне тұжырымдайды.

Педагогикалық ғылым бір орында тұрмайды және химияны оқуға оқушылардың ішкі дәлелдеуін дамытуға бейімді оқытудың жетілдірілген әдістері мен амалдарын тұрақты ұсынып отырады.

Дәлелдеуді қалыптастыруда маңызды мәнді келесіге бөлу қажет: оқу жұмысында шығармашылық таным тапсырмаларын пайдалану. Сабақ үстінде дәлелдеуді тудыруға мәселелік-шоғырландыру

жолының көкейкестілігінің проф. Н.Е.Кузнецова көрсетті [1]. Ол мұғалімнің мәні оқушының жеке ізденіс жұмысын ұйымдастыруда және бағыттауда болады деп ойлайды.

Сабақтарды қойылған сұрақтарға жауаптарды жеке іздеуге дағдылануға, фактілерді талдауға, логикалық қорытындыларды жалпылауға және жасауға әсер ететіндей етіп жоспарлау қажет.

Мұндай мәселелерді іске асыру үшін сабақтың ең қолайлы нысаны — талқыламаға көшетін мәселелік-ізденіс жолының элементтері бар әңгіме.

Сабақ барысында оқушылар жауап беретін сұрақтар күтпеген жағдай, болжам, жалған екенін білдіру жағдайларын туғызатындай мүмкіндік беретін етіп құрастырылады. Оқушының әрбір жауабы бағалы, ең біріншіден, бұл жеке ойлау санасынан туған нәтиже. Қандайда бір сұрақтың жауабы бірден табылмағанында еш зиян жоқ, шешілмеген есеп миды шешімді іздеуге әрдайым итермелеп отырады, таныстыққа қосымша дәлелдеу туғызады [2].

Мәселелік-шоғырландыру әдісі жағдайында химияны оқу үрдісін ұйымдастыру мен жұмыс жасатудың келесі қағидалары жетекші болады:

- химияны оқудағы ішкі және пәнаралық байланыстың диалектикалық бірлігін және өзара байланыстылығын көрсететін әрекет тәсілдері мен білімнің ішкі және пәнаралық шоғырлануының бірлік қағидасы;
- әрбір оқу жылында оқушының танымдық қызмет етуінің даму динамикасын және бір оқу жылынан келесіге көшкендегі жалғасуды анықтайтын оқушының танымдық қызмет ету координациясының тігінен және көлденең динамика қағидасы.

Химияны оқуға сәйкес сабақ барысында пәнаралық мәселелік жағдайларды туғызудың бірнеше түрлері мен тәсілдері көрсетіледі.

Кез келген пәнаралық мәселелік жағдай оқу үрдісі кезінде нақты пәнаралық оқу проблемасы ретінде жүзеге асады. Жаңа түсінікті, жұмыс жасаудың жаңа әдісін игеру мақсатымен өзі шешуі үшін білім мен әрекеттесу әдістерін ішкі және пәнаралық синтездеуге итермелейтін және пәндік оқуда пайда болған пәнаралық сипаттағы мәселелік жағдайды практикалық іске асыру нысаны пәнаралық оқу мәселесі болып табылады.

Химияны мәселелік-шоғырландыру түрінде оқуға сәйкес оқытуды ұйымдастыруда нысандарының келесі жүйесі ұсынылады:

- академиялық (мәселелік сабақ, ойын-сабақ, талқылау-сабақ);
- мәселелік-шоғырландыру оқытудың құрастырылған нысаны тақырыпты оқу бойынша қосу мақсатына, мазмұнына және қолданылатын әдістеріне қарай логикалық тізілген және айрықшаланатын сабақтардың топтамасымен құрастырылған: кіріспе дәрістер-панорамалар; мәселелік есептер жүйесін шешу бойынша сабақтары; оқушылардың жетістіктерін бағалау сабақтары. Белгілі нысанды жоғарғы сыныптарда пайдалану орынды.

Оқушылардың танымдық қызығушылықтары мен жалпы білім алушылық қабілеттіліктері және біліктіліктерін дамытудағы, сонымен бірге білімді жекешелей қабылдауды қамтамасыз етуге мүмкіндік беретін жаңа технологиялардың бірі оқытудың адаптивтік технологиясы болып табылады [3].

Технологияның мақсатына өзіндік жұмыстарға, жобалауға үйрету, өзіндік жұмыс жасауын жетілдіру, білім іздеу және соның негізінде оқушының интеллектісін оқу үрдісіне максималды бейімдеу жатады.

Технологияның негізгі маңызы оқытушының келесі жұмыстарды бірге атқаруында:

- барлық оқушылардың өздік жұмысын басқару;
- жекелей-жеке оқушымен жұмыс;
- балалардың жеке ерекшеліктерін және мүмкіндіктерін бақылау және іске асыру;
- барлығын жеке және өзіндік жұмысқа қатыстыру.

Адаптивтік жүйелер — бұл адамға, жасына, жынысына, оқушылардың психологиялық және физикалық жағдайына бейімдік жүйелері. Басқаша айтқанда, адаптивтік жүйе педагогикалық жүйелердің барлық элементтеріне бейімделуін болжайды:

- мақсаттарды;
- құрылымын;
- оқытудың әдістерін, мүмкіндіктерін, құралдарын;
- оқушылардың танымдық мүмкіндіктерін ұйымдастыру формасын;
- нәтижелердің талдауын.

Оқытудың қазіргі жағдайында жаңа материалды түсіндіру көбінесе мұғалімнің біліктілігіне байланысты. Ол түсіндіреді — оқушылар тыңдайды, ойланады, қабылдайды. Барлығы жұмыс жасайды. Ал енді бекіту басталады. Оқытушы сұрақ қойды, оқушыны тақтаға шақырады немесе орнында сұрайды. Қалған оқушылар не істейді? Олар сыныптастарын талдауы керек, бірақ тақтаға бір немесе екі оқушыны шақырса, тыңдаудың қажеті қанша? Мұғалімі қанша тырысқанымен, сабақ төменгі тиімділік көрсетеді. Бақылауды тек бір мұғалім ғана өткізгендіктен, нәтижелердің төменгі бақылаушылығы анық. Мұғалімге қиындықтар жиналып қалады. Дәптерлер тексеріледі, бірақ оқушыларды тек баға қызықтырады. Пән бойынша бағдарламаны әр оқушы қабылдауы үшін қалай оқыту керек?

Адаптивті оқыту жүйесінде мұғалім өте аз уақыт барлық сыныппен жұмыс жасап, оларды оқытады. Әр сабақтың басында тақтаға берілетін тапсырмалар жазылады. Кейбір тапсырмалар бірге шығарылып, олардың шешімдері тақтада талқыланып, бұл жағдайда деңгейі жоғары оқушылар шешуін бақылап енгізіп отырады. Бірақ оқулық процесте негізгі уақыт оқушылардың өзіндік жұмысына беріледі. Бұл кезде мұғалім оқушылардың өзіндік жұмысын бақылаумен қатар, кейбір оқушылармен жеке жұмыс жасайды. Сабақтың соңында әр оқушының жетістіктері бағаланып жағымды психологиялық микроклимат ұйымдастырылады: оқушылардың қателіктері ақырын, қатты естілмейтіндей талқыланады, ал жетістіктері барлық сыныпқа жарияланады. Бұл әртекті жұмыстардың өткізуіне мүмкіндік береді және оқушылардың қалауы есептеледі.

Педагогикалық технологиялар саласы едәуір зерттелгенімен, бүгінге дейін әдістеме мен технологиясының арасындағы ерекшеліктері ажыратылмаған. Көптеген зерттеушілер осыны көрсетеді. В.В.Юдиннің есептеуінше, технология — бұл педагог қызметінің түрі, яғни технология — қаңқа-тірек, ал әдістеме — қабық. Педагогикалық технология нәтиженің қалыптасуына жеткізетін қызметтің мәнін білдіреді, ал әдістеме осы нәтижелерді сырттай дайындауды сипаттайды. Әдістеме эмпиризмдік тәжірибені, педагог шеберлігін сипаттайды, ол шеберлік пен өнерге жақын [4].

В.В.Гузев әдістеменің табиғаты статистикалық, ал әрекетті сырттай дайындау бұл педагогикалық технология деп сенеді [5].

Тәжірибе Қарағанды қаласында М.Жұмабаев атындағы № 39 гимназиясында 19 желтоқсан – 5 мамыр аралығында өтті. Тәжірибеге 9-сынып бекітілді. Сабақ-дәріс, семинар, жаңа технологиялар және де оқытудың бейімдендірілген, мәселелік-ізденіс, шоғырландыру технологияларын пайдаланумен білімді тереңдету, жүйелеу сабақтары, топтың жұмыс жасау нысаны қолданылды. 9-сыныптағы оқушылар саны 25, сабақ үлгермі 100 %, бақылау жұмысының қорытындысы бойынша 68 %, тест тапсырмасы бойынша 76 % болды. 9-сыныпта сабақтар дәстүрлі әдістеме бойынша және интерактивті тақта, оның ішінде: флипчарт, ACTIVboard, ActinPen, ACTIVwand, ACTIVpanelpro, ACTIVslate, ACTIVtable, ACTIVote, Activstudio Proffesional Edition құралдарымен көрнекіленіп өткізілді. Сабақ өткізу барысында оқытудың мәселелік және адаптивтік технологияларының тәсілдері қолданылады: мәселелік жағдай туғызу және оны шешу, оқытудың дәрістік семинарлық жүйесі, оқылған материалды жалпылау кезінде оқушыларға арналған арнайы бағалау қағаздарын қолдану. Бақылау жұмысынан кейін сыныпта оқушылардың білім деңгейі анықталды, мәселелік және адаптивтік оқытуды пайдаланудың тиімділігі туралы қорытынды жасалды. Тәжірибе барысында карточкалар, семинар сабаққа арналған әдістемеліктер, берілген тақырып бойынша жалпылау-сабаққа арналған сұрақ қағаздары әзірленді, дәстүрлі емес нысанда сарамандық жұмыс жүргізілді, қосымша әдебиеттер пайдалана жазылған оқушылардың рефераттары тыңдалды. Тәжірибенің соңында қорытынды бақылау жұмысы, тест тапсырмасы өткізілді. Бақылау жұмысына және тест тапсырмасына талдау жүргізіліп қорытындалар жасалды. Психологиялық болжам жасау мақсатымен кері байланыс ақпараты алынды. Арнайы сауалнама жүргізілді. Химия сабағында 9-сынып оқушыларының эмоционалды жағдайы анықталды.

1. Сіздің мұғалімге қатынасыңыз.
2. Химия сабақтарын өткізгеннен кейін қандай әсер қалды?
3. Қай сабақ кезеңдерінің ұйымдастырылуы және өткізілуі сізге ұнады?
4. Сіздің ойыңызша, сабақ өткізілуде қандай жетіспеушіліктер болды?
5. Химия сабағынан кейін есте ерекше не қалды?
6. Сіздің мұғалімге тілегіңіз немесе ұсынысыңыз.

Түс психологиясында адамның қабылдау ерекшелігіне қарай суық немесе жылы, жұмсақ не ауыр түстер айырмашылығы бар. А.Н.Лутошкин әдістемесінің негізгі құралы — «Көңіл-күйдің түс диапазоны» кестесі төменде келтірілген.

Көңіл-күйдің түрлі-түсті диапазоны

Көңіл-күй үндестігі	γ
Шаттанған	+3
Қуанған	+2
Ұнамды	+1
Сабырлы	0
Жабыраңқы	-1
Мазасыз	-2
Өте қанағаттанарлықсыз	-3
Айтуға қиын	0

Ескерту. γ — эмоционалды жағдай көрінісінің үдемелілігі.

Кестенің белгілі бір түсі ерекше көңіл-күйді білдіреді және тиісті сөз сипаттамасы қоса беріледі [6].

Бұл кесте 9-сынып оқушыларына әрбір бақылау-есеп сабағынан кейін ұсынылып отырды. Олар өздерінің көңіл-күйлері қай түске сәйкес келетінін түрлі-түсті қарындашпен белгілеп отырды.

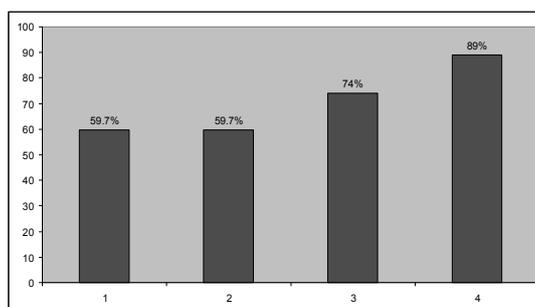
А.Н.Лутошкиннің түстік ұқсастық әдісін қолдану негізінде, дәстүрлі емес әдістерді пайдалана отырып, оқушыларды оқыту, оқушылардың қолайлы жағдайын құруға, олардың эмоционалды өсуін көтермелеуге әсерін тигізді. Әдетте стресс жағдайын туғызатын, бақылау есеп сабақтарында, эксперименталды сынып оқушыларының бірталайында өздерінің біліміне деген сенімділік байқалды. Оларда дұрыс эмоционалды жағдай басым болып, біршама эмоционалды өсім жаңа материалды жалпылау бойынша ерекшеленді. Оқушылардың 96 %-сы қуанышты, жағымды, тыным көңіл-күйін белгіледі, ал тек қана 4 % жабырқану көңіл-күйде болатынын көрсетті.

Тәжірибе барысында «Маңызды металдар. Олардың табиғи қосылыстары. Металдардың маңызы» тараулар бойынша және пәннің үшінші, төртінші тоқсандардың тематикалық жоспарына сәйкес сабақтар жүргізілді.

Егерде бірінші сабақта 25 оқушыдан 10 оқушыны бағалап, үлгерімі 40 % болса, әр сабақ сайын бағаланатын оқушылардың саны да және үлгерімі да жоғарлап отырды. Тәжірибенің сонында 21 оқушы бағаланып, үлгерімі 84 % дейін көтерілді.

Мұның себебі ірі блокты материалға кіріспе (сабақ-дәріс) және басқа жаңа әдістерді қолдану кезінде 9-сыныбында тереңдетуге және қайталауға көп уақыт қалғанымен түсіндіруге болады. Әрбір бақылау жұмысынан кейін оқушылардың білім деңгейі мен қалыптасуы талданып отырды. Мәселелік оқыту технологиясын қолданып өткізген сабақтарында негізгі білім қызығушылықтарының артқаны байқалды. Жаңа әдістерді қолданудың тиімділігін негізгі үш параметрмен бағалауға болады: деңгейі, білімнің беріктілігі, уақытқа байланысты.

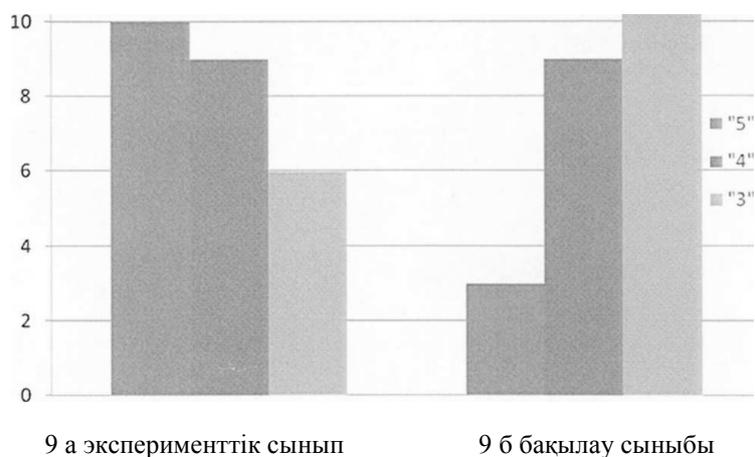
Егерде бірінші, екінші тоқсанда оқушылардың үлгерімі 59,7 % болса, жаңа технологияларды қолданып, сабақ-семинарлар түрінде өткізіліп, қосымша әдебиеттермен үлкен өзіндік жұмыстар жасалып, материалдардың есте қалуына жақсы үлес қосылғаны және тәжірибе барысында оқушылардың білім деңгейі үшінші тоқсанда 74 % дейін, төртінші тоқсанда 89 % дейін көтерілгені байқалып отыр (1-диаграмма).



Көлденеңнен — тоқсан; тігінен — үлгерім пайызы, %

1-диаграмма. Оқушылардың үлгерім диаграммасы

Тәжірибеде ақпараттық-коммуникативтік технологиясын химияны оқытуда пайдаланып, келесідей нәтиже алдық. Тәжірибеге 2 сынып алдық: біреуі — бақылау, екіншісі — эксперимент сыныбы. Тәжірибе нәтижесі диаграммада келтірілген (2-диаграмма).



2-диаграмма

Эксперименттік сыныптағы жақсы оқитын оқушылар пайызы артты. 9 а эксперименттік сыныбында 25 оқушының 10 — «5», 9 — «4», 6 — «3» алатын болса, 9 б бақылау сыныбында 22 оқушының 3 — «5», 9 — «4», 11 — «3» бағаланғаны байқалды.

Демек, мектепте химия сабақтарында оқытудың мәселелік және адаптивтік технологияларының әдістемелік тәсілдерін қолдануды ұсынуға болады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Загвязинский В.И.* Теория обучения: Современная интерпретация: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., исп. — М.: Академия, 2006. — 192 с.
- 2 *Аргинская И.И., Дмитриева И.Я., Полякова А.В. и др.* Обучаем по системе Л.В.Занкова. — М., 1991. — 167 с.
- 3 *Границкая А.С.* Научись думать и действовать. — М.: Просвещение, 1991. — 267 с.
- 4 *Пидкосистый П.И.* Педагогика: Учеб. пособие. — М.: РПА, 1995. — 243 с.
- 5 *Гузев В.В.* От методик к образовательной технологии // Народное образование. — 1998. — № 4. — С. 85–86.
- 6 *Лутошкин А.Н.* Эмоциональные потенциалы коллектива. — М.: Педагогика, 1988. — 128 с.

А.В.Омашева, Л.М.Сугралина, Л.К.Салькева, С.О.Кенжетева,
Г.Б.Смайлова, М.Б.Сыздыкова, С.А.Разакова

Эффективность использования проблемной и адаптивной технологии при обучении химии

В статье проанализированы известные в учебной программе по химии разделы «Важнейшие металлы. Их природные соединения», с использованием проблемных и адаптивных технологий, для учащихся девятого класса проведены уроки-лекции. С помощью различных методов обучения сделан сравнительный анализ проблемных и адаптивных технологий и показана их эффективность. Отмечено, что применение новых технологий согласно принципам метода А.Н.Лутошкина способствует созданию благоприятных условий и повышению эмоционального состояния учащихся.

A.V.Omasheva, L.M.Sugralina, L.K.Salkeyeva, S.O.Kenzhetayeva,
G.B.Smailova, M.B.Syzdykova, S.A.Razakhova

Efficiency of application of problematic and adaptive technology at chemistry teaching

The analysis of known in the curriculum chapter «The most important metals. Their natural compounds» on chemistry for the 9th grade pupils has been made. Lectures-lessons have been carried out using problematic and adaptive technologies. Comparative analysis of problematic and adaptive technologies has been made using different study methods and their efficiency has been shown. It has been shown that using A.N.Lutoshkin's method helps to create comfortable conditions and raise emotional state of pupils.

References

- 1 Zagvyazinskii V.I. *Theory of Teaching: Modern Interpretation*, Moscow, Academy, 2006.
- 2 Arginskaya I.I., Dmitriyeva I.Ya., Polyakova A.V. et al. *Teaching according to L.V.Zankov's system*, Moscow, Znanie, 1991.
- 3 Granitskaya A.S. *Lets' learn to think and act*, Moscow, Prosveshchenie, 1991.
- 4 Pidkositnyi P.I. *Pedagogic*, Moscow, RPA, 1995.
- 5 Guzeyev V.V. *Narodnoe obrazovanie* [National education], 1998, 4, pp. 85–86.
- 6 Lutoshkin A.N. *Emotional Potentials of Collective*, Moscow, Pedagogika, 1988.

Р.Н.Мустафин¹, И.В.Шилова², Н.И.Суслов², А.А.Бакибаев¹

¹Томский политехнический университет, Россия;

²НИИ фармакологии СО РАМН, Томск, Россия

E-mail: rustamustaf@sibmail.com

Исследование антигипоксических свойств альфредии поникшей

На моделях гиперкапнической, тканевой гипоксии показано, что экстракт альфредии поникшей обладает антигипоксическим действием. Введение экстракта увеличивает продолжительность жизни при гипоксическом воздействии, защищает органы иммунной системы — селезенку и тимус, препятствует язвообразованию в желудке и гипертрофии надпочечников.

Ключевые слова: гиперкапническая гипоксия, антигипоксические свойства, стресс, альфредия поникшая.

Гипоксия мозга — одна из основных причин развития патологии центральной нервной системы с исходом в инвалидизацию [1, 2]. Кислородная недостаточность может развиваться в организме при действии таких факторов, как гравитационные перегрузки, высокая температура среды, гиподинамия, а также при различных патологических процессах (шок, ишемическая болезнь сердца, черепно-мозговая травма, сахарный диабет и др.). Независимо от причины, вызвавшей гипоксию, она усиливает отрицательное действие фактора. Следствие гипоксии — энергетическое голодание — приводит к перестройкам интегративных систем и формированию качественно иного паттерна их взаимодействия. Влияние нового функционального «континуума» на другие органы, обеспечивающие постоянство внутренней среды, является одним из главных факторов нарушения жизнедеятельности организма, перенесшего гипоксию [3].

В связи с этим актуальным представляются поиск и изучение препаратов, обладающих антигипоксическим потенциалом, среди которых перспективу имеет альфредия поникшая — третичный реликт флоры Алтая. Нами установлено, что извлечения из растения проявляют антиоксидантную активность [4], обладают церебропротекторным, ноотропным, анксиолитическим, антидепрессантным, нормотимическим действием [5–7]. Изучение химического состава растения выявило следующие группы биологически активных веществ: флавоноиды, органические кислоты, лигнаны, кумарины, каротиноиды, полисахариды, простые фенолы, дубильные вещества, тритерпеновые соединения, стерины и аминокислоты [8, 9].

Целью настоящей работы явилось исследование антигипоксических свойств экстракта наземной части альфредии поникшей.

Экспериментальная часть

В работе использовали наземную часть альфредии поникшей, собранной в период цветения. Дикорастущее растение собирали в Усть-Канском районе Республики Горный Алтай, культивируемое растение — на экспериментальном участке Сибирского ботанического сада при Томском государственном университете (ТГУ). Высушенное сырье измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм.

Экстракт получали следующим образом: измельченное сырье экстрагировали 95 % этанолом в соотношении сырье–экстрагент 1:14 при нагревании с обратным холодильником на водяной бане в течение 1,5 ч. Извлечения объединяли и упаривали в вакууме. Полученный густой экстракт представляет собой вязкую темно-коричневую субстанцию, со специфическим запахом.

Фармакологические исследования проводили на белых беспородных мышах-самках, выращенных в клинике лабораторных животных НИИ фармакологии СО РАМН (г. Томск). Опыты проводили в осенне-зимний и зимне-весенний периоды. Эвтаназию производили дислокацией шейных позвонков, под эфирным наркозом.

Гиперкапническую гипоксию моделировали помещением мышей в индивидуальные гермокамеры объемом 0,5 л, где животные находились до гибели [10]. Продолжительность нахождения мышей в гермокамере фиксировали.

Острую тканевую гипоксию моделировали введением раствора натрия нитропрусида в дозе 25 мг/кг после курсового введения экстрактов [11]. Хроническую тканевую гипоксию создавали введением натрия нитропрусида в течение 4 дней в дозе 1 мг/кг, на 5-е сутки — в дозе 25 мг/кг [12]. В остром контроле животные получали однократно натрия нитропруssid в дозировке 25 мг/кг и воду зондом в желудок. В хроническом контроле животные получали натрия нитропруssid в дозе 1 мг/кг и воду зондом в желудок; на 5-е сутки — летальную дозу в дозировке 25 мг/кг. Фиксировали продолжительность жизни мышей, вес селезенки, тимуса, надпочечников, количество геморрагических деструкций (язв) на слизистой оболочке желудка. В качестве препарата сравнения использовали токоферола ацетат.

О достоверности полученных данных судили методом проверки вероятности нулевой гипотезы с использованием *t* критерия Стьюдента. Различия считали достоверными при доверительной вероятности $p \geq 0,95$ [13].

Обсуждение результатов

На модели гиперкапнической гипоксии введение экстракта альфредии не влияло на продолжительность жизни мышей (рис. 1).



Рисунок 1. Влияние экстракта альфредии поникшей на продолжительность жизни в камере гермообъема

Определяющий показатель метода — время нахождения животных в гермокамере до агонального судорожного припадка — не отличался от такового у интактных животных. Однако нами было отмечено, что на фоне перенесенной гипоксической травмы у животных, получавших экстракт, сохраняются рефлексы — в частности, ориентировочный рефлекс и условный рефлекс пассивного избегания [14]. Это свидетельствует о том, что приём экстракта повышает резистентность мозга к гипоксическому воздействию. Церебропротекторная активность экстракта альфредии связана с наличием в растении флавоноидов и других фенольных соединений, препятствующих оксидантному стрессу. Их антирадикальная и антиоксидантная активность связана с подвижными атомами водорода гидроксигрупп [15, 16].

Из результатов, представленных в таблице, видно, что при моделировании тканевой гипоксии введение экстракта альфредии увеличивало время жизни на 50 % в сравнении с гипоксическим контролем ($p \geq 0,05$). Использование токоферола ацетата приводило к увеличению продолжительности жизни животных на 21,5 %.

Т а б л и ц а

Влияние экстракта альфредии поникшей на продолжительность жизни мышей при тканевой гипоксии ($X \pm m$, $n=6$)

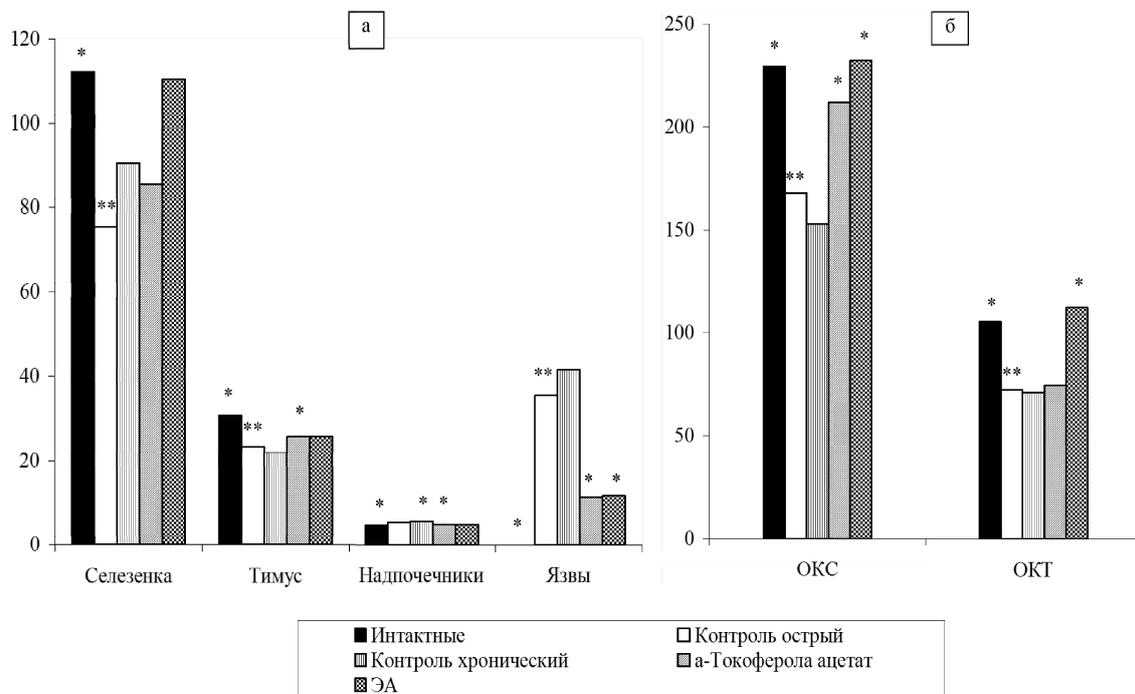
Группа наблюдения, доза	Продолжительность жизни, мин
Гипоксический контроль	13,0±0,7
Токоферола ацетат (100 мг/кг)	15,8±2,6
Экстракт альфредии (100 мг/кг)	19,5±2,7*

Примечание. * — различия достоверны в сравнении с контролем ($p \leq 0,05$).

На фоне тканевой гипоксии применение токоферола ацетата снижало количество язв в желудке в 3,7 раза, введение экстракта альфредии — в 3,5 раза в сравнении с группой хронического гипоксиче-

ского контроля (рис. 2а). Введение экстракта и препарата сравнения также выявило тенденцию к нормализации массовых показателей селезенки, тимуса и надпочечников у мышей.

Продолжительная тканевая гипоксия существенно влияла на клеточность органов. В группе хронического гипоксического контроля общая клеточность селезенки (ОКС) и тимуса (ОКТ) уменьшалась соответственно на 33,4 и 32,7 %. Экстракт альфредии нормализовал показатели клеточности органов до уровня интактных животных ($p \leq 0,05$) (рис. 2б). Использование токоферола ацетата приводило к нормализации ОКС, но не влияло на ОКТ.



* — Различия достоверны в сравнении с хроническим контролем;
 ** — в сравнении с интактным контролем ($p \leq 0,05$); а — массовые показатели органов (г) и язвенных деструкций на СОЖ; б — общая клеточность органов (млн/орган)

Рисунок 2. Влияние экстракта альфредии на состояние внутренних органов при хронической тканевой гипоксии

По величине кровоснабжения мозг занимает одно из первых мест в организме, и прекращение мозгового кровотока в течение нескольких минут приводит к необратимым изменениям центральной нервной системы [17]. Известно, что для церебральной тканевой гипоксии характерна дистрофия внутренних органов, что выразилось у животных групп патологического контроля инволюцией и снижением массы тимуса и селезенки и гипертрофией надпочечников — характерная реакция органов-маркеров стресса [18].

Введение экстракта альфредии в дозе 100 мг/кг препятствовало изменениям внутренних органов. Экстракт в меньшей степени влиял на изменение массы тимуса и селезенки, в то время как масса надпочечников снижалась в сравнении с патологическим контролем до уровня интактного контроля. Существенно снижалось изъязвление слизистой оболочки желудка.

Выводы

Полученные данные позволяют сделать вывод о наличии у экстракта альфредии понижшей антигипоксического действия. Введение экстракта увеличивало продолжительность жизни при тканевой гипоксии, защищает органы иммунной системы — селезенку и тимус и препятствует образованию язв на слизистой оболочке желудка.

Список литературы

- 1 Чехонин В.П., Лебедев С.В., Володин Н.Н. и др. Экспериментальное моделирование перинатального гипоксически-ишемического поражения мозга // Вопросы гинекологии, акушерства и перинатологии. — 2002. — Т. 1, № 2. — С. 9–16.
- 2 Бакибаев А.А., Горикова В.К., Саратиков А.С. Антигипоксические свойства органических соединений // Химико-фармацевтический журнал. — 1997. — № 2. — С. 3–16.
- 3 Зюзьков Г.Н. Механизмы гематологических сдвигов в постгипоксическом периоде // Бюллетень СО РАМН. — 2003. — № 1. — С. 20–23.
- 4 Шилова И.В., Кувачева Н.В., Короткова Е.И. и др. Антиоксидантные свойства биологически активных веществ *Alfrediacernua* и *A. nivea* (Asteraceae) // Растительные ресурсы. — 2008. — Т. 44, № 8. — С. 114–121.
- 5 Мустафин Р.Н., Шилова И.В., Суслов Н.И. и др. Ноотропная активность экстрактов из дикорастущей и культивируемой альфредии поникшей // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. — 2010. — Т. 150, № 9. — С. 302–304.
- 6 Мустафин Р.Н., Шилова И.В., Суслов Н.И. Антидепрессантные и анксиолитические свойства экстракта *Alfrediacernua* (Asteraceae) // Растительные ресурсы. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 130–136.
- 7 Мустафин Р.Н., Суслов Н.И., Шилова И.В. и др. Влияние экстрактов альфредии поникшей на когнитивные функции мозга // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: Сб. науч. тр. — Пятигорск, 2009. — Вып. 64. — С. 473–474.
- 8 Амельченко В.П., Шилова И.В., Кувачева Н.В. Особенности развития и компонентный состав *Alfrediacernua* (Asteraceae) в условиях интродукции (г. Томск) // Растительные ресурсы. — 2009. — № 2. — С. 23–31.
- 9 Кувачева Н.В., Шилова И.В., Пяк А.И., Амельченко В.П. Содержание и состав флавоноидов и фенолкарбоновых кислот *Alfrediacernua* (Asteraceae) // Растительные ресурсы. — 2011. — № 4. — С. 105–113.
- 10 Иванова И.А., Бобков Ю.Г., Машковский М.Д. Теоретические и экспериментальные основы фармакотерапии гипоксии мозга // Фармакологическая регуляция состояний дезадаптации. — М.: Медицина, 1986. — С. 82–97.
- 11 Караев А.Я., Ковлер М.А., Авакумов В.М. Противогипоксическое действие карнитина хлорида // Фармакология и токсикология. — 1991. — Т. 54, № 5. — С. 42–44.
- 12 Зеленская К.Л., Пашинский В.Г., Поветьева Т.Н. и др. Девясил высокий — адаптоген и антигипоксикант. — Томск: Изд-во Томск. гос. пед. ун-та, 2004. — 204 с.
- 13 Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. — М.: Медицина, 2005. — 832 с.
- 14 Мустафин Р.Н., Суслов Н.И., Шилова И.В., Кувачева Н.В. Влияние экстрактов альфредии поникшей на поведение, память и работоспособность в эксперименте // Экспериментальная и клиническая фармакология. — 2010. — Т. 73, № 1. — С. 16–19.
- 15 Владимиров Ю.А. Свободные радикалы и антиоксиданты // Вестник РАМН. — 1998. — № 7. — С. 43–50.
- 16 Швец П. Свободные радикалы, этиопатогенез и пути терапевтического воздействия // Словакофарма ревю. — 1996. — № 4. — С. 75–77.
- 17 Угрюмов В.М. Тяжелая закрытая травма черепа и головного мозга — Л., 1974. — 225 с.
- 18 Аксиненко С.Г., Поветьева Т.Н., Провалова Н.В. и др. Тканевая гипоксия, вызванная нитропруссидом натрия, и её коррекция растительными средствами // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. — 2007. — Прил. 1. — С. 49–53.

Р.Н.Мұстафин, И.В.Шилова, Н.И.Суслов, А.А.Бакибаев

Салбыраған альфредияның антигипоксиялық қасиеттерін зерттеу

Макалада гиперкапникалық, бұлшықты гипоксия модельдеріне салбыраған альфредияның антигипоксиялық әсері бар екені анықталды. Гипоксиялық әсерде экстракты енгізу өмір сүруді ұзартады, сондай-ақ ағзаның иммунді жүйесін қорғайды.

R.N.Mustafin, I.V.Shilova, N.I.Suslov, A.A.Bakibayev

Investigation of antihypoxic properties of *Alfrediacernua*

The extract of *Alfrediacernua* is shown to exhibit antihypoxemic properties on the models of hypercapnia and tissue hypoxia. Introduction of the extract enlarges life expectancy at hypoxemic influence. The extract protects the immune system — the spleen and thymus, prevents gastric ulceration and hypertrophy of adrenal glands.

References

- 1 Chekhonin V.P., Lebedev S.V., Volodin N.N. et al. *Questions of gynecology of obstetrics and perinatology*, 2002, 1(2), pp. 9–16.
- 2 Bakibayev A.A., Gorshkova V.K., Saratkov A.S. *Chemical and pharmaceutical journal*, 1997, 2, pp. 3–16.
- 3 Zyuzkov G.N. *Bulletin of Siberian branch of Russian Academy of Medical Science*, 2003, 1, pp. 20–23.
- 4 Shilova I.V., Kuvacheva N.V., Korotkova E.I. et al. *Vegetative resources*, 2008, 8, pp. 114–121.
- 5 Mustafin R.N., Shilova I.V., Suslov N.I. et al. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, 2011, 3, pp. 333–335.
- 6 Mustafin R.N., Shilova I.V., Suslov N.I. et al. *Vegetative resources*, 2011, 3, pp. 130–136.
- 7 Mustafin R.N., Suslov N.I., Shilova I.V. et al. *Development, research and marketing of new pharmaceutical production*, Pyatigorsk, 2009, 64, pp. 473–474.
- 8 Amelchenko V.P., Shilova I.V., Kuvacheva N.V. *Vegetative resources*, 2009, 2, pp. 23–31.
- 9 Kuvacheva N.V., Shilova I.V., Pyak A.I., Amelchenko V.P. *Vegetative resources*, 2011, 4, pp. 105–113.
- 10 Ivanova I.A., Bobkov Yu.G., Mashkovskiy M.D. *Pharmacological regulation of conditions of dezadaptation*, Moscow: Medicine, 1986, pp. 82–97.
- 11 Karayev A.Ya., Kovler M.A., Avakumov V.M. *Pharmacology and toxicology*, 1991, 5, pp. 42–44.
- 12 Zelenskaya K.L., Pashinskiy V.G., Povetyeva T.N. et al. *Inula helenium as an adaptogen and antihypoxant*, Tomsk: Publishing house of TSPU, 2004, 204 p.
- 13 *Guide to experimental (pre-clinic) studying of new pharmacological substances*, Moscow: Medicine, 2005, 832 p.
- 14 Mustafin R.N., Suslov N.I., Shilova I.V., Kuvacheva N.V. *Experimental and clinical pharmacology*, 2010, 1, pp. 16–19.
- 15 Vladimirov Yu.A. *Messenger of Russian Academy of Medical Science*, 1998, 7, pp. 43–50.
- 16 Shvets P. *Slovakofarma revue*, 1996, 4, pp. 75–77.
- 17 Ugryumov V.M. *Heavy closed injury of a skull and brain*, Leningrad, 1974, 225 p.
- 18 Aksinenko S.G., Povetyeva T.N., Provalova N.V. et al. *Bulletin of experimental biology and medicine*, 2007, 1, pp. 49–53.

С.Д.Фазылов¹, О.А.Нуркенов¹, Е.М.Тажбаев², И.В.Кулаков³,
Т.С.Животова¹, А.Т.Кажмуратова², Ж.Б.Сатпаева²

¹Институт органического синтеза и углекислотной Республики Казахстан, Караганда;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

³Омский государственный университет, Россия

E-mail: iosu8990@mail.ru

Синтез и антибактериальные свойства некоторых производных алкалоида анабазина

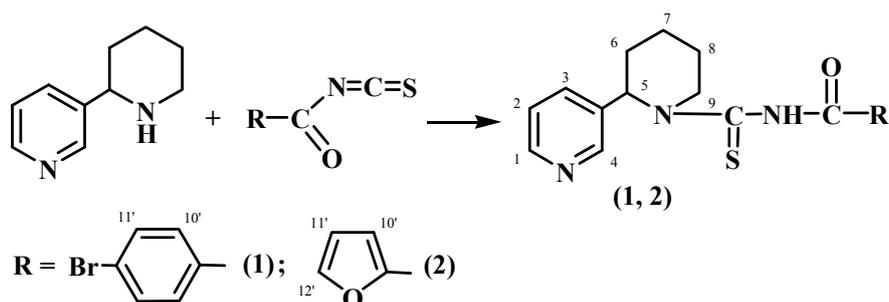
В статье приведены данные по синтезу и изучению антибактериальной активности тиомочевинных, тиазолиновых и тиазиновых производных алкалоида анабазина. Показано, что синтезированное N-аллилтиокарбамидное производное анабазина при нагревании в запаянной стеклянной ампуле в присутствии концентрированной соляной кислоты претерпевает внутримолекулярную гетероциклизацию с образованием 2-N-анабазино-5-метил-1,3-тиазолина. В результате проведенного биоскрининга на антибактериальные свойства установлено, что почти все исследованные соединения в условиях *in vitro* проявляют либо умеренно-выраженную, либо выраженную антимикробную и противогрибковую активность.

Ключевые слова: алкалоид анабазин, тиомочевинные, тиазолиновые, тиазиновые производные анабазина, антибактериальная активность.

Одной из актуальных проблем современной химической науки является поиск методов рационального использования природного растительного сырья и создание на его основе новых биологически активных соединений. В этом отношении особый интерес представляют растительные алкалоиды, занимающие «привилегированное» положение среди природных соединений, что объясняется как своеобразием строения алкалоидов, так и их высокой практической ценностью. Вмешиваясь в структуру природных соединений, синтезированных самой природой в биохимическом процессе жизнедеятельности растений, человек создает новые, порой уникальные химические соединения, которые во многих аспектах оказываются в десятки раз более эффективными и менее токсичными биологически активными соединениями, чем исходные субстраты и уже широко применяются в качестве лекарственных препаратов.

Одним из перспективных синтонов в плане модификации и создания новых БАВ является известный алкалоид — анабазин, который обладает сильными инсектицидным и противотуберкулезным свойствами и все еще полностью не раскрытыми потенциальными перспективами [1]. Поиск новых его синтетических производных с потенциально антибактериальной активностью возможен путем введения в его структуру таких фармакофорных фрагментов, как тиомочевинный, фурановый, тиазолиновый и другие, которые являются структурными звеньями многих антибактериальных препаратов [1–4]. В этой связи нами был осуществлен синтез новых производных алкалоида анабазина с данными фармакофорными фрагментами и изучены их биологические свойства на наличие антибактериальной и противогрибковой активности.

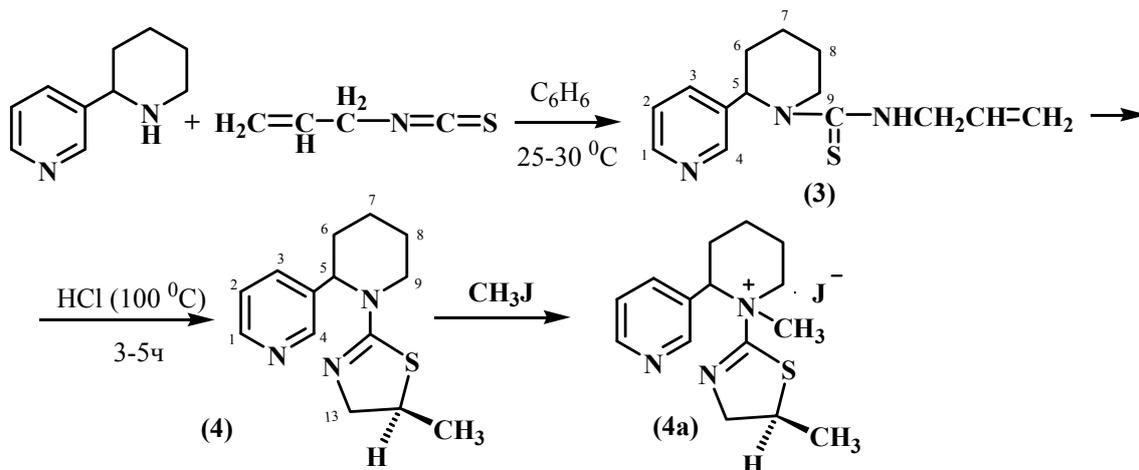
Синтез тиомочевинных производных алкалоида анабазина (1, 2) осуществляли следующим образом. Вначале провели синтез исходных изотиоцианатов из соответствующих хлорангидридов *n*-бромбензойной и 2-фуранкарбоновой кислот при их нагревании с роданистым калием в среде ацетона. Далее образующиеся *in situ* изотиоцианаты запускали в дальнейшее взаимодействие с алкалоидом анабазином по схеме:



Образующиеся целевые продукты (1, 2) представляют собой хорошо кристаллизующиеся белые кристаллические вещества с умеренной растворимостью в органических растворителях.

В ИК-спектрах синтезированных соединений (1, 2) имеется полоса поглощения в области 1545–1535 см^{-1} , характерная для C=S группы, полосы поглощения амидной группы C(O)NH проявляются в области 1687–1689 см^{-1} . При анализе спектров ЯМР ^1H соединений (1, 2) наблюдаются характерные сигналы протонов для алкалоидной части. Так, например, в спектре ЯМР ^1H соединения (2) сигналы протонов пиридинового кольца анабазина прописываются в области слабых полей: синглет протона Н-4 при 8,68 м.д., дублеты протонов Н-1 и Н-3 при 8,51 м.д. и 7,51 м.д. и дублет дублетов протона Н-2 при 7,44 м.д. Сигналы шести метиленовых протонов Н-6, Н-7, Н-8 проявляются в виде сложного мультиплета в области 1,32–2,00 м.д. Метиленовые протоны Н-9 и протон метиновой группы Н-5 пиперидинового кольца проявляются соответственно при 2,60 м.д. (мультиплет) и 3,03 м.д. (триплет) с КССВ $J = 13$ Гц. Протоны ароматического фуранового кольца Н-10, Н-11' и Н-12' резонируют соответственно в виде дублета, дублета дублетов и дублета при 7,98 м.д., 6,71 м.д. и 7,88 м.д. Амидный протон N-H проявляется синглетом при 10,79 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей отвечает структуре (2).

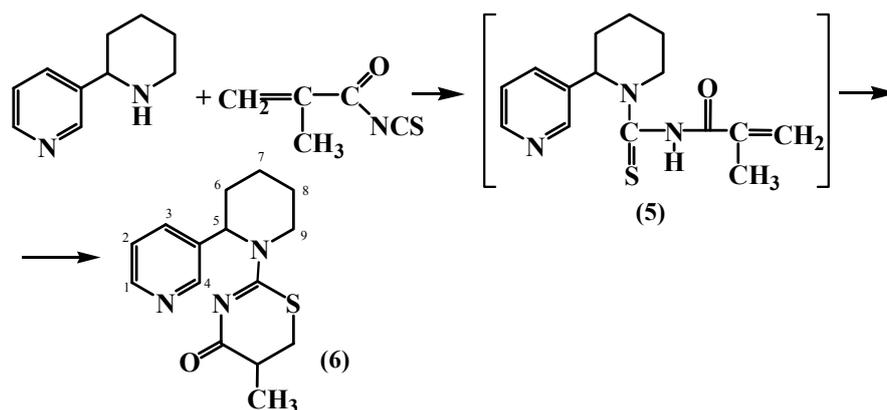
Синтез N-аллилтиокарбамидного производного (3) на основе алкалоида анабазина осуществлен при эквимольном взаимодействии анабазина с аллилизотиоцианатом в спиртовой среде. Далее для нас представляло интерес изучение возможной внутримолекулярной гетероциклизации полученного аллилтиокарбамидного производного (3) в соответствующее 1,3-тиазолиновое производное под действием соляной кислоты. В работе [5] описывается метод получения тиазолиновых гетероциклических производных из соответствующих аллилсодержащих тиомочевин под действием различных реагентов — растворов галогеноводородов и галогенов. Нами установлено, что синтезированное N-аллилтиокарбамидное производное анабазина (3) при его нагревании в течение 5 ч на кипящей водяной бане в запаянной стеклянной ампуле в растворе концентрированной соляной кислоты претерпевает внутримолекулярную гетероциклизацию по схеме:



Установлено, что в результате проведенного кислотного взаимодействия образуется с хорошим выходом производное анабазина с серосодержащим пятичленным гетероциклом — 2-N-анабазино-5-метил-1,3-тиазолин (4), растворимое во многих органических растворителях, кроме предельных углеводородов. Для проведения биоиспытаний на его основе синтезирован его водорастворимый йодметилат 2-N-анабазино-5-метил-1,3-тиазолин (4a).

В спектре ЯМР ^1H соединения (4) сигнал с интегральной интенсивностью одного протона, проявляющийся в виде уширенного дублета в области 5,22 м.д., нами отнесен к экваториальному протону Н-9, который в других исследуемых нами ранее производных анабазина не проявлялся в такой нехарактерной для него слабopольной части спектра. Метиновый протон пиперидинового кольца проявляется в виде триплета, каждый пик которого дополнительно расщеплен дублетами с расстоянием около 3,3 Гц, свидетельствующего о влиянии на него вращения пиридинового и тиазолинового колец относительно пиперидинового.

Аналогичный процесс внутримолекулярной гетероциклизации в соответствующий продукт (6) происходит при взаимодействии алкалоида анабазина с метакрилоилизотиоцианатом в среде ацетона:



Реакция проходит в довольно мягких условиях при температуре 25–30 °С в среде ацетона. Выход и чистота полученного 5-метил-2-(N-анабазинил)-5,6-дигидро-1,3-тиазин-4-она (6) варьировалась в зависимости от скорости и порядка прибавления исходных реагентов. Наиболее высокий выход целевого продукта (6) (41 %) был получен при медленном прикапывании свежеприготовленного ацетонового раствора метакрилоилизотиоцианата к интенсивно перемешиваемому раствору анабазина.

Столь быстрое образование 5-метил-2-(N-анабазинил)-5,6-дигидро-1,3-тиазин-4-она (6) при добавлении метакрилоилизотиоцианата к анабазину, по всей видимости, объясняется тем, что анабазин, находящийся в реакционном растворе в избытке, является довольно сильным основанием и способствует заметному увеличению образования тиольной формы соединения (5), имеющей решающее значение в процессе внутримолекулярной циклизации.

Образование циклического 5-метил-2-(N-анабазинил)-5,6-дигидро-1,3-тиазин-4-она (6) однозначно было доказано отсутствием в спектре ЯМР ¹H метиленовых протонов =CH₂, проявляющихся для аналогичных метакриловых производных двумя дублетами в области 5,70 и 6,00 м.д., а также синглета амидного N-H протона, участвующего в необходимой при циклизации тион-тиольной перегруппировке. Кроме того, в спектре ЯМР ¹H соединения (6) происходит расщепление метильных протонов CH₃ на дублет, свидетельствующее об их взаимодействии с метиновым СН-протоном тиазинового кольца, появляются сигналы метинового и метиленовых протонов в виде мультиплета и двух дублет дублетов, также свидетельствующих в пользу образования соединения (6) по описанной выше схеме циклизации.

Физико-химические константы и данные элементного анализа новых производных анабазина (1–4, 6) представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Физико-химические константы и данные элементного анализа соединений (1–4, 6)

№ соед.	Выход, %	T _{пл.} , °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
1	61	82–85	53,71	4,63	10,68	C ₁₈ H ₁₈ BrN ₃ OS	53,47	4,49	10,39
2	45	173–174	61,12	5,58	13,57	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ S	60,93	5,43	13,32
3	92	масло	–	–	–	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ S	64,33	7,33	16,08
4	50	100–101	64,77	7,62	16,44	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ S	64,33	7,33	16,08
6	41	121–123	62,53	6,96	14,88	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ OS	62,25	6,62	14,52

Синтезированные соединения прошли скрининговые биологические испытания на антибактериальную и противогрибковую активности в МНПХ «Фитохимия» (г. Караганда) и РГКП «Карагандинский областной центр санитарно-эпидемиологической экспертизы» (г. Караганда).

Исследования на антимикробную активность были проведены на следующих соединениях: 4-бром-N-(анабазино-1-карбонотиоил)бензамид (1), N-(анабазино-1-карбонотиоил)фуран-2-карбоксамид (2), 2-N-анабазино-5-метил-1,3-тиазолин (4), йодметилат 2-N-анабазино-5-метил-1,3-тиазолина (4а), йодметилат 2-(N-анабазино)-5-метил-5,6-дигидро-1,3-тиазин-4-она (6).

Изучение антибактериальной и противогрибковой активности вышеуказанных образцов проводилось по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, к грамотрицательным штаммам *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и к дрожжевому

грибку *Candida albicans* методом диффузии в агар (лунок). Препараты сравнения — гентамицин и бензилпенициллина натриевая соль для бактерий и нистатин для дрожжевого грибка *C. albicans*.

Изучение противогрибковой активности вышеуказанных образцов проводилось по отношению к дрожжевому грибку *Candida albicans* и по отношению к условно-патогенному дрожжевому грибку *Candida sake*, *Candida dubliniensis*, *Candida holmii* методом диффузии в агар (лунок). Препарат сравнения — нистатин.

Антимикробная активность каждого образца оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-штаммов (мм). Диаметр зон задержки роста меньше 10 мм и сплошной рост в чашке оценивали как отсутствие антибактериальной активности, 10–15 мм — слабая активность, 15–20 мм — умеренно-выраженная активность, свыше 20 мм — выраженная. Каждый образец испытывался в трех параллельных опытах.

В результате проведенного биоскрининга на антимикробную активность установлено, что почти все исследованные соединения в условиях *in vitro* проявляют либо умеренно-выраженную, либо выраженную антибактериальную и противогрибковую активность. Активность соединений оценивается ниже препарата сравнения — гентамицина (и нистатина для грибов), но выше широко известного антибиотика — бензилпенициллина натриевой соли, различаясь в широте действия относительно некоторых грамположительных (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) и грамотрицательных штаммов (*Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*).

По результатам проведенных биоиспытаний на антибактериальную активность новых синтезированных производных анабазина показано, что данные соединения могут быть предложены для дальнейших углубленных исследований с целью их использования в качестве лекарственных средств, обладающих антимикробным действием.

Список литературы

- 1 Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Кулаков И.В., Мусина Л.А. Алкалоид анабазин и его производные. — Караганда: Глаسير, 2010. — 222 с.
- 2 Пинигина Н.М., Самойлова Т.И., Недоля Н.А., Папцева Н.П., Герасимова В.В. Синтез и иммуномодулирующая активность N-(2-винилоксиэтил)тиомочевин // Хим.-фарм. журн. — 1989. — № 3. — С. 163–165.
- 3 Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. — М.: Химия, 2001. — 192 с.
- 4 Пат. 5190961 США. Производные тиомочевины. Антимикробные и противоязвенные средства на их основе / H.Hirokazu, E.Isamu, K.Shingo, I.Masashi, Y.Yukari, N.Shinegori and A.Norio; опубл. 02.03.93 // РЖХим. — 1995. — 15059П.
- 5 Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Пушин А.Н., Мартынов И.В. Внутримолекулярная циклизация 1-аллил- и 1-металлил-6-амино-2-тиоурацилов // Изв. АН РФ. — 2005. — № 7. — С. 1694.

С.Д.Фазылов, О.А.Нуркенов, Е.М.Тажбаев, И.В.Кулаков,
Т.С.Животова, А.Т.Қажмұратова, Ж.Б.Сатпаева

Анабазин алкалоидының кейбір туындыларының синтезі мен антибактериалды қасиеттері

Мақалада анабазин алкалоидының тиомочевинді, тиазолинді және тиазинді туындыларының синтездері жүргізіліп, антибактериалдық белсенділіктері анықталды. Анабазиннің синтезделген N-аллилтиокарбамидті туындылары, концентрленген тұз қышқылында, тұйықталған шыны ампулада қыздыру кезінде ішкімолекулалық гетероциклизациялану реакциясына түсіп, 2-N-анабазино-5-метил-1,3-тиазолин түзіледі. Антибактериалдық қасиеттерін анықтау мақсатында жүргізілген биоскрининг нәтижесінде барлық зерттелінген қосылыстардың *in vitro* жағдайында орташа немесе айрықша антимикробты және грибка қарсы белсенділіктері көрсетілді.

S.D.Fazylov, O.A.Nurkenov, E.M.Tazhbayev, I.V.Kulakov,
T.S.Zhivotova, A.T.Kazhmuratova, Zh.B.Satpayeva

Synthesis and antibacterial properties of some derivatives of alkaloid anabasine

The data on synthesis and investigation of antibacterial activity of thiourea, thiazole and thiazine derivatives of alkaloid anabasine are given in the article. It is shown that the anabasine derivative synthesized N-allylthiocarbamide undergoes intramolecular heterocyclic cyclization at heating in the soldered glass ampoule at the presence of concentrated hydrochloric acid, forming 2-N-anabasine-5-methyl-1,3-thiazoline. As a result of bioscreening on antibacterial properties it is established that almost all investigated compounds exhibit either moderate-expressed or expressed antimicrobial and antifungal activity in conditions in vitro.

References

- 1 Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Kulakov I.V., Musina L.A. *Alkaloid anabasine and its derivatives*, Karaganda: Glasir, 2010, 222 p.
- 2 Pinigina N.M., Samoilova T.I., Nedolya N.A., Papsheva N.P., Gerasimova V.V. *Chem.-pharm. journal*, 1989, 3, pp. 163–165.
- 3 Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V. *Principles of organic chemistry of medicinal substances*, Moscow: Chemistry, 2001, 192 p.
- 4 Hirokazu H., Isamu E., Shingo K., Masashi I., Yukari Y., Shinegori N. and Norio A., Pat. 5190961 USA, publ. 02.03.93, *Abstract journal on chemistry*, 1995. pp. 15059.
- 5 Sokolov V.B., Aksinenko A.J., Pushin A.N., Martynov I.V. *News of the Academy of Sciences of the Russian Federation*, 2005, 7, p. 1694.

Л.М.Сугралина, Л.К.Салькеева, В.М.Шайхутдинов,
А.В.Омашева, С.О.Кенжетаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
E-mail: sugralinalm@yandex.ru

Исследование огнезащитных свойств нового фосфорсодержащего полимера

Впервые была проведена эмульсионная инверсионная полимеризация стирилфосфоновой кислоты по радикально-цепному механизму. Оптимальные условия полимеризации были подобраны посредством варьирования рецептуры полимеризационной среды. Полученный латекс был использован в качестве пропиточного раствора для исследования антипиреновых свойств синтезированной полистирилфосфоновой кислоты. Было показано, что эмульсию можно отнести ко II-ой группе веществ, которые обеспечивают получение трудновоспламеняемой древесины, следовательно, латекс на основе полистирилфосфоновой кислоты обладает определенными огнезащитными свойствами.

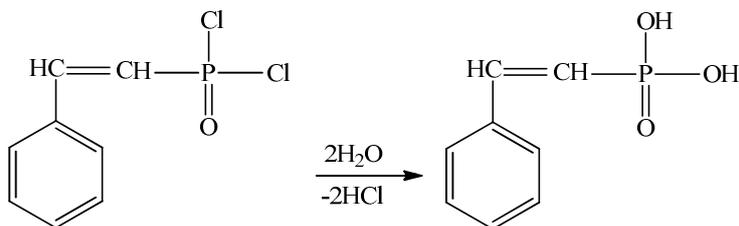
Ключевые слова: фосфорорганические полимеры, фосфорорганические мономеры, стирилфосфоновая кислота, инверсионная эмульсионная полимеризация, латекс, антипирены, огнезащитные свойства.

Фосфорорганические полимеры — термо- и звукоизоляционные материалы, стабилизаторы пластмасс, для них характерны высокая огнестойкость, хорошая адгезия к металлам, стеклу и другим материалам, ионообменные и комплексообразующие свойства, что определяет интерес к их практическому применению [1].

Большинство полимеров, имеющих промышленное значение, горят на воздухе, что является серьезнейшим сдерживающим фактором для их более широкого и разностороннего применения. Введение в полимеры антипиренов, хотя и не способно полностью предотвратить разрушение органических полимеров при контакте с пламенем, однако существенно уменьшает скорость распространения пламени вплоть до получения самозатухающего материала. Наилучший эффект достигается при использовании химически активных антипиренов, в частности, фосфорорганических мономеров, когда замедлитель горения входит в состав полимерной цепи [2]. Наиболее простой и эффективный способ построения таких цепей — гомо- и сополимеризация фосфорорганических мономеров. В связи со сказанным выше мы решили провести исследование, целями которого являются синтез нового гетероатомного полифункционального полимера и исследование его возможных практически ценных свойств.

Экспериментальная часть

Синтез стирилфосфоновой кислоты осуществлялся по следующей схеме:



При охлаждении льдом и перемешивании к 10 мл воды прибавили 2,2 г ранее синтезированного дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты.

Далее смесь выдерживали при 25 °С в течение 30 мин, осадок отфильтровали, высушили на воздухе и получили 1,7 г (94 %) целевого продукта. Полученную стирилфосфоновую кислоту перекристаллизовали из воды. Т. пл. 143–145 °С.

В ИК-спектре стирилфосфоновой кислоты обнаружены полосы поглощения, характерные для следующих функциональных групп: PO — 1290 см⁻¹, C–H — 2828 см⁻¹, C=C — 1621 см⁻¹.

Методика проведения эмульсионной инверсионной полимеризации. В трёхгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, последовательно вводили воду, мономер, инициатор, эмульгатор и циклогексан. В качестве инициатора был взят ДАК, в качестве органической фазы — циклогексан, эмульгатора — твин-85. Реакционную смесь перемешивали 3 ч при

температуре 60 °С. Полученную эмульсию осадили в ацетон и получили аморфный порошок белого цвета.

Методика определения огнезащитной эффективности средств огнезащиты. Образцы древесины (сосна) изготавливали в виде прямоугольных брусков с поперечным сечением 10×10 мм и длиной вдоль волокон 50 мм.

На сухие и взвешенные образцы (по три для каждого пропиточного раствора) со всех сторон наносили пропиточные составы и сушили в течение 21 суток (органические растворители) при температуре 25 °С. Высушенные образцы взвешивали с точностью до 0,001 г. По разности массы образца до нанесения покрытия и перед сжиганием определили привес покрытия.

Огневое испытание осуществляли в керамическом коробе с установленной внутри газовой горелкой. Образец закрепляли в держателе и опускали в керамический короб, где уже была включена газовая горелка. По истечении двух минут газовую горелку выключали и оставляли образец в приборе до остывания. Остывший образец извлекали и выдерживали при температуре 20 °С до постоянной массы, после чего проводили взвешивание.

Результаты и обсуждение

В последнее время ненасыщенные фосфорорганические соединения и полимеры на их основе приобретают все большее практическое значение и находят самое разнообразное применение, начиная с техники и заканчивая медициной [3, 4].

Одним из таких фосфорорганических соединений является стирилфосфоновая кислота. Её производные очень хорошо изучены в лаборатории химии высокомолекулярных соединений химического факультета Карагандинского государственного университета им. Е.А.Букетова. Также исследованы свойства и реакционная способность самой стирилфосфоновой кислоты в свободнорадикально-цепных процессах [5].

В продолжение исследования реакционной способности стирилфосфоновой кислоты мы решили изучить ее полимеризационные свойства, проведя процесс в эмульсии. Эмульсионная полимеризация этого мономера может иметь свои особенности и отличия по сравнению с эмульсионной полимеризацией известных виниловых мономеров [6].

Для проведения эмульсионной полимеризации мономер предварительно диспергируется в жидкости, практически не растворяющей ни мономер, ни полимер, обычно в воде, и в виде эмульсии подвергается полимеризации. Но исследуемый мономер растворяется в воде, следовательно, для синтеза полимера возможна инверсионная эмульсионная полимеризация, когда водный раствор гидрофильного мономера эмульгируется в гидрофобной органической жидкости в присутствии эмульгатора. В качестве инициатора полимеризации применяются вещества, растворимые в воде или органических растворителях. По механизму полимеризации такие инверсионные эмульсионные системы почти не отличаются от обычных систем. Осуществив такой процесс, нам удалось получить латекс полистирилфосфоновой кислоты.

В последние годы приобретает все большую актуальность проблема придания огнезащитных свойств полимерным материалам различной природы и назначения. В настоящее время существует широкий ассортимент антипиренов, представляющих собой гетероатомные органические и неорганические соединения чрезвычайно разнообразного химического строения, который, тем не менее, не способен в достаточно полной мере удовлетворить нужды бурно развивающейся полимерной промышленности.

В связи с этим интенсифицировались научные исследования по разработке и внедрению средств огнезащиты полимерных материалов, среди которых особое место занимают фосфорорганические соединения.

Как известно, наиболее распространенным строительным материалом традиционно является древесина и другие целлюлозосодержащие материалы (ЦСМ) и изделия из них. Однако, наряду с достоинствами, выгодно отличающими её от других строительных материалов, древесина и ЦСМ обладают недостатками, главными из которых являются легкая воспламеняемость и горючесть. Одним из наиболее эффективных средств огнезащиты древесины и ЦСМ является пропитка — введение в материал специальных веществ — антипиренов.

Оценку противопожарной эффективности выбранных потенциальных средств огнезащиты древесины осуществляли согласно ГОСТу 16363–76 [7].

После огневой обработки образец древесины, не пропитанный исследуемыми растворами, полностью терял свою форму (рис. 1).

Образцы древесины, обработанные пропиточными растворами исследуемых полимерных фосфорорганических веществ, полностью или частично сохраняли свою форму после огневой обработки (рис. 2, 3).



Рисунок 1. Образец необработанной древесины после огневой обработки

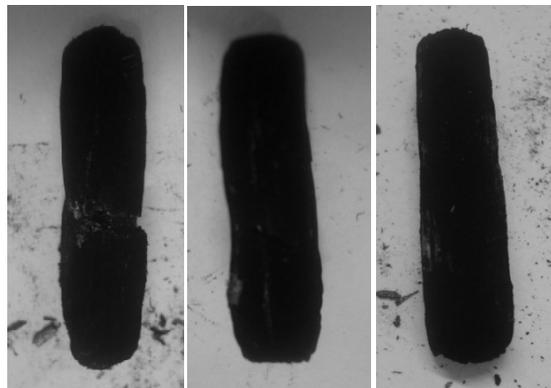


Рисунок 2. Образцы древесины, пропитанные 0,5 % раствором эмульсии, после огневой обработки

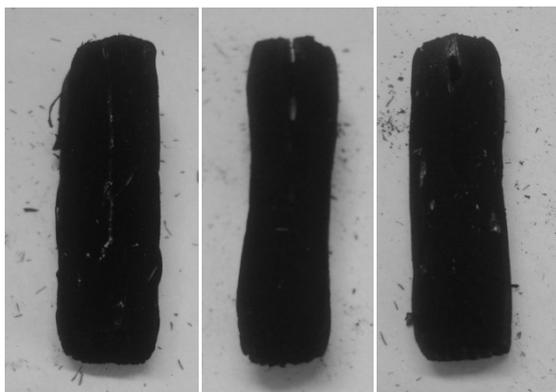


Рисунок 3. Образцы древесины, пропитанные 5 % раствором эмульсии, после огневой обработки

В процессе сжигания наблюдалось небольшое выделение дыма, но не происходило самозатухания пропитанного бруска, что свидетельствует о наличии определенных антипиреновых свойств полистирилфосфоновой кислоты.

Оценку огнезащитной эффективности определяли по потере массы образца после сгорания по формуле

$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100,$$

где m — потеря массы, %; m_1 — масса образцов древесины после пропитки, г; m_2 — масса образцов до пропитки, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех определений для каждого пропиточного раствора. Результаты представлены в таблице.

В соответствии с ГОСТом 16363–76, если потеря массы составляет не более 9 %, то вещества относят к I-ой группе огнезащитной эффективности, более 9 %, но менее 30 % — ко II-ой группе. I и II-е группы веществ обеспечивают получение трудновоспламеняемой древесины. Если потеря массы составляет 30 % и более, то эти вещества не обеспечивают огнезащиты и относятся к III-ей группе. Следовательно, эмульсия на основе полистирилфосфоновой кислоты, использованная в качестве пропиточного раствора, может быть отнесена ко II-ой группе огнезащитной эффективности.

Оценка огнезащитной эффективности латекса полистирилфосфоновой кислоты

Название вещества	Масса образцов древесины до пропитки, г (m_2)	Масса образцов древесины после пропитки, г (m_1)	Масса образцов древесины после сжигания, г	Потеря массы, % (m)
Эмульсия на основе полистирилфосфоновой кислоты [0,54 %]	1,5287	1,5435	1,2078	21,74
	1,7387	1,7522	1,4226	18,81
	1,6575	1,6730	1,3370	20,08
Эмульсия на основе полистирилфосфоновой кислоты [5,43 %]	1,8377	1,8545	1,5823	15,99
	1,4968	1,5187	1,5923	15,75
	1,8768	1,8901	1,5627	15,19
	1,7112		0,0801	95,32

Таким образом, в результате выполненной работы синтезирован полифункциональный фосфорорганический мономер, на основе которого впервые был получен полимер методом инверсионной эмульсионной полимеризации, подобраны оптимальные условия проведения процесса (рецептура, температура). Синтезированный латекс полистирилфосфоновой кислоты исследован на огнезащитные свойства. Установлено, что эмульсия на основе полученного высокомолекулярного соединения проявляет определенные антипиреновые свойства и может потенциально найти применение в качестве пропитывающего состава.

Список литературы

- 1 Шулындин С.В., Левин Я.А., Иванов Б.Е. Сополимеризация непредельных фосфорорганических мономеров // Успехи химии. — 1981. — Т. 50. — С. 1653.
- 2 Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин Ал.Ал. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // Успехи химии. — 1984. — Т. 53. — С. 326.
- 3 Макаров К.С., Соловьева Т.К., Ткачик И.Н. Сополимеризация диеновых фосфорорганических мономеров // Высокомолекулярные соединения. — 1972. — Т. 14. — С. 829.
- 4 Пурдела Д., Вьлчану Р. Химия органических соединений фосфора. — М.: Химия, 1972. — 752 с.
- 5 Исакова Ж.Б., Смаилов Д.К., Кажмуратова А.Т. и др. Сополимеризация бутадиена с винилбутиловым эфиром // Химический журнал Казахстана. — 2009. — № 2. — С. 75.
- 6 Куренков В.Ф., Верижникова Л.С., Мягченков В.А. Инверсионная эмульсионная полимеризация акриламида в присутствии NaOH // Высокомолекулярные соединения. — 1984. — Т. 26. — С. 535.
- 7 Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. — М.: Химия, 1976. — 160 с.

Л.М.Сұғралина, Л.Қ.Сәлкеева, В.М.Шайхутдинов, А.В.Омашева, С.О.Кенжетаяева

Жаңа фосфорқұрамды полимерлердің оттан қорғау қасиеттерін зерттеу

Алғаш рет стирилфосфон қышқылының радикалды-тізбекті механизм бойынша эмульсионды инверсионды полимерленуі жүзеге асырылды. Полимерленудің қолайлы жағдайы полимеризациялық ортаның рецептурасын түрлендіру арқылы таңдап алынды. Алынған латекс синтезделген полистирилфосфон қышқылының оттан қорғау қасиеттерін зерттеу үшін сіндіру ерітіндісі ретінде қолданылды. Эмульсияны II-ші топ заттарына жатқызып, қиын жанатын ағашты алуға болатынын, олай болса, полистирилфосфон қышқылының негізіндегі латекс белгілі отқа төзімді қасиетке ие болатыны көрсетілді.

L.M.Sugralina, L.K.Salkeyeva, V.M.Shaikhutdinov, A.V.Omasheva, S.O.Kenzhetayeva

Investigation of fireproofing properties of the novel phosphorus-containing polymer

For the first time emulsion inversion polymerization of styrylphosphonic acid by a free-radical chain mechanism was carried out. Optimum conditions of polymerization were selected by means of varying compounding of polymerization medium. The latex obtained was used as an impregnating solution for research of fireproofing properties of polystyrylphosphonic acid synthesized. It was shown that the emulsion could be re-

ferred to II group of materials which provided obtaining hardly inflammable wood. Hence, the latex on the basis of polystyrylphosphonic acid possesses definite fireproofing properties.

References

- 1 Shulyndin S.V., Levin J.A., Ivanov B.E. *Uspekhi Khimii* [Successes of chemistry], 1981, 50, p. 1653.
- 2 Halturinskii N.A., Popova T.V., Berlin A.I. *Uspekhi Khimii* [Successes of chemistry], 1984, 53, p. 326.
- 3 Makarov K.S., Solov'eva T.K., Tkachik I.N. *High molecular compounds*, 1972, 14, p. 829.
- 4 Purdela D., Vylchanu R. *Chemistry of organic compounds of phosphorus*, Moscow: Khimiya, 1972, 752 p.
- 5 Iskakova Zh.B., Smailov D.K., Kazhmuratova A.T. et. al. *Chemical journal of Kazakhstan*, 2009, 2, p. 75.
- 6 Kurenkov V.F., Verizhnikova L.S., Myagchenkov V.A. *High-molecular compounds*, 1984, 26, p. 535.
- 7 Kodolov V.I. *Combustibility and fire resistance of the polymeric materials*, Moscow: Khimiya, 1976, 160 p.

V.N.Fomin¹, Yu.Yu.Smolenkov², E.P.Vassilets¹, I.E.Rozhkovoy¹¹Academician Y.A.Buketov Karaganda State University;²Institute of problems of complex development of bowels of the Earth of RK, Karaganda
E-mail: vitfomin@mail.ru**Reactions of some 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphanes with benzaldehyde**

The article describes the interaction of 5-methylthio-, 5-N,N-dimethylamino-2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphanes and 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinane with benzaldehyde. It has been given the comparative evaluation of reactivity of the phosphinanes studied. The conclusions about the effect of substituents at the 5th position on the phosphinanes reactivity were made on the basis of quantum-chemical calculations and experiment data.

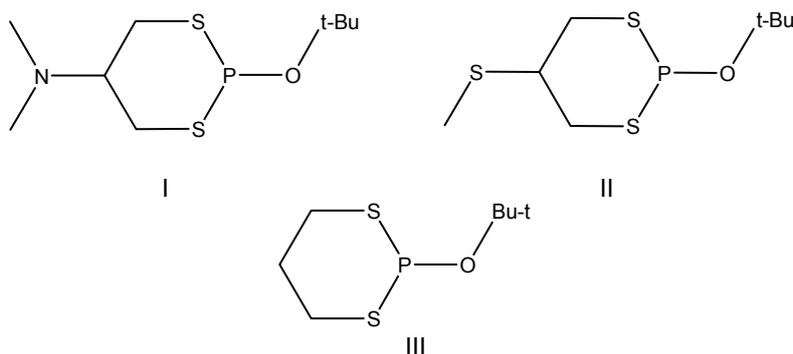
Key words: 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinane, 1,2-dithiolanes, 5-N,N-dimethylamino-1,3,2-dithiophosphinane, 5-methylthio-1,3,2-dithiophosphinane.

At the present time 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphanes remain quite unexplored. The monograph [1] summarizing data about thioderivatives of phosphorus (III) acids does not contain any mentions about the compounds of this type. Analysis of the recent literature revealed a low activity of research in this area. However, it was revealed the attention of researchers to 5-methylthio- and 5-N,N-dimethylamino-1,2-dithiolanes, corresponding to the latter dithianes and their functional derivatives [2,3]. This interest is caused by high insecticide activity of many compounds of this series. The insecticides obtained on their basis, are highly effective and safe for non-target animals. Compounds with phosphonatic structure are also known for insecticidal properties. The combination of the anticholinesterase properties of phosphonates with the sodium-blocking activity of 5-methylthio- and 5-N,N-dimethylamino-1,2-dithialane is possible to give selective insecticides with low application rates.

The elegant method of obtaining a large number of compounds of this class may be the interaction of the corresponding 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphanes with electrophilic reagents.

We obtained 5-methylthio- and 5-N,N-dimethylamino-2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphanes in order to estimate the reactivity of 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphanes in reactions with electrophilic reagents. Previously studied methods [2–4] were used for the synthesis of these compounds.

Some differences in the reactivity of phosphites were found in the reaction of these compounds with ethylbromide [4] (the classical Arbuzov reaction). It is logical to assume that the heteroatom in the position 5 of initial dithiophosphanes or related methyl groups affect the reactivity of phosphites in any way.



During the experiments, it was found that 5-N,N-dimethylamino-1,3,2-dithiophosphinane interacts with benzaldehyde less actively than its sulfur-containing analog. The reason of this might be the reduction of the electron density on the phosphorus atom under the influence of nitrogen, as well as competitive reversible binding of electrophilic nitrogen or the screening effect of the methyl groups. Quantum chemical calculations were carried to determine the effect of the substituent in the 5-position on the reactivity of phosphinanes. The results of quantum chemical calculations are presented in Table 1.

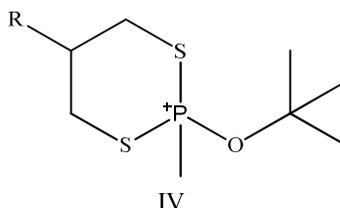
Table 1

The comparative characteristic of electric charges on atoms of various phosphites

Substance	Charge on atom of phosphorus	Charges of other atoms
2- <i>tert</i> -butoxy-5-N,N-dimethylamino-(1,3,2)-dithiaphosphinane (I)	0.6309	S (1,3: -0.2636), -0.2640, N (5: -0,3000), O: -0,6185
2- <i>tert</i> -butoxy-5-S-methylthio-(1,3,2)-dithiophosphinane (II)	0.6360	S (1,3: -0.2646), -0.2744, S (5: -0,1133), O: -0.6170
2- <i>tert</i> -butoxy-1,3,2-dithiaphosphinane (III)	0.6414	S (1,3: -0.2758), -0.2755, O: -0.6217

As seen from the table, positive charge on the phosphorus atom is slightly higher in the sulfur compounds (II) than in the nitrogen analogues (I). Consequently, observed behavior can not be explained by the electronic influence of nitrogen on phosphorus. Negative charges on the hetero atoms in the 5-position is quite close in value, but on the nitrogen electron density is slightly higher than on the sulfur atom. Thus, the nitrogen atom has to compete with the phosphorus atom for the electrophile is somewhat stronger than the sulfur atom. These data can explain higher time of the nereistoxine derivant reactions in comparison with the sulphur-containing analogue.

The stability of the quasi-phosphonic ions was estimated by the computational method on the example of model P-methylated compounds (IV).

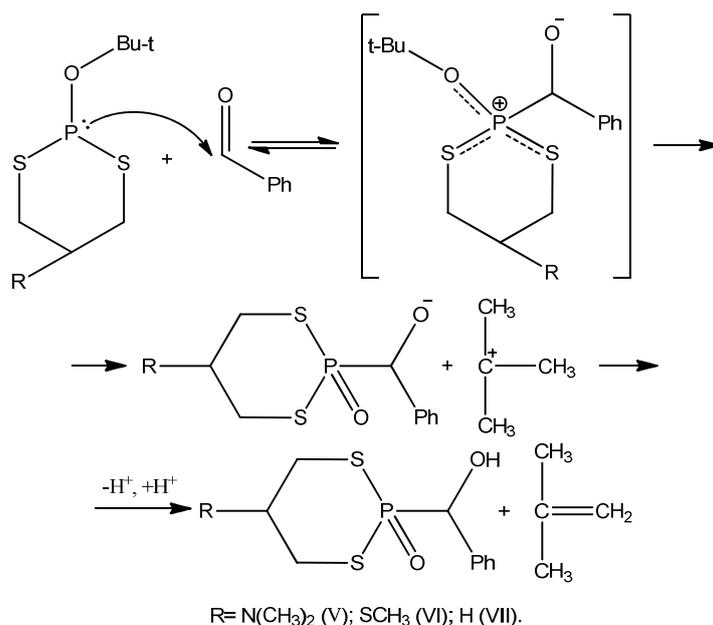


The calculation showed that the quasi-phosphonic ion formed from the charotoxine derivative ($R=SCH_3$, Heat of formation = 2.04284 kcal/mole) was more stable than nitrogen analogues ($R=N(CH_3)_2$, Heat of formation = 7.71074 kcal/mole). The calculation does not allow us to say which factor causes the difference in reactivity of the considered phosphites. Perhaps it could be a more or less consistent effect of shielding of the reaction center by methyl groups and the reversible binding of the electrophile to the heteroatom at the position 5. Confirmation of this conclusion can be data obtained from the reaction of benzaldehyde with unsubstituted 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinane (III). The rate of reaction of this pair of reagents in the chosen conditions is 20–25 % higher than in the case of 5-substituted phosphinanes (I, II). Obviously, there is no possibility of competition for electrophile in the unsubstituted phosphinane (III). Compared to the compounds (I, II) an increased positive charge on the phosphorus atom does not lead to an increase in reaction time. The latter fact leads to the conclusion that the speed of the process is not determined by the speed of the initial attack of benzaldehyde, but stability of the quasi-phosphonic intermediate formed.

It is known [1] that the stability of the quasi-phosphonic cation depends on the nature of atoms surrounding the phosphorus atom. Oxygen phosphites form the least stable ions. Most stable cations are derived from trithiophosphites. Most authors explain the high stability of the sulphur-containing ions of quasi-phosphonium by relatively low electronegativity of sulfur (a slight negative inductive effect does not destabilize the cation). We can agree with this. It should be noted that sulfur and phosphorus are the elements of one period. This substantially facilitates the redistribution of the electron density in the intermediate (IV).

Given the above, the mechanism of phosphorylation of benzaldehyde by 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinanes can be represented by the scheme given below.

Zwitterion is formed as a result of the quaternization of the phosphorus atom, the positive charge is delocalized with sulfur atoms and oxygen. The intermediate eliminates *tert*-butyl cation as a result of intramolecular redistribution of bonds. The resulting ion pair are stabilized by the proton migration.



Summing up the results of the investigation carried out, the following conclusions can be made:

- 1) The reaction of 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinane, 5-methylthio- and 5-*N,N*-dimethylamino-2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinanes with benzaldehyde was investigated.
- 2) On the basis of the experimental data and the quantum-chemical calculations assumptions of the reaction mechanism and the substituent influence in position 5 of phosphinanic cycle on a process course can be done.
- 3) Three new compounds were obtained, two of which contain a fragment which is responsible for the insecticide activity in the structure.

The experimental part

Quantum chemical calculations were performed by using the PM6 method with the help of MOPAC2009 software package.

IR spectra were recorded on a UR-20 instrument in tablets of potassium bromide.

Cryoscopic molecular weight was determined by the Rastay method in camphor. Error of the method is less than 5 %.

Phosphorus content in the products was determined by mineralization, fusion with nitrate and sodium hydroxide followed by precipitation from the acidified solution of the mineralized substance of the ammonium salt of the molybdenum-phosphoric acid and its gravimetric analysis.

Reaction of 2-*tert*-butoxy-5-*N,N*-dimethylamino-1,3,2-dithiophosphinane with benzaldehyde. The mixture of 2.53 g of the phosphinane (0.01 mol) and 1.06 g of benzaldehyde (0.01 mol) was heated without solvent at temperature 60–70 °C in the device for isobutylene collecting. After heating the reaction mixture to the desired temperature, the reaction is completed in 35–45 minutes (there is discontinuation of isobutylene). The resulting viscous mass was treated twice with hexane (10 ml portions) under ice-cooling and air-dried. After recrystallization from the mixture of benzene and hexane, the product V (5-(dimethylamino)-2-(hydroxy(phenyl)methyl)-1,3,2-dithiophosphinane-2-oxide) yield is 88 %.

Molecular formula: C₁₂H₁₈NO₂PS₂. m.p.=123.1–124.2 °C.

M_{exp.}=291.24; M_{theor.}=303.38.

It is found, %: C 47.42; H 5.76; O 10.21; P 10.04; S 20.89; N 4.41.

It is calculated, %: C 47.51; H 5.98; O 10.54; P 10.21; S 21.14; N 4.62.

IR-spectrum, cm⁻¹: N(*tert*) 1096; C-S 642; P=O 1285; P-C 712; C-O-H 1126, 2885–2868.

Reaction of 2-*tert*-butoxy-5-methylthio-1,3,2-dithiophosphinane with benzaldehyde. The mixture of 3.84 g of 2-*tert*-butoxy-5-methylthio-1,3,2-dithiophosphinane (0.015 mol) and 1.59 g of benzaldehyde (0.015 mol) was heated without solvent at temperature 60–70 °C in the device for isobutylene collecting. After heating the reaction mixture to the desired temperature, the reaction is completed in 30–40 minutes (the termination of allocation of isobutylene is observed). The received slush is processed with hexane (portions

on 10 ml) when cooling by ice twice and dry up on air. The resulting viscous mass was treated twice with hexane (10 ml portions) under ice-cooling and air-dried. After recrystallization from the mixture of benzene and hexane, the product VI (2-(hydroxy(phenyl)methyl)-5-(methylthio)-1,3,2-dithiophosphinane-2-oxide) yield is 91 %.

Molecular formula: $C_{11}H_{15}O_2PS_3$. m.p.=122.3–123.8 °C.

$M_{\text{exp}} = 294.14$; $M_{\text{theor.}} = 306.4$.

It is found, %: C 43.01; H 4.74; O 10.21; P 9.99; S 31.24.

It is calculated, %: C 43.12; H 4.93; O 10.44; P 10.11; S 31.39.

IR-spectrum, cm^{-1} : C–S 654; P=O 1281; P–C 689; C–O–H 1114, 2885–2870.

Reaction of 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinane with benzaldehyde. The mixture of 3.15 g of 2-*tert*-butoxy-1,3,2-dithiophosphinane (0.015 mol) and 1.59 g of benzaldehyde (0.015 mol) was heated without solvent at temperature 60–70 °C in the device for isobutylene collecting. After heating the reaction mixture to the desired temperature, the reaction is completed in 25–30 minutes (the termination of allocation of isobutylene is observed). The resulting viscous mass was treated twice with hexane (10 ml portions) under ice-cooling and air-dried. After recrystallization from the mixture of benzene and hexane, the product VII (2-(hydroxy(phenyl)methyl)-1,3,2-dithiophosphinane-2-oxide) yield is 96 %.

Molecular formula: $C_7H_{15}OPS_2$. m.p.=123.5–124.1 °C.

$M_{\text{exp}} = 204.35$; $M_{\text{theor.}} = 210.3$.

It is found, %: C 43.01; H 4.74; O 10.21; P 9.99; S 31.24.

It is calculated, %: C 39.98; H 7.19; O 7.61; P 14.73; S 30.49.

IR-spectrum, cm^{-1} : P=O 1278; P–C 690; C–O–H 1115, 2880–2870.

References

- 1 Pudovik A.N., Batyeva E.S., Sinyashin O.G. The thioderivatives of trivalent phosphorus acids. — Moscow: Nauka, 1990. — 157 p.
- 2 Teuber L., Christophersen C. Synthesis and Thermal Stability of 4-Substituted 1,2-Dithialanes // Acta Chem. Scand. — 1988. — B42. — P. 629–634.
- 3 Mitsudera H., Kamikado T. et al. Synthesis and Biological Activity of 4-alkylthio-1,2-dithialanes and Related Compounds // Agric. Biol. Chem. — 1990. — Vol. 54 (7). — P. 1719–1722.
- 4 Smolenkov M.Yu. et al. Interaction of *tert*-butyldithiophosphites with phenylacetylene // Bulletin of KarSU. Series Chemistry. — 2008. — No. 1(49). — P. 54–57.

В.Н.Фомин, Ю.Ю.Смоленков, Е.П.Василец, И.Е.Рожковой

Кейбір 2-*трет*-бутокси-1,3,2-дитиофосфинандардың бензальдегидпен әрекеттесуі

Мақалада 2-*трет*-бутокси-1,3,2-дитиофосфин, 5-метилтио- және 5-N,N-диметиламино-2-*трет*-бутокси-1,3,2-дитиофосфинаның бензальдегидпен әрекеттесуі келтірілген. Фосфинаның реакцияны қабілеттілік салыстырмалы бағасы берілген. Эксперименттің нәтижесі және квантты-химиялық есептер негізінде фосфинаның реакция қабілеттілігінің 5 орынға орынбасу әсеріне қорытынды жасалды.

В.Н.Фомин, Ю.Ю.Смоленков, Е.П.Василец, И.Е.Рожковой

Взаимодействие некоторых 2-*трет*-бутокси-1,3,2-дитиофосфинов с бензальдегидом

В статье описано взаимодействие 2-*трет*-бутокси-1,3,2-дитиофосфина, 5-метилтио- и 5-N,N-диметиламино-2-*трет*-бутокси-1,3,2-дитиофосфинов с бензальдегидом. Приведена сравнительная оценка реакционной способности этих фосфинов. На основании данных эксперимента и квантово-химических расчетов делаются выводы о влиянии заместителя в положении 5 на реакционную способность фосфинов.

Е.М.Тажбаев¹, М.Ж.Буркеев¹, А.Т.Кажмуратова¹, Т.С.Жумагалиева¹,
С.Д.Фазылов², О.А.Нуркенов², Ж.Б.Сатпаева²

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

²Институт органического синтеза и углекислотной Республики Казахстан, Караганда

E-mail: kazhmuratova@mail.ru

Разработка лекарственных пленок на основе алкалоида анабазина и полифункциональных полимеров

В статье приведены данные по получению и исследованию экспериментальных лекарственных пленок с алкалоидом анабазином на полимерной основе. Разработаны рецептура и методика приготовления новых лекарственных форм, испытаны их качественные характеристики и биодоступность лекарственного вещества из полимерной матрицы. Установлено, что, регулируя факторы, влияющие на процесс набухания и растворения пленок, можно создать форму с регулируемой подачей биологически активного вещества в орган-мишень.

Ключевые слова: трансдермальные терапевтические системы, алкалоид, полимеры, влагопоглощение, адгезия, время потери прочности.

В последнее время активно проводятся работы по созданию аппликационных лекарственных форм для введения биологически активных веществ в организм через кожу или слизистые оболочки. Эти лекарственные формы на полимерных носителях получили название трансдермальных терапевтических систем (ТТС). Наличие огромного количества ценных и интересных свойств у ТТС вызывает массу идей и инициирует новые открытия в области фармацевтической химии полимеров. Наибольшее практическое значение и распространение в настоящее время нашли ТТС на основе биоразлагаемых и биодеструктурируемых полимеров. В первую очередь, это касается лекарственных пленок, апплицируемых на слизистые поверхности и обеспечивающих контролируемую длительную подачу лекарственных веществ в организм, по заранее заданной программе. Благодаря контролируемой подаче лекарств нет резких колебаний их концентраций в организме, следовательно, нет колебаний лечебного эффекта, исключаются передозировка и обусловленные ими побочные эффекты, уменьшается количество лекарства, потребляемого на курс лечения, обеспечивается поступление лекарственных препаратов непосредственно в системное кровообращение [1–8].

Трансдермальные терапевтические системы обеспечивают альтернативный способ назначения препаратов, которые не могут быть введены иначе, или их традиционный пероральный путь введения менее эффективен из-за их нестабильности в желудочно-кишечном тракте, узкого терапевтического коридора или короткого периода полувыведения. В ТТС лекарственная молекула диффундирует из медикамента в поверхность кожи, затем препарат проходит сквозь роговой слой и достигает эпидермиса, а потом и дермы, где васкулярная сеть переносит его молекулы к органам.

Однако большинство предложенных для медицинского применения ТТС не удовлетворяют или частично удовлетворяют этим требованиям. Например, используемые в качестве полимерной основы полиуретаны или соли альгиновой кислоты длительное время превращаются в гель, кроме того, для их гелеобразования не всегда достаточно секреторных выделений, и поэтому необходимо увлажнять или вымывать рану со слабой секрецией специальным раствором, в противном случае гелевую пробку придется удалять из раны пинцетом. Имеется ряд и других трудностей использования известных полимеров. В связи с этим актуальным становится вопрос поиска новых полимерных основ для создания лекарственных аппликационных форм с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В связи с этим особый интерес представляют дивиниловые мономеры, наличие двух двойных связей в молекулах которых обеспечивает образование на их основе полимеров сетчатой структуры [8]. В результате испытаний ранозаживляющих свойств со- и терполимеров β -винилоксиэтиламида акриловой кислоты (β -ВОЭА АК) было обнаружено, что сополимер дивинилового мономера с метакриловой кислотой (МАК) на поверхности кожи образует пленку. Это свойство сополимера использовано в дальнейшем для получения лекарственных пленок. Экспериментально установлено, что наилучшими пленкообразующими свойствами обладает сополимер β -ВОЭА АК с МАК состава 13,2:86,8 мол.% соответственно.

В пленочную массу в качестве биологически активной составляющей, обеспечивающей антибактериальные и противовоспалительные свойства ТТС, включен алкалоид анабазин.

В настоящее время установлено, что лечебный эффект лекарственного средства обеспечивается комплексным взаимодействием активных и вспомогательных веществ, в связи с этим большое внимание уделяется разработке новых полимерных основ, обеспечивающих необходимое фармако-терапевтическое действие и структурно-механические свойства лекарственного препарата. Одним из важных медико-фармацевтических требований, предъявляемых к основам, входящим в состав мягких лекарственных форм, является дегидратирующее действие, которое достигается путем использования вспомогательных веществ. Они способствуют повышению качества, стабильности и эффективности таких традиционных лекарственных форм, как пленки.

В связи с этим для повышения паропроницающей способности и пластичности лекарственной пленки (ЛП) в состав пленочной массы включили глицерин. Полученный гелевый состав характеризовался однородностью, легко наносился на кожу, образуя пленку. Состав пленочной массы представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав экспериментальных пленок

№	Компоненты, %	Пленка 1	Пленка 2	Пленка 3
1	β -ВОЭА АК с МАК	8,9	8,8	9
2	Глицерин	1	0,4	1
3	Анабазин	0,17	0,18	1
4	Вода	до 100 %		

Оценка качества полученных пленок складывается из ряда показателей, основными из которых являются: внешний вид, влагопоглощение, адгезия, время потери прочности, рН водной вытяжки и др.

Как показали испытания, компонентный состав пленок во многом определяет их свойства. Одним из достоинств аппликационных лекарственных форм на гидрофильной основе является их способность сорбировать избыточную жидкость из раневой области. Прогнозировать эту способность на примере пленок с большой достоверностью можно по показателю влагопоглощения, характеризующему скорость набухания и растворения лекарственной пленки в воде.

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 1, отображают зависимость общей массы поглощенной воды в граммах от времени проведения опыта. Полимерные основы ЛП-1 и ЛП-2 с меньшим количеством БАВ подвержены набуханию в большей степени, чем ЛП-3.

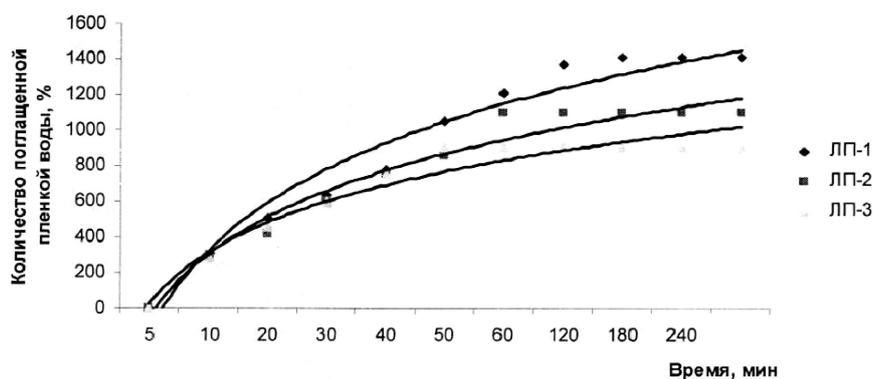


Рисунок 1. График зависимости количества поглощенной воды пленок от времени экспозиции

Уменьшение набухающей способности полимера в присутствии алкалоида может быть обусловлено образованием комплексов «полимер–лекарство», что приводит к возникновению более компактных макромолекулярных структур, обеспечивающих контракцию геля. Комплексообразование с лекарством делает испытуемый полимер перспективным объектом для создания ТТС с пролонгированным действием.

Показателем, характеризующим скорость и степень набухания пленки в водной среде, которое приводит к разрушению структуры и превращению пленки в легко деформируемый гель, является время потери прочности (ВПП). Поскольку пленка, накладываемая на рану, должна обладать свойством быстро впитывать раневой экссудат и превращаться в мягкий гель при избытке влаги, то ВПП должно быть минимальным.

Полученные в ходе эксперимента результаты можно отобразить следующей диаграммой зависимости ВПП от состава ЛП (рис. 2).

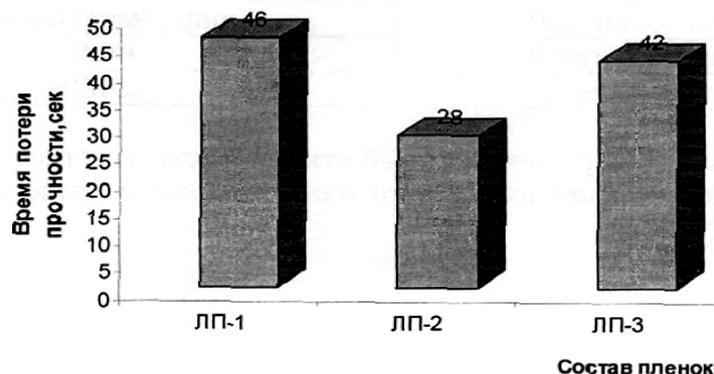


Рисунок 2. Диаграмма зависимости ВПП от состава пленок

Результаты испытаний экспериментальных пленок показали, что изготовленные нами аппликационные формы теряют прочность за короткий интервал времени. Это время для любого из предложенных образцов значительно короче времени потери прочности наиболее распространенных пленок, определенного в аналогичных условиях (более 5 мин).

Для длительного и эффективного воздействия на патологический очаг необходимо хорошее сцепление полимерной основы с субстратом. Этот показатель характеризуется величиной адгезии. Из экспериментальных данных, представленных в таблице 2, видно, что сила сцепления экспериментальных аппликационных форм с поверхностью субстрата увеличивается пропорционально повышению в их составе содержания пластификатора — глицерина.

Т а б л и ц а 2

Зависимость адгезивных свойств экспериментальных пленок от состава

	ЛП-1	ЛП-2	ЛП-3
Средняя масса гирь, вызвавшая отклеивание ЛП (г)	145	90	150
Сила отрыва $H \cdot 10^{-3}$	1421	882	1470

Полученные нами экспериментальные пленки имеют удовлетворительную адгезию по сравнению с известными аналогами. Определяющее влияние на силу сцепления пленки с поверхностью оказывает доля пластификатора (глицерина) в составе пленки. Так, ЛП-1 и ЛП-3 значительно превосходят ЛП-2 по этому показателю.

Одним из важных условий для эффективного применения аппликационных форм, наносимых на открытые раны, является отсутствие их влияния на рН пораженного очага, а в случае гнойных ран — слабая нейтрализация кислой флоры. Предложенную нами основу можно характеризовать как нейтральную, а пленка, в зависимости от состава, имеет рН 7,1–7,5. Эти факторы положительно характеризуют лекарственную форму, предназначенную для аппликаций на раны, при этом слабощелочная среда, которую создает пленка, будет препятствовать росту некоторых микробов.

Приведенные выше качественные характеристики пленок непосредственно связаны с процессом заживления ран, но для фармацевтики важна еще и стабильность лекарственной формы при хранении. В связи с этим для аппликационных лекарственных форм применяется такая характеристика, как потеря в массе при высушивании. Высушивание проводили в сушильном шкафу в течение 5 ч при температуре 110–115 °С. Испытуемые пленки теряют от 10 до 18 % влаги, что вполне приемлемо для лекарственных пленок ранозаживляющего действия.

Кроме качественных характеристик пленок, необходимо знать степень высвобождения БАВ из полимерной основы. Исследование высвобождения БАВ в среду проводили с использованием кондуктометрического метода анализа для оптимального состава пленок, что соответствует ЛП-1 (рис. 3). Измерения проводили на кондуктометре марки CONDUCTIVITY METER (Hungary). Для устранения погрешности измерений, связанной с изменением температуры исследуемых растворов, применяли термостат ИТИ-2/77 (Poland). Критерием количественной оценки высвобождения биологически активного вещества являлась величина удельной электропроводимости (χ), которую измеряли через определенный интервал времени.

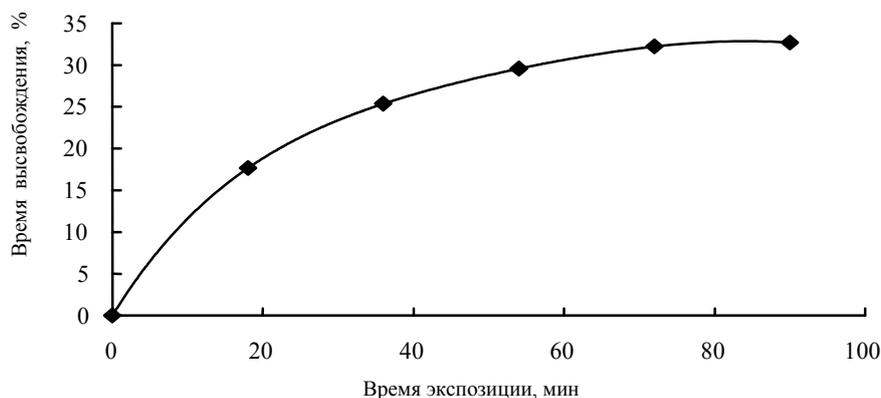


Рисунок 3. Кинетика высвобождения анабазина из экспериментальных пленок

На основании кондуктометрических данных можно заключить, что в начальный момент времени наблюдается резкое возрастание скорости высвобождения. В дальнейший период времени (порядка 20–30 мин) концентрация анабазина в поверхностных слоях матрицы-носителя приближается к постоянной, о чем свидетельствует конечный участок кривой (рис. 3).

Предложенный нами способ трансдермальной доставки лекарственного препарата — алкалоида анабазина обеспечивает непрерывное дозирование на протяжении продолжительного периода времени. Таким образом, регулируя факторы, влияющие на процесс набухания и растворения пленок, можно создать форму с регулируемой подачей биологически активного вещества в орган-мишень.

Список литературы

- 1 *Kurauchi T., Shiga T., Hirose Y., Okada A.* Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications / Ed. by DeRossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. — New York; London: Plenum Press, 1991. — P. 237.
- 2 *Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Искаков Р.М.* Полимерные материалы с лечебным действием. — Алматы: Комплекс, 2000. — 220 с.
- 3 *Филитова О.Е.* «Восприимчивые» гели // Высокомолекулярные соединения. — 2000. — Т. 42, № 12. — С. 2328.
- 4 *Багирова В.Л., Демина Н.Б., Кулинченко Н.А.* Мази. Современный взгляд на лекарственную форму // Фармация. — 2002. — № 2. — С. 24–26.
- 5 *Семкина О.А.* Мази, гели, линименты и кремы, содержащие фитопрепараты. Обзор // Хим.-фарм. ж. — 2005. — Т. 39, № 7. — С. 30–36.
- 6 *Платэ Н.А., Васильев А.И.* Основные принципы создания лекарственных полимеров и макромолекулярных терапевтических систем. Обзор // Хим.-фарм. ж. — 2001. — Т. 35, № 14. — С. 16–30.
- 7 *Васильев А.Е., Краснюк И.И., Равикумар С., Тохмачи В.Н.* Трансдермальные терапевтические системы доставки лекарственных веществ. Обзор // Хим.-фарм. ж. — 2001. — Т. 35, № 11. — С. 29–42.
- 8 *Burkeyev M.Zh., Tazhbayev E.M., Kazhmuratova A.T., Sugralina L.M., Zhaparova L.Zh.* Hydrogels of Copolymers of β -Vinylxyethylamide of Acrylic Acid with Unsaturated Carboxylic Acids // Polymer Science Ser. B. — 2007. — Vol. 49. — No. 3–4. — P. 257–260.

Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, А.Т.Кажмуратова, Т.С.Жұмағалиева,
С.Д.Фазылов, О.А.Нүркенов, Ж.Б.Сатпаева

Алкалоид анабазин мен полифункционалды полимерлер негізінде дәрілік жабындарды жасау

Мақалада анабазин алкалоидының полимер негізінде эксперименталды дәрілік жабындарды алу және зерттеу бойынша мәліметтері келтірілген. Жаңа дәрілік үлгілердің рецептурасы мен дайындалу әдістемесі жасалды, олардың сапалық сипаттамалары мен полимерлі матрицадан дәрілік заттың биошығымы зерттелді. Жабындар ісіну және еру үрдістеріне әсер ететін факторларды реттей отырып, мүше-нысанаға биологиялық белсенді затты реттілікпен беретін үлгіні жасауға мүмкіндік беретіні анықталды.

E.M.Tazhbayev, M.Zh.Burkeyev, A.T.Kazhmuratova, T.S.Zhumagalieva,
S.D.Fazylov, O.A.Nurkenov, Zh.B.Satpaeva

Development of medicinal films on the basis of the alkaloid anabasine and polyfunctional polymers

The data on obtaining and investigation of the experimental medicinal films with the alkaloid anabasine on the polymeric basis are presented in the article. Formulation and the method of preparation of new dosage forms are developed. Bioavailability of the drug from the polymer matrix and new dosage forms qualitative characteristics are also tested. It is found that it is possible to create a form of regulated transport of the active substance to the target organ by adjusting the factors affecting the process of swelling and dissolution of the films.

References

- 1 Kurauchi T., Shiga T., Hirose Y., Okada A. *Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications*, Ed. by DeRossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A., New York, London: Plenum Press, 1991, p. 237.
- 2 Zhubanov B.A., Batyrbekov E.O., Iskakov R.M. *Polymer materials with medical effect*, Almaty: Complex, 2000, p. 220.
- 3 Philipova O.E. *High molecular compounds*, 2000, 42(12), p. 2328.
- 4 Bagirova V.L., Demina N.B., Kulinchenko N.A. *Pharmacy*, 2002, 2, p. 24–26.
- 5 Semkina O.A. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal* [Chemical Pharmaceutical Journal], 2005, 39(7), pp. 30–36.
- 6 Plate N.A., Vasil'yev A.I. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal* [Chemical Pharmaceutical Journal], 2001, 35(14), pp. 16–30.
- 7 Vasil'yev A.E., Krasnyuk I.I., Ravikumar S., Tohmachi V.N. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal* [Chemical Pharmaceutical Journal], 2001, 35(11), pp. 29–42.
- 8 Burkeyev M.Zh., Tazhbayev E.M., Kazhmuratova A.T., Sugralina L.M., Zhaparova L.Zh. *Polymer Science Ser. B.*, 2007, 49(3–4), p. 257–260.

Е.М.Тажбаев¹, М.Ж.Буркеев¹, Т.С.Жумагалиева¹, А.Т.Кажмуратова¹,
А.К.Ковалева¹, С.Д.Фазылов², Г.К.Кудайберген²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;
²Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда
E-mail: cherry-girl1899@mail.ru

Синтез и исследование свойств сополимеров на основе дивинилового эфира диэтиленгликоля с акриловой кислотой

В статье представлены результаты синтеза и исследования свойств полимерных гидрогелей на основе сополимеров дивинилового эфира диэтиленгликоля с акриловой кислотой. Определены составы полученных сополимеров. Установлено, что полученные сополимеры имеют сетчатую структуру и являются хорошими влагоабсорбентами. Исследовано влияние различных факторов на поведение набухших в растворителе полимерных гидрогелей. Полученные результаты указывают на то, что синтезированные сополимеры проявляют высокую чувствительность к изменениям внешней среды (температуре, значениям pH среды, ионной силе раствора и природе растворителя) и являются перспективными полимерными материалами в качестве матриц для иммобилизации наночастиц металлов.

Ключевые слова: сополимер, гидрогель, гель, дивиниловый эфир диэтиленгликоля, акриловая кислота, набухание, коллапс, нанокатализаторы, полимер-металлические композиции.

В связи с бурным развитием в последнее десятилетие нанотехнологии практический интерес стали представлять разработки новых методов получения ультрадисперсных частиц металлов, в частности, для получения эффективных катализаторов. Так, актуальным является вопрос получения полимер-металлических композиций, включающих малые частицы металла. О перспективности применения каталитически активных металлокомплексов, закрепленных на полимерных носителях, в решении важных проблем химической и нефтехимической отрасли отмечено во многих работах [1–3]. Таким каталитическим комплексам присуще свойство гетерогенных аналогов, которое заключается в простоте отделения катализатора от продуктов реакции [1–3], другой особенностью гель-иммобилизованных комплексов является возможность контролирования процесса катализа путем регулирования набухания полимерного геля. Также важным с практической точки зрения свойством данных композиций является стабилизирующее действие полимерной матрицы, предохраняющей частицы металла от агрегации и окисления в течение длительного времени.

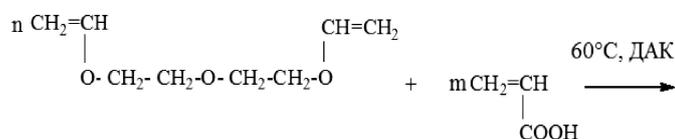
В настоящее время среди большого разнообразия полимеров особо выделяется группа гидрогелей — гидрофильных слабосшитых полимеров, которые могут, набухая, увеличивать свой размер в сотни, тысячи раз и способны реагировать на незначительные изменения внешней среды, регулирование факторов которой позволяет относительно свободно и обратимо модифицировать размеры гидрогелей в десятки и сотни раз, что открывает широкие перспективы в целях их практического использования.

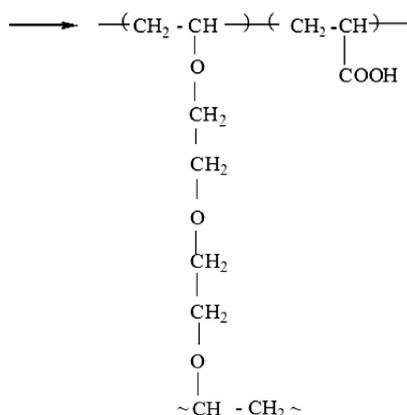
На основании изложенного выше нам показалось интересным рассмотреть возможность получения полимер-металлических композиций путем восстановления Ni (II) в среде набухшего в воде сополимера, в частности, дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДЭДЭГ) и акриловой кислоты (АК).

Известно, что акриловые мономеры обладают высокой активностью в радикальных процессах полимеризации с мономерами почти всех типов, даже с мономерами, гомополимеризация которых трудно осуществима, что важно для развития теории радикальной полимеризации. Кроме того, полимеры на основе акриловых мономеров обладают рядом ценных свойств (прозрачностью, блеском, стойкостью к старению, высокой адгезией и т.д.), что позволяет их использовать в различных областях.

В качестве структурообразующего мономера рассмотрен дивиниловый эфир диэтиленгликоля.

Общая схема сополимеризации может быть представлена в следующем виде [4, 5]:





Реакция радикальной сополимеризации ДЭДЭГ с АК была осуществлена в массе при температуре 333 К при исходных мольных соотношениях сомономеров, равных 5:95, 10:90 и 25:75 мол.%.

В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК).

В результате сополимеризации были получены нерастворимые полимеры сетчатой структуры. Состав сополимеров определяли потенциометрически. Экспериментальные данные по сополимеризации ДЭДЭГ с АК приведены ниже в таблице 1. Так, при всех исследуемых соотношениях исходных сомономеров состав сополимера обогащен звеньями акриловой кислоты. Состав сополимеров существенно зависит от исходного соотношения мономеров.

Т а б л и ц а 1

Сополимеризация ДЭДЭГ (M_1) и АК (M_2) в массе. $[I] = 8 \text{ моль/м}^3$, $T = 333 \text{ К}$

Исходное соотношение, мол.%		Состав сополимера, мол.%		Выход, %	α , г/г
M_1	M_2	m_1	m_2		
4,8	95,2	1,2	98,8	80,4	53,1
9,6	90,4	4,8	95,2	71,5	136,7
25,7	74,3	16,5	83,5	68,8	85,9

Более наглядно эту зависимость демонстрирует диаграмма состава (рис. 1).

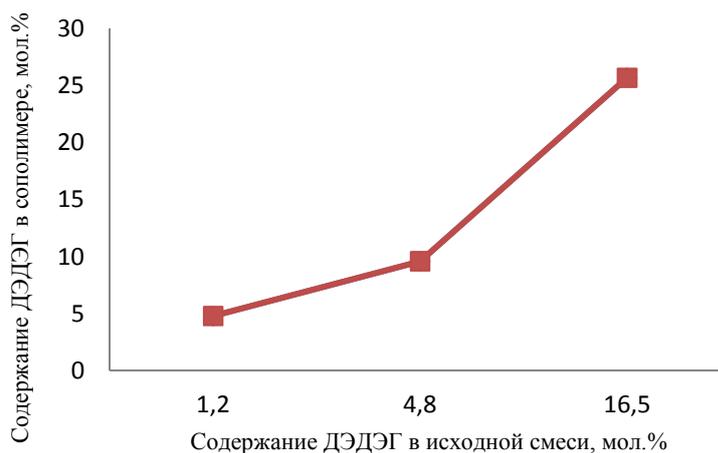


Рисунок 1. Кривая состава сополимера ДЭДЭГ–АК

На основании состава сополимеров с использованием интегрального уравнения Майо-Льюиса найдены константы сополимеризации: $r_1 = 0,8$; $r_2 = 4,0$, а также такие показатели, как фактор активности (Q) и полярность (e) (табл. 2).

Константы и параметры сополимеризации ДЭДЭГ (M_1) с АК (M_2)

r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
0,8	4,0	3,2	1,25	0,25	0,62	-0,31	1,15	0,77

Величина относительной активности r_1 меньше единицы ($r_1 = 0,8$) может свидетельствовать о том, что макрорадикал, оканчивающийся звеном ДЭДЭГ, более активно взаимодействует с «чужим» мономером или радикалом, чем со «своим». Величина $1/r_1 > 1$ указывает на большую активность макрорадикала ДЭДЭГ при присоединении к нему звеньев акриловой кислоты. Макрорадикал, оканчивающийся звеном АК ($r_2 > 1$), легче взаимодействует со своим радикалом или мономером.

Величина параметра Q_1 ниже, чем Q_2 является подтверждением того, что степень сопряженности двойной связи в молекуле ДЭДЭГ ниже, чем в мономере АК с заместителем.

Экспериментальные данные также указывают на увеличение выхода сополимера с увеличением содержания акриловой кислоты в составе исходной смеси. Как видно из таблицы 1, выход и степень набухания в воде зависят от количества акриловой кислоты в составе сополимера. Графически это представлено на рисунке 2.

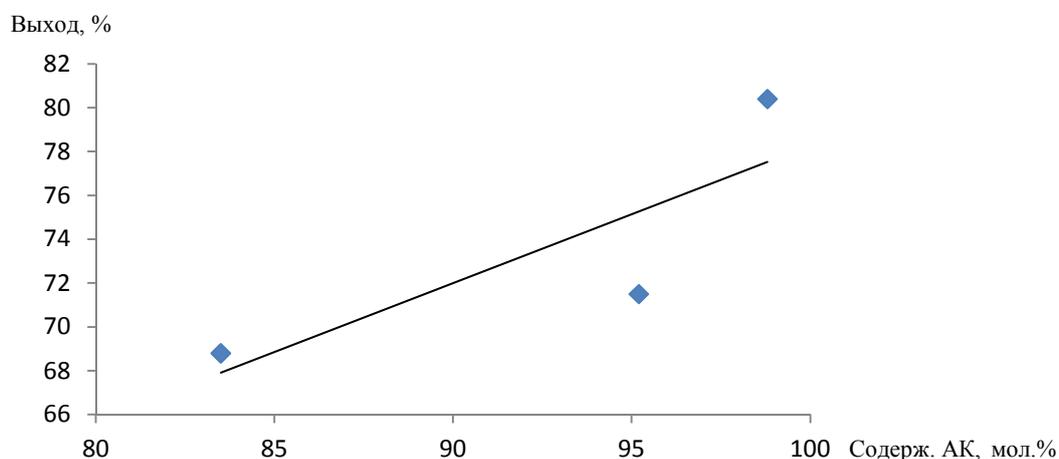


Рисунок 2. Зависимость выхода сополимера от содержания акриловой кислоты в сополимере

Полученные сополимеры хорошо набухают, но не растворяются в воде. Установлено, что максимальная степень набухания полученных сополимеров наблюдается для состава с соотношением сомономеров ДЭДЭГ–АК, равным 9,6:90,4 мол.%. По-видимому, это обусловлено оптимальной плотностью сетки и гидрофильно-гидрофобными свойствами звеньев сополимеров (рис. 3).

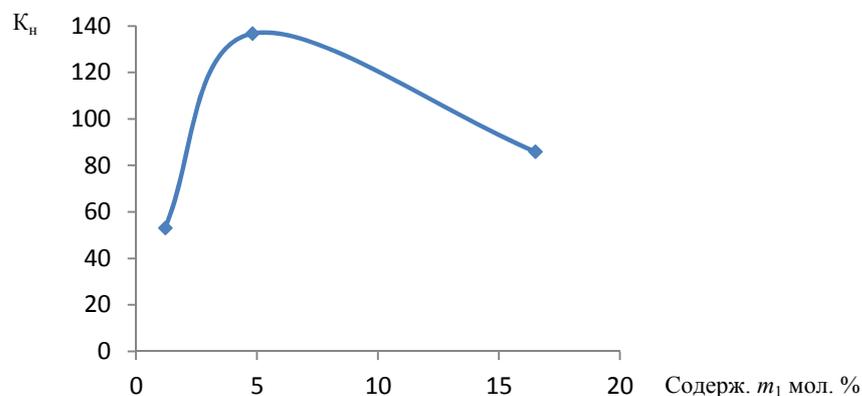


Рисунок 3. Зависимость степени набухания от содержания ДЭДЭГ в сополимере

Исследование влияния различных факторов на набухающую способность полученных гидрогелей показало их высокую чувствительность к изменениям внешней среды. Так, было установлено, что повышение температуры в интервале от 20 до 45 °С приводит к значительному набуханию сополимеров ДЭДЭГ–АК. Степень набухания возрастает в 2–2,5 раза. Большое влияние на набухание также оказывает кислотность среды. Повышение значений рН с 3 до 9 приводит к увеличению объема гидрогелей более чем в 2,5 раза. Присутствие моно- и бивалентной солей в растворе, напротив, приводит к коллапсу гидрогелей. Набухающая способность сополимеров ДЭДЭГ–АК снижается в 2 раза при возрастании доли низкомолекулярной соли в растворе с 10^{-3} до 1 моль/л. Подавляющее действие на набухание сополимеров оказывает добавление в среду органического растворителя. Так, при добавлении ДМСО, ДМФА и этанола объем геля уменьшается более чем в 9 раз. Таким образом, полученные гидрогели на основе ДЭДЭГ с АК весьма чувствительны к изменениям внешней среды, что является перспективным в плане их практического применения.

Далее сополимеры ДЭДЭГ с АК испытаны в качестве матриц для получения ультрамелких частиц Ni. Так, предварительно набухший в водном растворе соли Ni сополимер ДЭДЭГ–АК 9,6:90,4 мол. % помещали в раствор восстановителя. При этом было отмечено, что гидрогель приобретает зеленоватый оттенок. Электронно-микроскопные снимки указывают на то, что в объеме геля образовались частицы Ni сферической формы. В дальнейшем эти полимер-металлические комплексы могут быть использованы в качестве нанокатализаторов в электрокаталитических реакциях.

Список литературы

- 1 *Бимендина Л.А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А.* Полимерные комплексы (получение, применение, свойства). — Семипалатинск: Семипалатинский гос. ун-т, 2003. — 285 с.
- 2 *Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е.* Катализ полимерами. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1988. — 184 с.
- 3 *Помогайло А.Д.* Катализ иммобилизованными комплексами. — М.: Наука, 1991. — 448 с.
- 4 *Курманалиев О.Ш., Шайхутдинов Е.М.* // Тез. докл. Республиканской научно-технической конференции по карбиду кальция и технологии на базе ацетилена. — Темиртау, 1969. — С. 52–53.
- 5 *Курманалиев О.Ш. и др.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1969. — № 3. — С. 71–76.

Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, Т.С.Жұмағалиева, А.Т.Қажмұратова,
А.К.Ковалева, С.Д.Фазылов, Г.К.Құдайберген

Диэтиленгликольдің дивинилді эфирі мен акрил қышқылының негізіндегі сополимерлерді синтездеу және зерттеу

Мақалада диэтиленгликольдің дивинил эфирінің акрил қышқылымен сополимерлерінің негізіндегі полимерлік гидрогельдерді синтездеу және қасиеттерін зерттеу нәтижелері қарастырылған. Алынған сополимерлердің құрамы анықталған, ол торланған құрылымды және жақсы ылғал сіңіргіш болып табылады. Ерітіндіде ісінген полимерлік гидрогельдерге әр түрлі факторлардың әсері зерттелген. Зерттеу нәтижелері синтезделген сополимерлер сыртқы ортаның өзгерісіне (температураға, ортаның рН мәніне, ерітіндінің иондық күшіне және еріткіштің табиғатына) жоғары сезімтал екенін көрсетті және металдардың нанобөлшектерін иммобильдеу үшін матрица ретінде қолдануға өзекті полимерлік материалдар болып табылады.

E.M.Tazhbayev, M.Zh.Burkeyev, T.S.Zhumagaliyeva, A.T.Kazhmuratova,
A.K.Kovaleva, S.D.Fazylov, G.K.Kudaibergen

Synthesis and investigation of properties of copolymers on the basis of diethyleneglycol divinyl ether with acrylic acid

The results of synthesis and investigation of properties of polymeric hydrogels on the basis of copolymers diethyleneglycol divinyl ether with acrylic acid are presented in the article. The compositions of the copolymers obtained were determined. The copolymers obtained are established to possess a network structure and to be good hydroabsorbents. The influence of various factors on the behavior of the solvent swollen polymeric hydrogels is investigated. The results indicate that the copolymers synthesized exhibit a high sensitivity to

changes in the environment (temperature, pH values of the medium, ionic strength and nature of the solvent). Polymeric hydrogels obtained are perspective polymeric materials as matrixes for immobilization of metals nanoparticles.

References

- 1 Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E., Bekturov A.E. *Polymeric complexes (reception, application, properties)*, Semipalatinsk: Semipalatinsk State University, 2003, 285 p.
- 2 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. *Polymers catalysis*, Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1988, 184 p.
- 3 Помогайло А.Д. *Catalysis by immobilized complexes*, Moscow: Nauka, 1991, 448 p.
- 4 Kurmanaliyev O.Sh., Shaikhutdinov E.M. *Thesis rep. Republican scientific and technical conference on calcium carbide and technology on the basis of acetylene*, Temirtau, 1969, pp. 52–53.
- 5 Kurmanaliyev O.S. et al. *Izvestiya AN KazSSR. Chem. Series*, 1969, 3, pp. 71–76.

УДК 546.244:[539.26+537.226.33]

А.Т.Дюсекеева¹, К.Т.Рустембеков¹, Е.К.Жумадилов², А.Аманжан¹, К.М.Мамраева¹

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

²Карагандинский государственный технический университет

E-mail: dyusekeeva_at@mail.ru

Электрофизические свойства теллурита калия-церия

В статье показана возможность получения нового двойного теллурита церия с s-элементом твердофазным способом из оксидов церия (IV), теллура (IV) и карбоната калия. Методом рентгенофазового анализа определены, что теллурит калия-церия кристаллизуется в кубической сингонии, а также параметры его элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности. В интервале 300–600 К исследована температурная зависимость электросопротивления соединения. На кривой зависимости наблюдается резкий аномальный скачок, связанный, вероятно, с фазовым переходом II рода.

Ключевые слова: теллурит калия-церия, рентгенофазовый анализ, сингония, параметры элементарной ячейки, электросопротивление.

Новые представления о химических соединениях и материалах на основе производных теллура, о путях и механизмах их формирования, структуре, реакционной способности, как и о их физических свойствах имеют большой научный и практический интерес. Полезность новых знаний объясняется тем, что, во-первых, халькогенсодержащие вещества образуются во многих процессах, связанных с добычей и переработкой природного сырья. Во-вторых, производные халькогенов всегда присутствуют в отходах и побочных продуктах разнообразных технологических процессов и, следовательно, могут рассматриваться как потенциальные сырьевые источники. В-третьих, они часто входят в состав разнообразных материалов и продуктов, в том числе абсолютно новых. К последним относятся материалы с уникальными электрическими свойствами — сверхпроводимостью, полупроводниковыми свойствами и т.п. [1]. Кроме того, исследования последних лет, проводимые в этой области химии, показали, что полинеорганические соединения, синтезированные на основе типичных и переходных металлов и неметаллов вместе, с большей долей вероятности, проявляют разнообразие в физико-химических свойствах. А полиселенит-(селенат)-ы, полителлуриды, а также двойные селенаты и теллуриды s-d-, s-f-элементов в этом отношении являются малоизученными соединениями. С учетом изложенного выше, можно констатировать факт, что систематическое исследование методов синтеза, установление строения и изучение рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств полиселенит-(селенат)-ов, полителлуридов, а также двойных селенатов и теллуридов s-d-, s-f-элементов представляют как практический, так и теоретический интерес для неорганического материаловедения и составляют актуальную проблему современной неорганической химии [2–6].

Цель данной работы — синтез и исследование рентгенографических и электрофизических свойств двойного теллурита церия состава K_2CeTeO_5 .

Для синтеза двойного теллурита использовали оксид церия (IV), теллура (IV) марки «ос.ч.» и карбонат калия квалификации «х.ч.». Синтез соединения проводили твердофазным отжигом в три стадии при различных температурах. Смеси реагентов тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли с крышкой для отжига в силитовой печи. Синтез проводили следующим образом: I стадия в течение 10 ч при температуре 250 °С, II стадия 600 °С — 10 ч при периодическом перетирании в ступке; далее при 800 °С — в течение 10 часов.

Образование равновесного состава соединения контролировали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2.0 с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, шкала счетчика импульсов 1000 имп/с, скорость вращения счетчика 2 град/мин, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени $\tau = 5$ с, интервал углов 2θ от 10 до 90°). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобалльной шкале. Индицирование рентгенограмм порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [7].

Достоверность индицирования контролировали удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, а также согласованностью значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемого соединения. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы использовали тетрабромэтан марки «ч.д.а.» в пикнометре емкостью 1,00 мл. При этом последовательно выполнялись следующие операции: определение массы пустого пикнометра (M_0); затем пикнометра, заполненного дистиллированной водой (M_1); пикнометра, заполненного тетрабромэтаном (M_2); затем в пикнометр помещали исследуемое вещество и определяли его массу сухим веществом (M_3); наконец порошок заливали пикнометрической жидкостью и определяли массу (M_4). Плотность исследуемого образца определяется по формуле

$$\rho_{\text{пикн.}} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}}, \quad (1)$$

где ρ_1 — плотность воды при 20°C ($0,9971$ г/см³); ρ_2 — плотность пикнометрической жидкости, определяемой по формуле

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1. \quad (2)$$

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент.}}$) исследуемого соединения рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0}, \quad (3)$$

где M_r — молекулярный вес исследуемого вещества; Z — число формульных единиц; V^0 — объем ячейки.

Объем элементарной ячейки (V^0) исследуемого соединения определяли по следующим формулам:

– для кубической сингонии

$$V^0 = a^3; \quad (4)$$

– для тетрагональной сингонии

$$V^0 = a^2 \cdot c; \quad (5)$$

– для гексагональной сингонии

$$V^0 = 0,86 \cdot a^2 \cdot c; \quad (6)$$

– для ромбической сингонии

$$V^0 = a \cdot b \cdot c. \quad (7)$$

Таблица 1

Результаты индицирования рентгенограммы двойного теллурида церия K_2CeTeO_5

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{экс.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{рас.}}$
10	5,3659	347	110	343
20	4,4082	515	111	514
6	3,8705	668	200	685
100	3,1110	1033	211	1028
27	2,6980	1374	220	1370
9	2,2107	2046	222	2055
47	1,9065	2751	400	2741
9	1,7987	3091	411	3083
37	1,6272	3777	332	3768
10	1,5601	4109	422	4111
9	1,3516	5474	440	5481
16	1,2403	6500	611	6508
9	1,2082	6851	620	6851

В таблице 1 приведены результаты индирования рентгенограммы порошка синтезированного соединения. Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, приведенных в таблице 1, а также согласованность значений рентгеновской и пикнометрической плотности исследуемого соединения (табл. 2) подтверждают корректность проведенного индирования рентгенограмм исследованного соединения.

Как видно из данных таблицы 1, величины экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2) удовлетворительно согласуются между собой, что подтверждает достоверность и корректность результатов индирования, а также позволяет утверждать, что теллурид калия-церия (K_2CeTeO_5) кристаллизуется в кубической сингонии и имеет параметр элементарной ячейки, которые представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Тип сингонии и параметр элементарной ячейки синтезированного теллурида

Соединение	Тип сингонии	Параметр решетки, Å	$V_{эл.яч.}, \text{Å}^3$	$V_{яч.}, \text{Å}^3$	Z	Плотность, г/см ³	
		a				$\rho_{рент.}$	$\rho_{пикн.}$
K_2CeTeO_5	куб.	7,64	111,49	445,94	4	6,34	6,31

Как правило, в керамических сегнетоэлектриках наблюдается температурная зависимость электрофизических свойств. С этой целью нами исследована температурная зависимость электросопротивления (R) теллурида K_2CeTeO_5 в диапазоне 300–600 К. Для этого исследуемый образец помещали в специальную печь с регулируемой температурой. Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральной емкости определяли только после предварительной выдержки в течение ~0,5 ч при фиксированной температуре. Измерения осуществляли мостовым методом на частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2–34. Скорость измерения температуры составила ~5 К/мин. При каждом измерении осуществляли выдержку в течение 10 мин.

С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см². Далее их выдерживали в течение 8 ч при 100 °С с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергали тщательной двухсторонней шлифовке. Применяли двухэлектродную систему, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты [6]. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Анализ данных таблицы 3 показывает, что при увеличении температуры обнаружены существенные изменения указанной характеристики, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном температурном диапазоне. Зависимость электросопротивления K_2CeTeO_5 в интервале 300–340 К и 430–520 К металлоподобная с высоким температурным коэффициентом сопротивления 0,05 К⁻¹ и 0,08 К⁻¹ соответственно. Температурный коэффициент α рассчитан по формуле

$$\alpha = \frac{R_T - R_0}{R_0 \cdot \Delta T}, \tag{8}$$

где R_0 и R_T — начальная и конечная температура соответственно; ΔT — температурная разность.

Электросопротивление в интервале 300–340 К увеличивается, а в диапазоне температур 340–420 К наблюдается скачок, при котором электросопротивление уменьшается с минимумом при 420 К (см. рис.), далее при 430–520 К происходит обратное изменение, т.е. увеличение сопротивления.

В диапазоне 340–420 К образец обнаруживает полупроводниковые свойства, т.е. электросопротивление с ростом температур уменьшается. Рассчитанная по формуле (9) ширина запрещенной зоны ΔE_0 для исследуемого соединения составила 1,12 эВ:

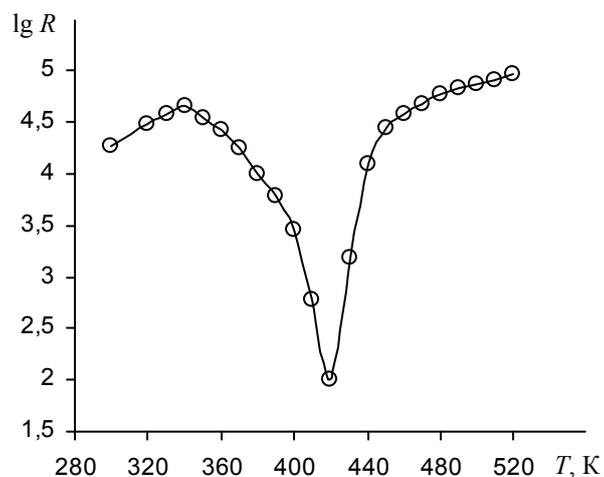
$$\Delta E = \frac{2\alpha \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{R_1}{R_2}, \tag{9}$$

где α — температурный коэффициент сопротивления; R_1 и R_2 — сопротивление при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Температурная зависимость электросопротивления теллурида калия-церия

T, K	$R, \text{Ом}$	$\lg R$	T, K	$R, \text{Ом}$	$\lg R$
300	18500	4,27	420	100	2,00
320	31000	4,49	430	1500	3,18
330	38400	4,58	440	12500	4,10
340	45400	4,66	450	27600	4,44
350	35700	4,55	460	38200	4,58
360	26300	4,42	470	48200	4,68
370	17800	4,25	480	59100	4,77
380	10200	4,00	490	68200	4,83
390	6000	3,78	500	73800	4,87
400	2800	3,45	510	79100	4,90
410	600	2,78	520	93200	4,97

Тривиальными причинами такого поведения образца могут быть изменения типа, сорта и природы носителей заряда. Нами установлено, что режим окончательного отжига, проводимый в воздушной среде (длительность и температура), может существенно изменить электрофизические свойства. Вместе с тем положительный температурный коэффициент сопротивления при 430–520 К позволяет сделать предположение о наличии фазового перехода, вероятно, II рода в указанной области. На возможность структурных изменений указывает вероятность сосуществования двух фаз в указанных интервалах температур. Фазовый переход II рода может быть связан с катионным перераспределением, с изменением коэффициента термического расширения и изменением магнитного момента синтезированного теллурида.


 Рисунок. Зависимость электросопротивления теллурида K_2CeTeO_5 от температуры в интервале 300–600 К

На основании изложенного выше можно констатировать, что впервые твердофазным способом синтезирован новый двойной теллурид церия. Рентгенографически определены тип его сингонии и параметр элементарной ячейки. Рентгенографические характеристики нового теллурида могут быть исходными информационными массивами фундаментальных справочников и банков данных и представляют интерес для химической информатики.

Наблюдаемый аномальный скачок на кривой температурной зависимости электросопротивления синтезированного соединения свидетельствует о фазовом переходе II рода, обусловленном ценными электрофизическими свойствами нового теллурида калия-церия. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования, синтеза и изучения новых соединений теллура и редкоземельных элементов, обладающих важными электрофизическими свойствами. Это выражено аномальным из-

менением электросопротивления в зависимости от температуры, которое свидетельствует, что данное соединение обладает полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами.

Аналогичные эффекты фазового перехода II рода ранее были обнаружены у двойных селенатов и теллуридов *s-d*-элементов, а также металломешанных ферритов в работах профессора Б.К.Касенова с сотрудниками. Классы этих соединений в интервале температур фазовых переходов II рода проявляют полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства.

Результаты исследований могут представлять интерес для неорганического материаловедения и направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура.

Список литературы

- 1 Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 10.
- 2 Дюсекеева А.Т. Синтез и свойства двойных селенатов, теллуридов некоторых d-элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Караганда, 2008. — 19 с.
- 3 Рустембеков К.Т. Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Караганда, 2009. — 32 с.
- 4 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Мустафин Е.С. Синтез и рентгенографическое исследование теллурида цинка-калия // Вестник КарГУ. Сер. Химия. — 2007. — № 3(47). — С. 70–71.
- 5 Рустембеков К.Т. Синтез и рентгенография, калориметрия нового двойного теллурида $MgCd(TeO_3)_2$ // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 2008. — № 4(370). — С. 73–77.
- 6 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т., Шарипова З.М., Жумадилов Е.К. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2009. — Т. 315, № 3. — С. 16–19.
- 7 Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1991. — С. 69.

А.Т.Дүйсекеева, К.Т.Рүстембеков, Е.К.Жұмадилов, А.Аманжан, К.М.Мамраева

Калий-церий теллуритінің электрофизикалық қасиеттері

Мақалада қатты фазалық әдіспен церий (IV), теллур (IV) оксидтері және калий карбонатының әрекеттесуі нәтижесінде церийдің *s*-элементімен жаңа қос теллуритін алудың мүмкіндігі көрсетілген. РФА әдісімен калий-церий теллуриті кубтық сингонияда кристалданатыны, оның элементар ұяшығының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. 300–600 К аралығында қосылыстың электрлік кедергісінің температурадан тәуелділігі зерттелді. Тәуелділік қисығында күрт аномалды секіру байқалды, ол II-текті фазалық түрленуімен байланысты болуы мүмкін.

A.T.Dusekeyeva, K.T.Rustembekov, E.K.Zhumadilov, A.Amanzhan, K.M.Mamrayeva

The potassium-cerium tellurites electrophysical properties

The possibility of obtaining novel double tellurites of cerium with *s*-elements from dioxides of cerium, tellurium and potassium carbonates by solid-phase method is shown in this article. The tellurite of potassium-cerium is determined to crystallize in cube singony by X-ray-phase analysis. The parameters of their elementary cell, X-ray and picnometric density have been determined as well. The temperature-dependence of electrical-resistance of these compounds has been studied in the temperature range 300–600 K. Sudden changes which are likely connected with the 2nd type phase transitions have been observed on dependence-curves.

References

- 1 Tret'yakov Yu.D., Brylev O.A. *Journal of Russian chemical society named after D.I.Mendeleev*, 2000, 45(4), pp. 10.
- 2 Dyusekeyeva A.T. *Synthesis and properties of double selenates, tellurites of some d-elements*, Karaganda, 2008, 19 p.
- 3 Rustembekov K.T. *Synthesis, properties of inorganic compounds on the basis of chalcogens and their behaviour in hydrochemical processes*, Karaganda, 2009, 32 p.
- 4 Rustembekov K.T., Dyusekeyeva A.T., Mustafin E.S. *Bulletin of Karaganda State University. Series Chemistry*, 2007, 3(47), pp. 70–71.

- 5 Rustembekov K.T. *News of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry*, 2008, 4(370), pp. 73–77.
- 6 Rustembekov K.T., Dyusekeyeva A.T., Sharipova Z.M., Zhumadilov E.K. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, 315(3), pp. 16–19.
- 7 Kovba L.M. *X-ray-graphics in inorganic chemistry*, Moscow: Moscow State University Publ., 1991, p. 69.

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

ӘОЖ 669.1:662

Ә.Б.Кәрімова¹, Е.В.Кочегина¹, А.А.Мұхтар², М.И.Байкенов¹,
З.Б.Әбсәт¹, З.С.Халикова¹, Н.Ж.Рахимжанова¹

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;
²Ж.Әбішев атындағы химия-металлургия институты, Қарағанды
E-mail: karimova_ab@mail.ru

Лисаковск кен орнының қоңыртемірлі концентратын байытуға түрлі факторлардың әсері

Зейдель-Гаусс әдісі бойынша экспериментті жоспарлауды қолданумен Лисаковск кен орнының концентратын байыту бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Қоңыртемірқұрамды магнетитті емес гидрогетитті барынша магнетитке ауыстырып, кейін қарқындылығы төмен өрісте магниттік байытуды қамтамасыз ететін көмірсутекті тотықсыздандырғыш агенттің (Қаражанбас кен орнының тұтқырлығы жоғары мұнай) қатысында ЛГМК тотықсыздандырғыш күйдіру процесінің оңтайлы реті анықталған.

Кілтті сөздер: гравитациялы-магнитті концентрат, сұйық көмірсутекті тотықсыздандырғыш агент, Зейдель-Гаусс әдісі бойынша тәжірибені жоспарлау, магниттік сепарация.

Лисаковск гравитациялы-магнитті концентратты (ЛГМК) түрлі сұйық көмірсутекті тотықсыздандырғыш (СКТ) агенттердің қатысында магниттеу процесін жүргізу мүмкіндігі термодинамикалық, термографиялық, кинетикалық, рентгенфазалық, магнитті және мессбауэр зерттеулері арқылы дәлелденген [1, 2].

Темірқұрамды магнитті емес ЛГМК минералы — гидрогетитті барынша магнетитке ауыстырып, кейін қарқындылығы төмен өрісте магниттік байытуды қамтамасыз ететін көмірсутекті тотықсыздандырғыш агенттің (Қаражанбас кен орнының тұтқырлығы жоғары мұнай) қатысында ЛГМК тотықсыздандырғыш күйдіру процесінің оңтайлы реті анықталған. Тәжірибе Зейдель-Гаусстың экспериментті жобалау әдістемесін қолдану арқылы жүргізілген [3].

Зерттеу нысанасы ретінде келесі химиялық құрамға ие гравитациялы-магнитті концентрат (%) қолданылды: Fe_{жалпы} — 47,6; SiO₂ — 9,64; Al₂O₃ — 4,37; P — 0,75.

Келесі зерттеу факторлары қарастырылды: температура (400–800 °С), күйдіру ұзақтығы (30–90 мин), сұйық көмірсутекті тотықсыздандырғыш агенттің концентрациясы (0,25–1,25 %). Гравитациялы-магниттік концентрат (Қаражанбас кен орнының тұтқырлығы жоғары мұнайы) ертіндісімен өңделді. Зерттелінетін факторлардың деңгейі 1-кестеде берілген.

1 - к е с т е

Зерттелінетін факторлар және олардың деңгейлері

Факторлар	Деңгейлер				
	1	2	3	4	5
Температура, X ₁ , °С	400	500	600	700	800
Сұйық көмірсутектің концентрациясы, X ₂ , %	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25
Күйдіру ұзақтылығы, X ₃ , мин	30	45	60	75	90

ЛГМК күйігінің келесі көрсеткіштері анықталды: меншікті магниттеліну (I), магниттік фракцияның шығымы (γ), магниттік фракцияға темірдің бөлінуі (ε), сонымен қатар күйіктің магниттеліну дәрежесі (M_i). Тәжірибе жоспары және негізгі көрсеткіштері 2-кестеде келтірілген.

2 - кесте

Зерттелген функциялардың тәжірибелік және есептік мәндері

№ р/с	Зерттелген факторлар			Магниттік фракцияның шығымы, %		Магнитті фракцияға темірдің бөлінуі, %	
	$T, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{СКТ}}, \%$	$\tau, \text{мин}$	γ_t	γ_e	ε_t	ε_e
0	400	0,75	60	2,20	2,20	1,76	1,79
1	500	0,75	60	48,20	48,70	22,23	22,67
2	600	0,75	60	75,80	76,50	38,2	39,00
3	700	0,75	60	88,00	88,96	73,69	75,20
4	800	0,75	60	75,80	76,6	50,34	51,35
5	700	0,25	60	66,21	67,53	54,14	55,30
6	700	0,5	60	81,27	82,89	72,65	74,10
7	700	0,75	60	88,08	89,84	73,38	74,90
8	700	1,0	60	93,33	95,19	76,32	77,90
9	700	1,25	60	90,31	92,10	77,97	79,50
10	700	0,75	30	65,33	65,98	55,78	59,53
11	700	0,75	45	83,33	83,91	69,14	71,21
12	700	0,75	60	88,97	89,95	73,84	75,23
13	700	0,75	75	83,08	83,91	60,92	62,54
14	700	0,75	90	65,33	65,98	55,40	55,95

Нәтижелерді өңдегеннен кейін зерттелген факторлардың жеке функцияларына нүктелік тәуелділігі құрылды (1, 2-сур.).

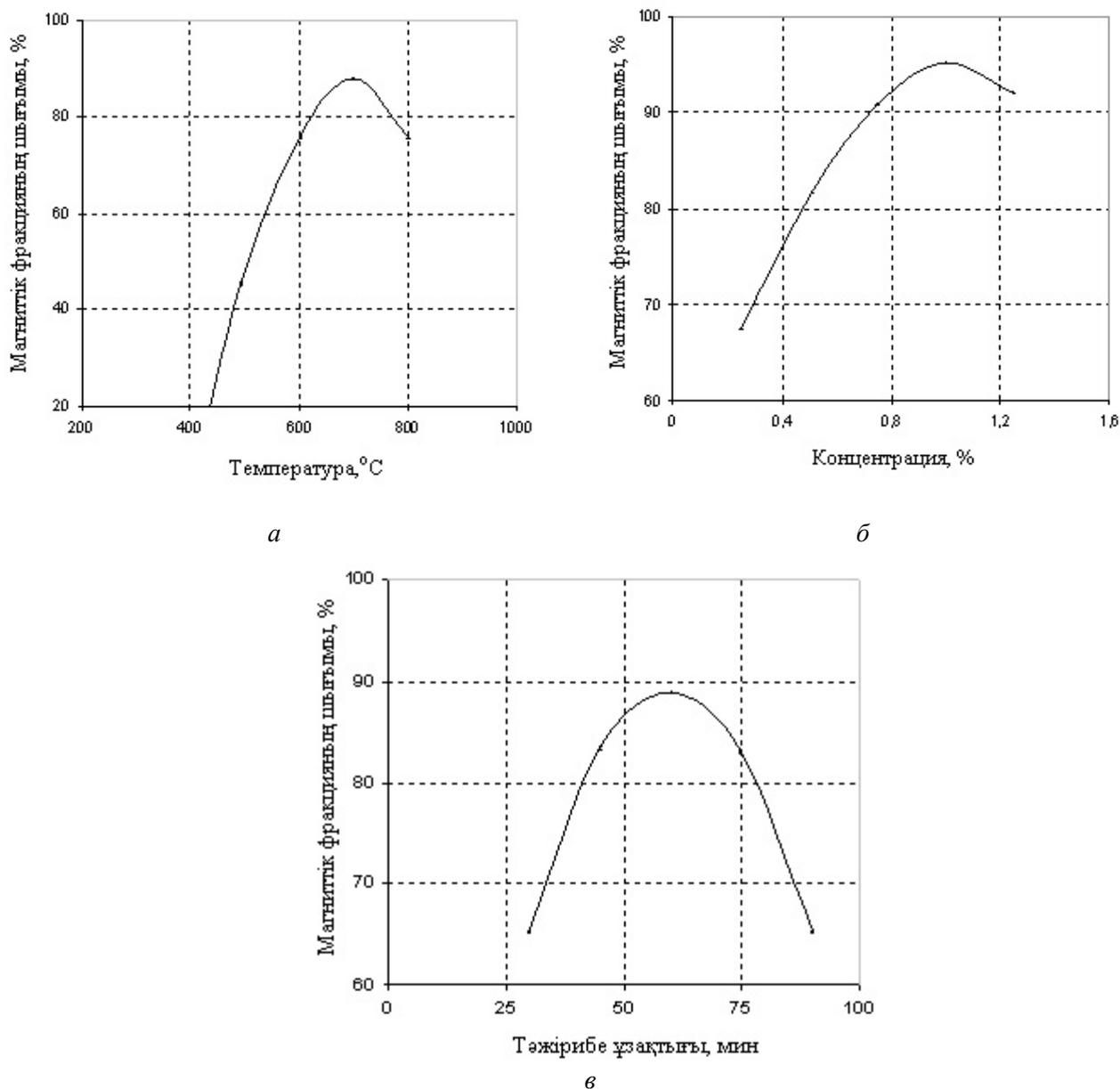
1-суретте байқалғандай, температураны 400-ден 700 °С-ге жоғарлатқанда магнитті фракцияның шығымы 88,33 %-ға дейін өседі. Температураны 800 °С-ге дейін жоғарлатқан жағдайда магнитті фракцияның шығымы 65,3 %-ға дейін күрт төмендейді. Магнитті фракцияның қарқынды шығымы 400–700 °С температура аралығында оолиттердегі адсорбцияланған сұйық көмірсутектердің деструкциясын катализдейтін темір тотығының (III) метатұрақты түрінің түзілуімен гидрогетиттің дегидратация процесінің жүруімен түсіндіріледі.

Өз кезегінде СКТ деструкция өнімдері (белсенді сутегі, бос радикалдар, гидроксидті топтар, сонымен қатар бос көміртектің булы конверсиясының өнімдері) температураны 700 °С-ге дейін жоғарлатқанда [4] келтірілген реакциялар бойынша темір тотығының (III) күшті магнитті магнетитке дейін тотықсыздандыру жылдамдығын арттырады.

Осыған сәйкес процесс тотықсыздандырғыш атмосферада жүреді. Температураның әрі қарай жоғарлауы магнитті фракция шығымының төмендеуіне әкеледі, ол реакция аймағында магнетиттің жарты бөлігінің оттегімен тотығып, магнитті емес темір тотығының (III) түзілуімен түсіндіріледі (1а-сур.).

Магнитті фракция шығымының концентрациялық тәуелділігі 1б-суретте берілген. Концентрацияның 0,25–1,0 % аймағында (γ) мәні 62,0 %-дан 93,5 %-ға дейін өзгереді. СКТ концентрациясының 1,25 %-ға дейін жоғарлауы кезінде магнитті фракция шығымының 90,31 %-ға дейін төмендеуі байқалады.

Магнитті фракция шығымының (γ) уақытқа тәуелділігі 1в-суретте келтірілген. Процесс ұзақтығы 30-дан 60 минутқа дейін жоғарлағанда (γ) мәні 65,3 %-дан 88,8 % дейін өседі. Магнитті фракция шығымының жоғарлауы тотықсыздандырғыш атмосферада 700 °С және СКТ концентрациясы 0,75 % болғанда гетит → гематит → магнетиттің тізбекті өзгерісінің кинетикасымен анықталады. Күйдіру процесінің ұзақтығы 90 мин дейін жоғарлағанда (γ) мәні 65,3 %-ға дейін төмендейді. Магнитті фракция шығымының мәнінің төмендеуі реакцияның тотығу-тотықсыздандыру режимінің тотығу процесіне қарай ығысуымен түсіндіріледі. Бұл күйік РФА, ДТА, магнитті әдістерімен және ЯГР-спектроскопия зерттеу әдістері арқылы алынған нәтижелермен дәлелденеді.



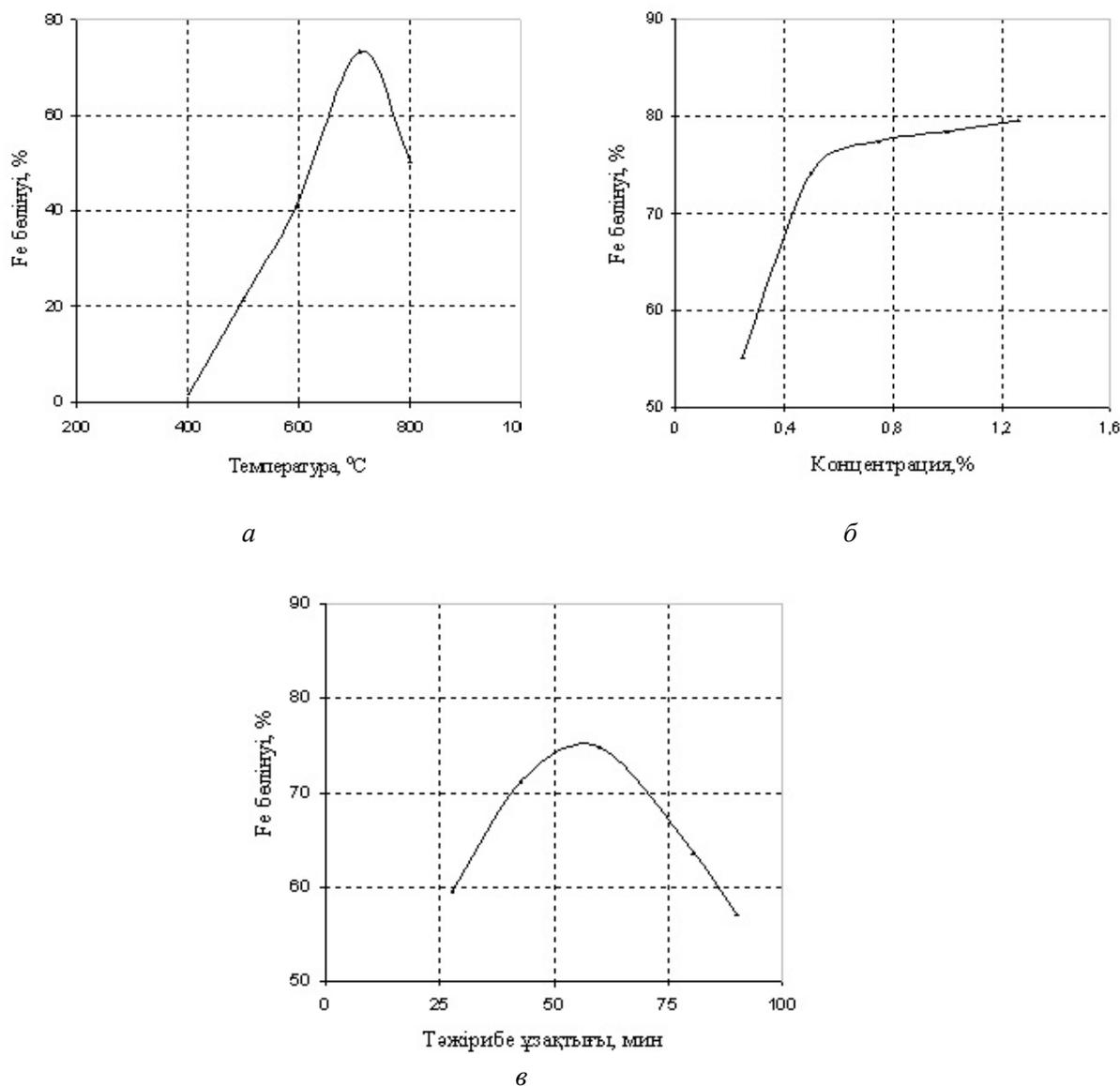
1-сурет. Магнитті фракция шығымның (γ) температурадан (а), концентрация (б) және тәжірибе ұзақтығынан (в) жеке тәуелділіктері

Төменде 2-суретте магнитті фракцияға темірдің бөлінуінің ϵ температурадан, ертіндідегі СКТ концентрациясынан және термиялық өңдеу ұзақтығынан жеке тәуелділігі келтірілген.

2-суретте келтірілген магнитті фракцияға темірдің бөлінуінің (ϵ) температуралық тәуелділігі 700 °С температурада максимум арқылы өтеді. Магнитті фракцияға темірдің бөліну мәні ϵ 1,76 %-дан 73,69 %-ға дейін өзгереді. Күйдіру температурасын экстремум нүктесін (700 °С-ға дейін) жоғарлатқанда темірдің бөлінуі едәуір төмендейді, ол күйіктегі магнетиттің жарты бөлігінің магнитті емес темір тотығына дейін (III) жоғары температуралық тотығумен түсіндіріліп, ДТА және РФА әдістерімен дәлелденеді.

Магнитті фракцияға темірдің бөліну дәрежесі сұйық көмірсутекті тотықсыздандырғыш концентрациясынан тәуелділігі көрсетілген (2б-сур.). СКТ концентрациясының жоғарлауы магнитті фракцияға темірдің бөлінуіне ықпал жасайды, себебі концентрацияның 0,25 %-дан 0,75 %-ға дейін жоғарлауы барысында ϵ көрсеткіші 1,3 есе өседі. СКТ концентрациясының 1,25 %-ға жоғарлауы магнитті фракцияға темірдің бөлінуін тұрақтандырады. Тұрақтандыру факторы ретінде магнетитті тотықтыру процесіне қарағанда тотықсыздандырғыш процесі басым жүретіндігімен түсіндіріледі.

Магнитті фракцияға темірдің бөлінуінің уақыттан тәуелділігі (2в-сур.) 60 минутта экстремум арқылы өтеді. Күйдіру уақытын 30 минуттан 60 минутқа дейін өзгерту барысында магнитті фракцияға темірдің бөлінуі 55,78 %-дан 73,84 %-ға дейін жоғарлайды. Термиялық өндеу ұзақтығын әрі қарай жоғарлату кезінде байыту көрсеткіші 73,84 %-дан 55,40 %-ға дейін күрт төмендейді, ол жүйедегі тепе-теңдіктің тотығу реакциясы жағына қарай ығысу нәтижесінде магнитті фракция шығымының төмендеуімен түсіндіріледі (ДТА берілістерімен дәлелденген).



2-сурет. Магнитті фракцияға темірдің бөліну дәрежесінің (а) температураға (а), СКТ концентрациясына (б) және уақытқа (в) жеке тәуелділігі

Нүктелік тәуелділіктердің аппроксимациясы арқылы магнитті фракция шығымының және магнитті фракцияға темірдің бөлінуінің зерттелген факторларға тәуелділігінің жеке теңдеулері алынды. Сызықты емес корреляция коэффициенттерінің (R) және мәнділіктерін (t_R) есептелінген нәтижелері екі жағдайда да факторлар мәнді екендігін көрсетеді және процестің жалпыланған теңдеуін құру барысында осы үш тәуелділікті ескеру қажет:

$$\gamma_{\text{жалты}} = 0,00027 \{ [85,00 - 0,00092(T - 700)^2] [93,33 - 48,21(C - 1,0)^2] [89,00 - 0,00263(\tau - 60)^2] \}; \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\text{жалты}} = 0,00031 \{ [72,69 - 0,00077(T - 700)^2] [54,0 + 29,76(C - 0,25)] [73,04 - 0,019\tau - 60)^2] \}. \quad (2)$$

Теңдеулер (1) және (2) үшін сызықты емес корреляция коэффициенттері есептелген: $R = 0,76$ және $R = 0,96$, сонымен қатар олардың мәнділіктері $t_R = 5,98$ және $t_R = 39,72$ тең.

Жалпыланған теңдеулерді қолданумен ЛГМК тотықсыздандырғыш күйдірудің тиімді көрсеткіштері анықталды: температура 700 °С, ертіндідегі СКТ концентрациясы 1,0 % және термиялық өңдеу ұзақтылығы 60 мин.

Бұл жағдайда алынған өнім құрамында 54,1 % темір болады. Тотықсыздандырылған өнімнің қарқындылығы төмен өрісте (500 э) магниттік сепарациядан кейін темірдің мөлшері 57,7 %-ға дейін жоғарлайды.

«Өркен» ЖШС-нің қазіргі уақытта қолданылатын технология бойынша төмен концентрациялы күкірт қышқылының ертіндісімен алынған күйікті, сілтілеумен, құрамында темірдің мөлшері 64,0 %-ды құрайтын өнімді алуға мүмкіндік береді, ол металлургиялық өңдеуде қолдануға және Аятск және Арал маңындағы кен орындардағы қоңыртемірлі кендерді және концентраттарды термохимиялық өңдеу барысындағы технологиялық көрсеткіштерді жобалауға мүмкіндік береді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Карамзин В.В., Карамзин В.И.* Пайдалы қазбаларды магниттік, электрлік және арнайы байыту әдістері. — Т. 1. — М.: Мәскеу мемлекеттік тау ун-ті, 2005. — 250 б.
- 2 *Мирко В., Кабанов Ю., Найденов В.* Қазақстандағы қоңыртемір кен орындарының қазіргі замаңғы күйі // Қазақстанның өнеркәсібі. — 2002. — № 2. — 84–86-б.
- 3 *Малышев В.П.* Металлургиялық және химиялық тәжірибені математикалық жобалау. — Алматы: Ғылым, 1977. — 37-б.
- 4 *Кочегина Е.В., Мұхтар А.А., Байкенов М.И.* Сұйық көмірсутекпен Лисаковсктің гравитациялы-магниттік концентратын термокаталиттік дегидраттау өнімдерін зерттеу // Минералды шикізатты кешенді қолдану. — 2009. — № 5. — 8–12-б.

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

Влияние различных факторов на обогащение Лисаковского бурожелезнякового концентрата

Приведены результаты исследований по обогащению бурожелезнякового концентрата Лисаковского месторождения, проведенных с использованием планирования эксперимента по методу Зейделя-Гаусса. Установлен оптимальный режим восстановительного обжига ЛГМК в присутствии углеводородного восстановительного агента (высоковязкая нефть месторождения Каражанбас), обеспечивающий максимальный перевод немагнитного железосодержащего минерала ЛГМК гидрогетита в магнетит с последующим магнитным обогащением в поле низкой интенсивности.

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

The influence of various factors on the processing of Lisakovsk iron ore concentrate

The results of investigation on iron ore concentrate enrichment of the Lisakovsk deposit are presented in the article. The experiments have been carried out using the experimental method of Gauss-Seidel. It has been established the optimal recovery mode of Lisakovsk's gravitationally magnetic concentrate (LGMC) firing in the presence of the hydrocarbon reducing agent (Karazhanbas highly viscous oil) to ensure maximum transfer rate of nonmagnetic iron mineral gravitationally magnetic concentrate hydrogoethite into magnetite with subsequent magnetic separation in field of low-intensity.

References

- 1 Karamzin V.V., Karamzin V.I. *Magnetic, electrical and special methods of mineral processing*, Moscow: Moscow State Mining University, 2005, 1, 250 p.
- 2 Mirko V., Kabanov J., Naidenov V. *Industry of Kazakhstan*, 2002, 2, pp. 84–86.
- 3 Malyshev V.P. *Mathematical glide of metallurgic and chemical experiments*, Alma-Ata: Gylym, 1977, 37 p.
- 4 Kochegina E.V., Mukhtar A.A., Baikenov M.I. *Integrated use of mineral resources*, 2009, 5, pp. 8–12.

Ма Фэн Юнь¹, Ж.С.Ахметкаримова², М.И.Байкенов²,
А.Б.Татеева², М.Г.Мейрамов³, Б.Тулебаева⁴

¹Синьцзянский университет, Урумчи, КНР;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

³Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда;

⁴Костанайский государственный университет

E-mail: murzabek_b@mail.ru

Влияние нанокатализатора β -FeOОН на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы

В статье представлена каталитическая переработка каменноугольной смолы. Осуществлен подбор условий протекания процесса гидрогенизации. Проведена гидрогенизация каменноугольной смолы с использованием нанокатализатора β -FeOОН в различных соотношениях в среде водорода. Изучено влияние начального водородного давления на выход продуктов в процессе реакции. Установлено наиболее эффективное соотношение каталитической добавки для гидрогенизации каменноугольной смолы.

Ключевые слова: каменноугольная смола, каталитическая переработка, процесс гидрогенизации каменноугольной смолы, нанокатализатор.

Нефтегазоперерабатывающая и углеперерабатывающая промышленность является одной из главных составляющих топливно-энергетического комплекса любого государства. Одним из перспективных и приоритетных направлений в нефтехимии и энергетике является изучение сырья топливного и химического назначения, получаемого в виде попутных продуктов в результате процессов переработки [1].

В топливно-перерабатывающей промышленности гидрогенизация твердого и тяжелого углеводородного сырья является универсальным альтернативным методом получения синтетического жидкого топлива [2]. Процесс гидрогенизации органических соединений является реакцией первого порядка и зависит только от концентрации водорода, что приводит к тому, что в процессе гидрокрекинга углеводородов могут протекать последовательные и параллельные реакции, а состав конечного продукта определяется соотношением скоростей отдельных стадий, которые зависят от условий процесса. Применение катализаторов в процессе деструктивной гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья позволяет осуществлять процесс в более мягких условиях, повысить конверсию органической массы, выход и качество дистиллируемых продуктов. Катализаторы на основе рудных материалов и шламов металлургических производств используются в процессах ожигения угля достаточно давно. Перспективными катализаторами могут служить крупнотоннажные отходы металлургической промышленности. Их применение позволяет исключить ёмкую и технически трудноосуществимую стадию выделения катализатора из шламового остатка процесса [3]. Однако каталитический крекинг и гидрокрекинг тяжелого углеводородного сырья, проводимый с использованием традиционных катализаторов, осложняется процессами отложения на поверхности катализатора кокса и соединений металлов, приводящими к его быстрой дезактивации. С целью предотвращения дезактивации катализаторов целесообразно использовать высокодисперсные катализаторы, равномерно распределенные в сырье в псевдогомогенном состоянии. Поиск новых катализаторов и разработка эффективных технологий переработки твердого углеводородного сырья и нефтяных остатков — одно из главных направлений в развитии энергетической и нефтехимической промышленности. Одной из основных задач при гидрировании тяжелого углеводородного сырья является повышение эффективности гетерогенно-каталитических реакций [4]. Следовательно, большое внимание уделяется разработке научных подходов при создании каталитических систем нового поколения, обладающих повышенной активностью и селективностью.

В связи с этим проведено исследование влияния каталитической добавки β -FeOОН на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы. Нанокатализатор получен по методике, описываемой в работе [5]. Гидрогенизацию каменноугольной смолы проводили в реакторе емкостью 0,02 л, при температуре 420 °С, начальном давлении газа 3,0 МПа и в течение 60 мин. Началом реакции считался мо-

мент достижения автоклавом рабочей температуры. Скорость нагрева автоклава составляла 10 °С в мин (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Условия проведения гидрогенизации каменноугольной смолы
в присутствии нанокатализатора β -FeOОН**

№ опыта	Каменноугольная смола, г	Катализатор		T, °С	P, МПа	τ , мин	Выход, %
		г	%				
1	20	0,1	0,5	420	3	180	88
2	20	0,2	1	420	3	180	92
3	20	0,6	3	420	3	180	82
4	20	1	5	420	3	180	78

Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, закрывали, продували водородом и давали избыточное давление водорода. Каменноугольную смолу нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. После эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, образовавшийся продукт разгоняли при температуре 300 °С, а состав продуктов реакции определяли хромато-масс-спектрометрическим методом анализа.

Для определения элементного состава каменноугольной смолы до и после каталитической гидрогенизации использовали разработанный метод, предложенный в работе [6]. Результаты представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Элементный состав и плотность органической массы каменноугольной смолы
до и после гидрогенизации**

Атом	n (до), %	n (после), %			
		0,5 %	1 %	3 %	5 %
H	6,9324	5,65	5,70	6,07	6,19
C	81,00	77,42	76,26	78,65	79,00
N	0,47	1,36	1,13	1,11	1,14
O	11,79	10,09	9,67	9,72	10,18
S	0,10	0,43	0,46	0,47	0,49
Mr, г/моль	1361,41	1167,10	1185,17	1164,05	1174,03
ρ_{20} , г/см ³	1,06	1,0169	0,9878	0,9797	1,0073

Результаты анализа элементного состава исследуемого объекта показывают, что при гидрогенизации органической массы тяжелой каменноугольной смолы молекулярная масса каменноугольной смолы уменьшается, что обусловлено процессами деструкции, которые сопровождаются разрушением макромолекулярных фрагментов и образованием молекул с меньшим молекулярным весом. Данный факт свидетельствует о возрастании количества низкомолекулярных соединений и увеличении выхода легких фракций. Также при увеличении времени гидрогенизации наблюдается повышение содержания водорода, т.е. водород вступает во взаимодействие со сложными ароматическими соединениями, в результате которого протекают реакции дециклизации и образуются непредельные алифатические и ароматические соединения.

Групповой состав углеводородной части каменноугольной смолы определяли адсорбционным методом с использованием высокоэффективного хроматографа Agilent Technologies 5975, спектр которого приведен на рисунке 1. Этот метод позволяет разделить вещества близкой природы и определить их количественное содержание в смеси. Анализ показал, что в исследуемой фракции содержится не менее 59 веществ. Идентификация выявила в смеси содержание углеводородов, наименования которых приведены ниже.

Для изучения влияния катализатора на результаты гидрирования каменноугольной смолы проведен сравнительный анализ экспериментальных данных выходов фракций до 300 °С, результаты которых представлены в таблице 3.

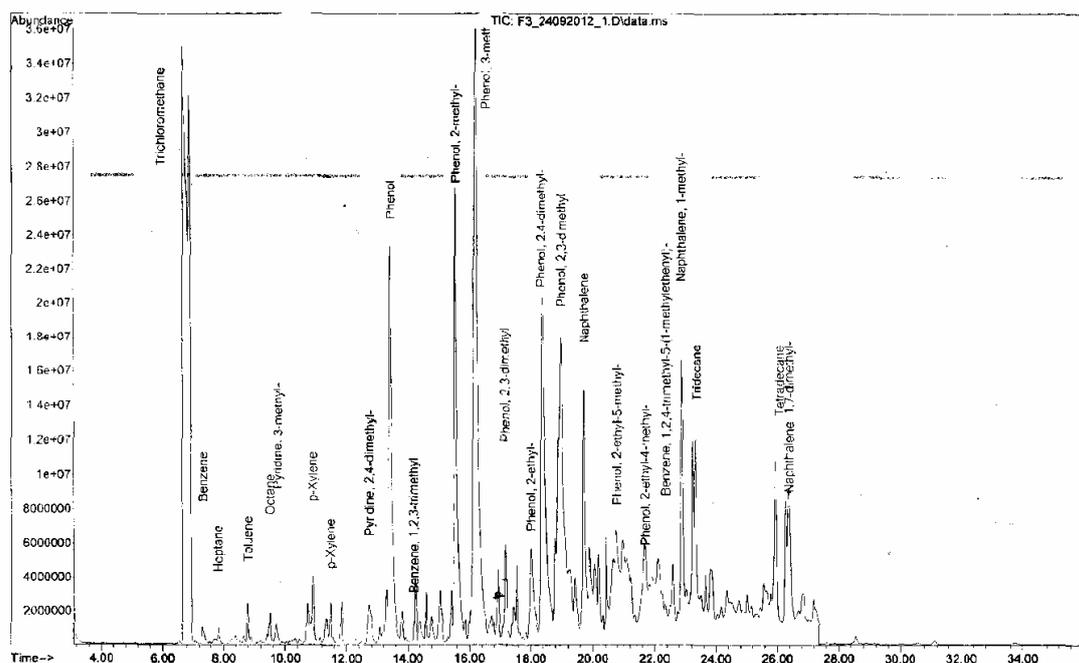


Рисунок 1. Спектр фракции 300 °С каменноугольной смолы

Таблица 3

Влияние катализатора β -FeOОН на выход фракций до 300 °С

№ опыта	Каменноугольная смола, г	Катализатор		$T_{\text{кип}}$, °С	Выход, %
		г	%		
1	20	0,1	0,5	150	77
2	20	0,2	1	160	79
3	20	0,6	3	122	82
4	20	1	5	108	89

Таким образом, результаты исследования показывают, что применение нанокатализатора значительно увеличивает выход фракции до 300 °С с 77 % до 89 %. Наиболее наглядно это показано на рисунке 2.

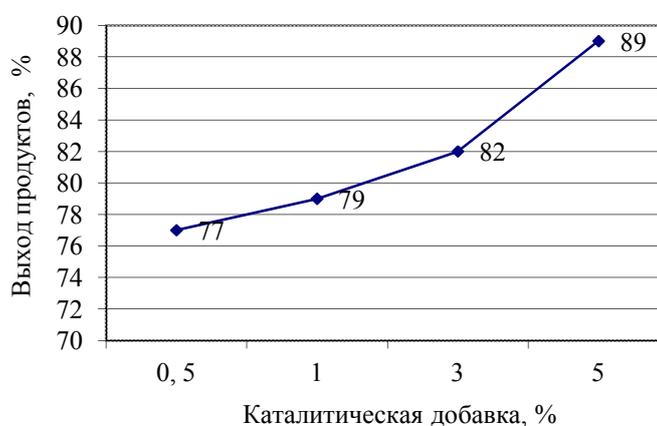


Рисунок 2. Выход фракций до 300 °С

Сравнение результатов гидрогенизации каменноугольной смолы показало значительное изменение в соотношении продуктов гидрирования и гидронолиза и показателя степени конверсии в зави-

симости от соотношения катализатора. Видимо, это связано с увеличением количества кислорода в виде роста концентрации гидроксильных групп, которое говорит о связывании водорода. Количество фрагментов, содержащих четвертичный атом углерода, резко уменьшилось после проведения гидрогенизации, а количество фрагментов ($>C=$), наоборот, возросло, т.е. виден переход от более замещенных соединений к менее замещенным.

В присутствии донора водорода при различных соотношениях каталитической добавки образуется много продуктов гидрирования, т.е. механизм активации водорода состоит в диссоциации β -FeOOH, образовании водород-радикалов, которые в начальной стадии являются решающими. Образование водород-радикалов β -FeOOH изменяет полупроводниковые свойства всей системы. Так, уменьшение ширины запрещенной зоны с 0,37 до 0,27 эВ увеличивает его металлические свойства, облегчая переход электрона из зоны проводимости на акцепторный уровень, приводит к возрастанию общей проводимости системы, что аналогично действию температуры на данный минерал. С этой точки зрения, чем больше будет свободных валентностей, тем интенсивней должен идти каталитический процесс. Проводимость полупроводниковых оксидов и каталитическая активность меняются симбатно, возрастая с температурой. Повышение температуры в интервале 400–425 °С приводит к возрастанию концентрации продуктов реакции, т.е. процесс гидрирования протекает более интенсивно при высоких температурах. Данный факт связан, прежде всего, с термической деструкцией ароматических и конденсированных углеводородов и образованием более реакционно-способных радикалов, в частности водорода. Таким образом, полученные результаты адекватно описывают процесс гидрогенизации органической массы каменноугольной смолы.

Таким образом, процесс гидрогенизации протекает в основном в диффузионном режиме, т.е. лимитирующей стадией является диффузия частиц сырья в поры катализатора — внутренняя диффузия. Полученные данные свидетельствуют о том, что наноразмерный катализатор β -FeOOH является новой разработанной каталитической добавкой, использование которой позволяет проводить процесс в более мягких условиях для деструктивной гидрогенизации полициклических углеводородов.

Список литературы

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou Sl., Liu J.Z. Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction. — 2000. — P. 103.
- 2 Калечиц И.В., Липович В.Г. Химия и переработка угля. — М.: Химия, 2008. — 324 с.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. Coal liquefaction in fluorocarbon medium // Fuel. — 2006. — Vol. 1. — P. 148–150.
- 4 Гудун К.А., Байкенов М.И., Тусипхан А. и др. Каталитическая гидрогенизация модельных объектов в присутствии нанокатализатора β -FeOOH // Actualne problemy nowoczesnych nauk — 2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji. — Vol. 44. Fizyka, Chemia a chemiczne technologie. — Przemysł: Nauka i studia, 2012 — P. 87–91.
- 5 Ма Фэн Юнь, Ванг Венг, Байкенов М.И., Жубанов К.А., Халикова З.С. Влияние природы катализатора на гидрогенизацию модельных соединений антрацен-бензотиофен // Вестник Карагандинского ун-та. — 2009. — № 2. — С. 81–97.
- 6 Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. — М.: ГосТехИздат, 1962. — 888 с.

Ма Фэн Юнь, Ж.С.Ахметкаримова, М.И.Байкенов,
А.Б.Татеева, М.Ф.Мейрамов, Б.Тулбаева

β -FeOOH нанокатализаторының тас көмір шайырының гидрогенизация процесіне әсері

Мақалада каталитикалық тас көмір шайырының қайта өңдеу үрдісі қарастырылған. Гидрогенизация процесінің жүру жағдайларының шарттары анықталған. Сутегі ортасында β -FeOOH нанокатализаторының әр түрлі қатынасындағы тас көмір шайырының гидрогенизациясы жүргізілген. Бастапқы сутегі қысымының өнім шығымына әсері зерттелген. Тас көмір шайырының гидрогенизациясын жүргізудегі каталитикалық қоспаның ең тиімді қатынасы алынған.

Ma Feng Yun, Zh.S.Akhmetkarimova, M.I.Baikenov,
A.B.Tateyeva, M.G.Meiramov, B.Tulebayeva

Influence of nanocatalyst β -FeOOH on the process of coal tar hydrogenation

The article presents the results on coal tar catalytic processing. It has been carried out selection of conditions of the hydrogenation process. Hydrogenation of coal tar using nanocatalysts β -FeOOH in different ratios in hydrogen was carried out. The effect of initial hydrogen pressure on the yield of the products during the reaction is studied. It has been found the most effective ratio of catalytic additives for coal tar hydrogenation.

References

- 1 Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou Sl., Liu J.Z. *Advances in the study on hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction*, 2000, p. 103.
- 2 Kalechits I.V., Lipovich V.G. *Chemistry and processing of coal*, Moscow: Khimiya, 2008, p. 324.
- 3 Kautman M., Jamison W.C. *Fuel*, 2006, 1. pp. 148–150.
- 4 Gudun K.A., Baikenov M.I., Tusiphan A. et al. *Actualne problemy nowoczesnych nauk-2012: Materiały VIII międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji*, Vol. 44. Fizyka, Chemia a chemiczne technologie, Przemysł: Nauka i studia, 2012, pp. 87–91.
- 5 Ma Fan Jun, Uang Veng, Baikenov M.I., Zhubanov K.A., Khalikova Z.S. *The Bulletin of the Karaganda University*, 2009, 2, pp. 81–97.
- 6 Rybak B.M. *Analysis of oil and oil products*, Moscow: GosTechIzd, 1962, 888 p.

Светлой памяти талантливого ученого и удивительного человека посвящается ...



Марат Шарипович Шарипов. Те, кто его знали, работали с ним, дружили, общались на научном поприще, встречались, слушали его выступления, всегда яркие и не оставлявшие равнодушным слушателей, — все они вспоминают профессора Шарипова взволнованными добрыми словами. Вспоминают насыщенное особым эмоциональным светом его общение с многочисленными учениками, его улыбку, доброту, непередаваемые шутки и остроты, жесты, диалоги с собеседниками — проявления симпатии и расположения. Вспоминают неизменное его внимание к просьбам помочь — советом, консультацией, идеями, опытом. Таковы были черты этого ученого особой человеческой природы, с радостью одаривающего всех, с кем он соприкасался.

И сегодня, когда этому талантливому ученому и удивительному человеку исполнилось бы 70 лет, мы вновь возвращаемся к воспоминаниям и вновь переживаем те же чувства.

М.Ш.Шарипов — видный ученый в области физико-химических основ гидрометаллургических процессов, автор свыше 120 научных статей, авторских свидетельств, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии КарГУ им. Е.А.Букетова. М.Ш.Шарипов являлся выпускником КазГУ им. С.М.Кирова, учеником и продолжателем научных изысканий академика Е.А.Букетова.

Вклад М.Ш.Шарипова в исследование гидрометаллургических процессов, заключающийся в разработке метода селективной концентрации и разделения цветных и редкоземельных металлов из многокомпонентных растворов, а также разработке способов по комплексному использованию сырья цветных металлов и улучшению качества продукции металлургических производств, сделало известным его имя среди химической общественности. Целый ряд разработанных им технологий был внедрен в промышленную эксплуатацию.

Профессор Марат Шарипович трудился для усиления научного потенциала страны, под его руководством были защищены 3 кандидатские диссертации по химическим специальностям.

Как педагог профессор Шарипов проявил себя на высшем уровне: на кафедре квантовой и физической химии (ныне кафедра физической и аналитической химии) он виртуозно читал лекции на казахском языке по таким сложнейшим курсам, как «Физическая химия», «Статистическая термодинамика», «Математическое описание ионных равновесий», «Математическое описание кинетики гетерогенных реакций», «Термодинамика и кинетика гидрохимических превращений».

Талантливый человек талантлив во всем. Марат Шарипович был разносторонней личностью, он был глубоким эрудитом, владел поэтическим даром, его особо привлекала казахская национальная поэзия, он любил историю своей нации. Он великолепно писал лирические пейзажи, на одной из стен в его доме сохранился пейзаж, нарисованный им.

Необходимо отметить и роль супруги Марата Шариповича, очень интеллектуальной женщины и высококлассного специалиста своего дела, доктора химических наук, профессора З.Г.Аккуловой, которая на протяжении 30 лет находилась рядом с ним и на научном поприще, тем самым укрепила этот семейный, счастливый творческий союз. И, конечно, дети, воспитанные в атмосфере особой любви

и уважения, взяли себе все лучшие качества своих родителей, как морально-этического, так и профессионального плана.

Как-то раз, рассуждая о развитии системы государственности и науки, Марат Шарипович сказал: «Какие бы трудности не были, путь у нас один — это путь к прогрессу и развитию». И сегодня, когда наша страна переживает новый этап индустриально-инновационного развития, эта мысль как нельзя актуальна. Мы согласимся с ним и постараемся постичь эту, казалось бы, простую, но столь мудрую во все времена истину. Постичь во имя жизни, во имя памяти о незабвенном современнике, Человеке, Друге, Ученом.

Ш.К.Амерханова,
*профессор кафедры физической
и аналитической химии
КарГУ им. Е.А.Букетова
доктор химических наук;*

М.И.Байкенов,
*заведующий кафедрой
химической технологии и экологии
КарГУ им. Е.А.Букетова
доктор химических наук*

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Abdygalimova, S.Sh.** — Senior «scientific coworker» of Laboratory of Electrochemical processes, Chemical-Metallurgical Institute named after Sh. Abishev, Karaganda.
- Absat, Z.B.** — Docent of chemical technology and ecology chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Akhmetkarimova, Zh.S.** — The younger scientific employee, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Amanzhan, A.** — MSc student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Baikenov, M.I.** — Doctor of chemical science, Professor, Chair of chemical technology and ecology, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Bakibayev, A.A.** — Head of the department of physical and analytical chemistry, Doctor of Chemistry, Tomsk Polytechnic University, Russia.
- Burkeyev, M.Zh.** — The head of the Institute of chemical problems of Y.A.Buketov Karaganda State University, Doctor of chemical sciences, Professor.
- Dyusekeyeva, A.T.** — Senior teacher of Inorganic and technical chemistry chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Dyusembayeva, S.E.** — Head of Laboratory of electrochemical processes, Chemical-metallurgical Institute named after Sh. Abishev, Karaganda.
- Fazylov, S.D.** — Associate director on a science, Doctor of chemical sciences, Professor, Institute of organic synthesis and coal chemistry of RK, Karaganda.
- Fomin, V.N.** — PhD, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Karimova, A.B.** — Docent of chemical technology and ecology's chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kazhmuratova, A.T.** — Senior lecturer of Organic chemistry and polymers chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kenzhetayeva, S.O.** — Lecturer of Organic chemistry and polymers chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Khalikova, Z.S.** — Docent of chemical technology and ecology chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kochegina, E.V.** — Teacher of chemical technology and ecology chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kovaleva, A.K.** — Scientific employee, Master of engineering sciences, Institute of chemical problems of the Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Kudaibergen, G.K.** — Engineer of polymers chemistry laboratory, Master of natural sciences, Institute of organic synthesis and coal chemistry of RK, Karaganda.
- Kulakov, I.V.** — Senior lecturer, Doctor of chemical sciences, Omsk State University, Russia.
- Ma Feng Uyn** — Head of Laboratory, Rank Full Professor, Doctor PhD (Chemistry), Xingzyan University, Yrymchi, China.
- Mamrayeva, K.M.** — Senior teacher of Inorganic and technical chemistry chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Meiramov, M.G.** — Head of Laboratory, Institute of Organic Syntheses and Coal Chemistry of Republic of Kazakhstan, Karaganda.

- Minayeva, Ye.V.** — Associated professor, PhD, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Mukhtar, A.A.** — Candidate of chemical science, department of enrichment ore's laboratory, Chemical-Metallurgical Institute named after Sh. Abishev, Karaganda.
- Mustafin, R.N.** — Aspirant of department of physical and analytical chemistry, Tomsk Polytechnic University, Russia.
- Nurkenov, O.A.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Laboratory SBAV, Institute of organic synthesis and coal chemistry of RK, Karaganda.
- Omasheva, A.V.** — Lecturer of Organic chemistry and polymers chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Rakhimzhanova, N.Z.** — Docent of chemical technology and ecology chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Razakova, S.A.** — Teacher, Gymnasium No.39, Karaganda.
- Rozhkovoy, I.E.** — 4th year student, Chemical faculty, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Rustembekov, K.T.** — Professor of Inorganic and technical chemistry chair, Doctor of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Salkeyeva, A.K.** — Associate Professor, Karaganda State Technical University.
- Salkeyeva, L.K.** — Head of Department of Organic Chemistry and Polymers, Professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Satpaeva, Zh.B.** — Master, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Shaikhutdinov, V.M.** — Master of the 2nd course, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Shibayeva, A.K.** — Doctoral PhD third year students, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Shilova, I.V.** — Senior research associate of Laboratory of Phytopharmacology, Doctor of pharmaceutical sciences, Scientific Research Institute of Pharmacology, Tomsk, Russia.
- Syzdykova, M.B.** — Student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Smailova, G.B.** — Student, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Smolenkov, Yu.Yu.** — Bachelor, Institute of problems of complex development of bowels of the Earth of RK, Karaganda.
- Sugralina, L.M.** — Lecturer of Chair of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Suslov, N.I.** — Head of Laboratory of Phytopharmacology, Doctor of medical sciences, Scientific Research Institute of Pharmacology, Tomsk, Russia.
- Tateyeva, A.B.** — Associated professor, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Tazhbayev, E.M.** — The Dean of Chemical department, Doctor of chemical sciences, Professor, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Tukpanova, Zh.B.** — Master of the 2nd course, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Tulebayeva, B.** — Candidate of chemical sciences, Kustanai State University.
- Vassilets, E.P.** — 1st year master student, Chemical faculty, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhivotova, T.S.** — Scientific secretary, Professor, Doctor of chemical sciences, Institute of organic synthesis and coal chemistry of RK, Karaganda.
- Zhortarova, A.A.** — Master of the 1st course, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhumadilov, E.K.** — Senior teacher of Physics chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhumagaliyeva, T.S.** — Senior lecturer of Organic chemistry and polymers chair, Candidate of chemical sciences, Y.A.Buketov Karaganda State University.

**2012 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында»
жарияланған мақалалардың көрсеткіші.
«Химия» сериясы**

№ б.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Дүйсекеева А.Т., Рүстембеков К.Т., Жұмаділов Е.К., Аманжан Ә., Мамраева К.М.</i> Калий-церий теллуритінің электрофизикалық қасиеттері.....	4	48
<i>Ергалиева Э.М., Корольков И.В., Шәріпова З.М., Губенко М.А.</i> Жоғары оқу орындарында тестілік бақылау түрін қолданудың кейбір мәселелері туралы.....	2	43
<i>Копылов Н.И.</i> Ауыр түсті металдар металлургиясында күшән құрамды қалдықтардың мәселелері және оларды минимумға жеткізу.....	2	33
<i>Көкібасова Г.Т., Мұхаметжанова С.К., Дүйсекеева А.Т., Мамраева К.М.</i> Химия сабағындағы тірек белгілер технологиясы.....	3	44
<i>Несмеянова Р.М., Ерқасов Р.Ш., Рысқалиева Р.Г., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> 25 °С мырыш нитраты–карбамид–азот қышқылы–су жүйесіндегі ерігіштік.....	1	44
<i>Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Әбсат З.Б., Кочегина Е.В.</i> Қорғасын оксидімен висмутты тұндыру процесінің кинетикалық аспектілері.....	2	48
<i>Өскембеков И.М., Шәріпова З.М., Бектұрғанов Н.С.</i> Күрделі құрамында оттегі бар қосылыстардың құрастыру энталпияның оксид инкременттері.....	2	38
<i>Рүстембеков К.Т.</i> Академик Е.А.Бөкетов және ҚарМУ-дегі бейорганикалық химия.....	2	52

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Бақибаяев А.А., Троян А.А., Мананкова А.А., Медведев Д.М., Шибаева А.К.</i> Биоүйлесімді имплантаттарда қолданылатын полисүт қышқылының реттелетін синтез шарттарын зерттеу.....	2	9
<i>Беспаяева А.М., Тулеуов Б.И., Хабдолла Г., Тұрмұхамбетов А.А., Тулеуова Б.К., Исаяынова Л.А., Қуатбаев О.У., Әдекенов С.М.</i> Өсімдіктерде 20-гидроксизидонның және аналогтарының таралуы.....	2	13
<i>Болдашевский А.В.</i> 1,3-Тиазолидин-4-ондар комбинаторлық синтез синтоны ретінде.....	3	4
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Валитов Д.А., Сабиева К.У.</i> Тұзбен модифицирленген натрий гурматтың сулы ерітіндісінің құрылымдануы және реологиялық қасиеттері.....	1	8
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Қажмұратова А.Т., Валитов Д.А., Шейко Т.А.</i> Натрий гурмат сулы ерітіндісінің құрылымдануына көмірсулардың әсері.....	1	3
<i>Кенжетаяева С.О., Әбдіғалимова С.Ш., Дүйсембаяева С.Е., Омашева А.В., Сұғралина Л.М.</i> Кейбір аминдердің экстракциялау қабілетін салыстыру.....	4	9
<i>Кенжетаяева С.О., Әбдіғалимова С.Ш., Кенжетаяев Р.Р., Ярославцева Е.Д.</i> N-орынбасылған винил-оксиэтиламиндерді тәжірибелік қолданудың жаңа мүмкіндіктері.....	1	14
<i>Кенжетаяева С.О., Кенжетаяев Р.Р., Сәрсенбаяева А.Ш.</i> Анестезиннің кейбір жаңа түрленулері.....	2	4
<i>Мұстафин Р.Н., Шилова И.В., Сулов Н.И., Бақибаяев А.А.</i> Салбыраған альфредияның антигипоксиялық қасиеттерін зерттеу.....	4	19
<i>Нұркенов О.А., Фазылов С.Д., Тәлепбек И.С., Аринова А.Е., Смакова Л.А.</i> Лупинин алкалоидының фосфор туындыларының синтезі мен қасиеттері.....	1	20
<i>Омашева А.В., Сұғралина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Кенжетаяева С.О., Смайлова Г.Б., Сыздықова М.Б., Разақова С.А.</i> Химия пәнін оқытуда мәселелік және адаптивтік технологияларды қолданудың тиімділігі.....	4	13
<i>Пешнев Б.В., Николаев А.И., Асилова Н.Ю., Минаева Е.В.</i> Электрокрекинг газынан алынған ацетиленнің гидроолигомеризациясы.....	3	13
<i>Сәлкеева Л.Қ., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Шибаева А.К., Шайхутдинов В.М., Тұқпанова Ж.Б., Сәлкеева А.Қ.</i> 2-Амино-4-фенилтиазолдың және 2-аминобензотиазолдың синтезі мен химиялық айналымдарын зерттеу.....	4	4
<i>Сәлкеева Л.Қ., Шибаева А.К., Минаева Е.В., Тұқпанова Ж.Б., Мұратбекова А.А., Сәлкеева А.Қ.</i> 2-Аминотиазол қатарының фосфорорганикалық комплексондарының мыс (II) және қорғасын (II) иондарымен комплексті қосылыстары.....	2	18

<i>Сұғралина Л.М., Сәлкеева Л.Қ., Шайхутдинов В.М., Омашева А.В., Кенжетеева С.О.</i> Жаңа фосфорқұрамды полимерлердің оттан қорғау қасиеттерін зерттеу	4	29
<i>Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Жұмағалиева Т.С., Қажмұратова А.Т., Ковалева А.К., Фазылов С.Д., Құдайберген Г.К.</i> Диэтиленгликольдің дивинилді эфир мен акрил қышқылының негізіндегі сополимерлердің қасиеттерін синтездеу және зерттеу	4	43
<i>Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Қажмұратова А.Т., Жұмағалиева Т.С., Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Сатпаева Ж.Б.</i> Алкалоид анабазин мен полифункционалды полимерлер негізінде дәрілік жабындарды жасау	4	38
<i>Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Тажбаев Е.М., Қулаков И.В., Животова Т.С., Қажмұратова А.Т., Сатпаева Ж.Б.</i> Анабазин алкалоидының кейбір туындыларының синтезі мен антибактериалды қасиеттері	4	24
<i>Фомин В.Н., Смоленков Ю.Ю., Василец Е.П., Рожковой И.Е.</i> Кейбір 2-трет-бутокси-1,3,2-дитиофосфинандардың бензальдегидпен әрекеттесуі	4	34

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Әбуляисова Л.К.</i> Қосарлану және молекулалар конформациясы	1	39
<i>Әбуляисова Л.К., Әлімбаева М.Т., Нұржанова Г.К.</i> Сұйық кристалдар димерлерінің үлгілі есептеулері	3	17
<i>Кобзев Г.И., Ысмайылов Ж.Т., Қазаева А.Н.</i> Пиколиндердің фенил-катионмен радиохимиялық электрофилді әрекеттесу реакциялары (квантты-химиялық зерттеу)	1	27
<i>Колпакова Н.А.</i> Сынап-графитті электродта $[IrCl_6]^{3-}$ комплексінің электрлі тотығу процесінің ерекшеліктері	3	21
<i>Лойко О.П., Халитова А.И., Курманова А.Ф.</i> Этанолды-сулы ортадағы кверцетин мен цирконий (IV) арасындағы әрекеттесулерді зерттеу	3	30
<i>Машенцева А.А., Здоровец М.В., Әубәкіров Б.Н., Русакова А.В., Горин Е.Г.</i> 3D-нанокұрылымдарының bottom-up синтезі үшін тректік технологияларды қолдану	2	25
<i>Мұстафин Е.С., Қасенов Р.З., Пудов А.М., Қайкенов Д.А., Халенов Ш.А.</i> Құрамы $La_2Me_3Fe_5O_{12}$ (Me — Li, Na, K) ферриттерін алу және оларды рентгенографиялық зерттеу	1	35
<i>Рахимов Р.Р., Тур А.А., Масалимов А.С., Никольский С.Н.</i> 3,6-Ди-трет.бутил-2-оксифеноксилдің хинолин-2-карбон қышқылмен сусыз ортадағы молекулааралық протон алмасуын ЭПР-спектроскопиялық зерттеу	3	34
<i>Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Әбілдаева А.Ж., Қасенов Б.К., Ермаганбет Б.Т., Сергазина С.М.</i> 298,15–673 К аралығындағы $ErLiFe_2O_5$ және $ErNaFe_2O_5$ термодинамикалық функциялары мен жылусыйымдылығы	3	26
<i>Сәрсенов А.М., Қабиева А.А., Төремұратова Г.Т.</i> Ауыз суларды бордан сорбциялық әдіспен тазалау	3	39

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

<i>Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Катализаторлар қатысында кавитациялық аймақтағы көмірсутектердің химиялық айналымдары	3	52
<i>Жангереева Г.Ж., Шамбилова Г.К., Мұратбекова А.А.</i> Мұнай өндірісінде процестерді модельдеу схемасы	1	50
<i>Кәрімова Ә.Б., Кочегина Е.В., Мұхтар А.А., Байкенов М.И., Әбсәт З.Б., Халикова З.С., Рахимжанова Н.Ж.</i> Лисаковск кен орнының қоңыртемірлі концентратын байытуға түрлі факторлардың әсері	4	54
<i>Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Пишеничкин А.Я.</i> Кендердің қара тақтастар қалыңдықтың платиналылығын бағалау	3	56
<i>Ма Фэн Юн, Ахметкәрімова Ж.С., Байкенов М.И., Татеева А.Б., Мейрамов М.Ф., Тулебаева Б.</i> β - $FeOON$ — нанокатализаторының тас көмір шайырының гидрогенизация процесіне әсері	4	59
<i>Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Гудун К.А.</i> Полиароматты көмірсутектердің төрткомпонентті модельді жүйесінің каталитикалық гидрогенизациясы	1	56
<i>Ма Фэн Юнь, Татеева А.Б., Байкенов М.И., Гудун К.А.</i> Псевдогомгенді каталитикалық қоспа қатысында антрацен мен дифенилдің каталитикалық гидрогенизациясы	2	55

<i>Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И.</i> Сулы ортаны микробиологиялық ластанудан тазарту үшін замануи сорбционды материалдар.....	3	61
<i>Татеева А.Б., Байкенов М.И., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Кавитацияның дизель отыны қасиеттеріне әсерін зерттеу.....	3	49

ҒАЛЫМДЫ ЕСКЕ АЛУ

<i>Амерханова Ш.К., Байкенов М.И.</i> Дарынды ғалымның және ақ жарқын адамның естелігіне арналады.....	4	64
--	---	----

**Указатель статей, опубликованных
в «Вестнике Карагандинского университета» в 2012 году.
Серия «Химия»**

	№	с.
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		
<i>Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т., Жумадилов Е.К., Аманжан Э., Мамраева К.М.</i> Электрофизические свойства теллурита калия-церия.....	4	48
<i>Ергалиева Э.М., Корольков И.В., Шарипова З.М., Губенко М.А.</i> О некоторых проблемах применения тестовой формы контроля в высших учебных заведениях	2	43
<i>Кокибасова Г.Т., Мухаметжанова С.К., Дюсекеева А.Т., Мамраева К.М.</i> Технология опорных схем на уроках химии.....	3	44
<i>Копылов Н.И.</i> Проблема мышьяксодержащих отвалов металлургии тяжелых цветных металлов и их минимизация	2	33
<i>Несмеянова Р.М., Еркасов Р.Ш., Рыскалиева Р.Г., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М.</i> Растворимость в системе нитрат цинка–карбамид–азотная кислота–вода при 25 °С.....	1	44
<i>Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Абсат З.Б., Кочегина Е.В.</i> Кинетические аспекты процесса осаждения висмута оксидом свинца.....	2	48
<i>Оскембеков И.М., Шарипова З.М., Бектурганов Н.С.</i> Оксидные инкременты стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений.....	2	38
<i>Рустембеков К.Т.</i> Академик Е.А.Букетов и неорганическая химия в КарГУ.....	2	52
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		
<i>Fomin V.N., Smolenkov Yu.Yu., Vassilets E.P., Rozhkovoy I.E.</i> Reactions of some 2-tert-butoxy-1,3,2-dithiophosphanes with benzaldehyde	4	34
<i>Бакибаев А.А., Троян А.А., Мананкова А.А., Медведев Д.М., Шibaева А.К.</i> Исследование условий регулируемого синтеза полимолочной кислоты, используемой в биосовместимых имплантатах.....	2	9
<i>Беспaева А.М., Тулеуов Б.И., Хабдолда Г., Турмухамбетов А.А., Тулеуова Б.К., Исaйынова Л.А., Куатбаев О.У., Адекенов С.М.</i> Распространение 20-гидроксизекдизона и его аналогов в растениях	2	13
<i>Болдашевский А.В.</i> 1,3-Тиазолидин-4-оны как синтоны в комбинаторном синтезе.....	3	4
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Кажмуратова А.Т., Валитов Д.А., Сабиева К.У.</i> Структурирование и реологические свойства водных растворов гумата натрия, модифицированных солями	1	8
<i>Жолболсынова А.С., Саликова Н.С., Кажмуратова А.Т., Валитов Д.А., Шейко Т.А.</i> О влиянии углеводов на структурирование водных растворов гумата натрия	1	3
<i>Кенжетаетаева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Дюсембаева С.Е., Омашева А.В., Сугралина Л.М.</i> Сравнение экстракционной способности некоторых аминов.....	4	9
<i>Кенжетаетаева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Кенжетаетев Р.Р., Ярославцева Е.Д.</i> Новые возможности практического применения N-замещенных винилоксиэтиламинов	1	14
<i>Кенжетаетаева С.О., Кенжетаетев Р.Р., Сарсенбаева А.Ш.</i> Некоторые новые модификации анестезина	2	4
<i>Мустафин Р.Н., Шилова И.В., Сулов Н.И., Бакибаев А.А.</i> Исследование антигипоксических свойств альфредии поникшей.....	4	19
<i>Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Толепбек И.С., Аринова А.Е., Смакова Л.А.</i> Синтез и свойства фосфорпроизводных алкалоида лупинина	1	20
<i>Омашева А.В., Сугралина Л.М., Салькеева Л.К., Кенжетаетаева С.О., Смайлова Г.Б., Сыздыкова М.Б., Разакова С.А.</i> Использование проблемной и адаптивной технологии при обучении химии	4	13
<i>Пешнев Б.В., Николаев А.И., Асилова Н.Ю., Минаева Е.В.</i> Гидроолигомеризация ацетилена, полученного из газов электрокрекинга.....	3	13
<i>Салькеева Л.К., Минаева Е.В., Жортарова А.А., Шibaева А.К., Шайхутдинов В.М., Тукпанова Ж.Б., Салькеева А.К.</i> Синтез и исследование химических превращений 2-амино-4-фенилтиазола и 2-аминобензотиазола	4	4
Серия «Химия». № 4(68)/2012		71

<i>Салькеева Л.К., Шибеева А.К., Минаева Е.В., Тукпанова Ж.Б., Муратбекова А.А., Салькеева А.К.</i> Комплексы ионов меди (II) и свинца (II) с фосфорорганическими комплексами ряда 2-аминотиазола.....	2	18
<i>Сугралина Л.М., Салькеева Л.К., Шайхутдинов В.М., Омашева А.В., Кенжетеева С.О.</i> Исследование огнезащитных свойств нового фосфорсодержащего полимера	4	29
<i>Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Жумагалиева Т.С., Кажмуратова А.Т., Ковалева А.К., Фазылов С.Д., Кудайберген Г.К.</i> Синтез и исследование свойств сополимеров на основе дивинилового эфира диэтиленгликоля с акриловой кислотой	4	43
<i>Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Кажмуратова А.Т., Жумагалиева Т.С., Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б.</i> Разработка лекарственных пленок на основе алкалоида анабазина и полифункциональных полимеров	4	38
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Тажбаев Е.М., Кулаков И.В., Животова Т.С., Кажмуратова А.Т., Сатпаева Ж.Б.</i> Синтез и антибактериальные свойства некоторых производных алкалоида анабазина	4	24

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Abulyaissova L.K., Alimbayeva M.T., Nurzhanova G.K.</i> Model calculation of liquid crystal dimers	3	17
<i>Loiko O.P., Khalitova A.I., Kurmanova A.F.</i> The complexation of quercetin with zirconium (IV) in water-ethanol medium	3	30
<i>Абуляисова Л.К.</i> Сопряжение и конформация молекул	1	39
<i>Кобзев Г.И., Исмаилов Ж.Т., Казаева А.Н.</i> Радиохимические электрофильные реакции взаимодействия пиколинов с фенил-катионом (квантовохимическое исследование).....	1	27
<i>Колтакова Н.А.</i> Особенности процесса электроокисления комплекса $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ на ртутно-графитовом электроде	3	21
<i>Машенцева А.А., Здоровец М.В., Аубакиров Б.Н., Русакова А.В., Горин Е.Г.</i> Применение трековых технологий для bottom-up синтеза 3D-наноструктур	2	25
<i>Мустафин Е.С., Касенов Р.З., Пудов А.М., Кайкенов Д.А., Халенов Ш.А.</i> Синтез и рентгенографическое исследование ферритов состава $\text{La}_2\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Me — Li, Na, K).....	1	35
<i>Рахимов Р.Р., Тур А.А., Масалимов А.С., Никольский С.Н.</i> ЭПР-спектроскопическое исследование межмолекулярного протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с хинолин-2-карбоновой кислотой в неводной среде.....	3	34
<i>Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Давренбеков С.Ж., Абиьдаева А.Ж., Касенов Б.К., Ермаганбет Б.Т., Сергазина С.М.</i> Теплоемкость и термодинамические функции $\text{ErLiFe}_2\text{O}_5$ и $\text{ErNaFe}_2\text{O}_5$ в интервале 298,15–673 К.....	3	26
<i>Сарсенов А.М., Кабиева А.А., Торемуратова Г.Т.</i> Очистка питьевых вод от бора сорбционным методом.....	3	39

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

<i>Байкенов М.И., Татеева А.Б., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Химические превращения углеводородов в кавитационной области в присутствии катализаторов.....	3	52
<i>Жангереева Г.Ж., Шамбилова Г.К., Муратбекова А.А.</i> Схема моделирования процессов в нефтепереработке	1	50
<i>Каримова Э.Б., Кочегина Е.В., Мухтар А.А., Байкенов М.И., Абсат З.Б., Халикова З.С., Рахимжанова Н.Ж.</i> Влияние различных факторов на обогащение лисаковского бурожелезнякового концентрата	4	54
<i>Колтакова Н.А., Горчаков Э.В., Пшеничкин А.Я.</i> Оценка платиноносности руд черносланцевых толщ	3	56
<i>Ма Фэн Юнь, Ахметкаримова Ж.С., Байкенов М.И., Татеева А.Б., Мейрамов М.Г., Тулебаева Б.</i> Влияние нанокатализатора — $\beta\text{-FeOON}$ на процесс гидрогенизации каменноугольной смолы .	4	59
<i>Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И., Гудун К.А.</i> Каталитическая гидрогенизация четырехкомпонентной модельной системы полиароматических углеводородов.....	1	56
<i>Ма Фэн Юнь, Татеева А.Б., Байкенов М.И., Гудун К.А.</i> Каталитическая гидрогенизация антрацена и дифенила в присутствии псевдогомогенной каталитической добавки.....	2	55

<i>Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И.</i> Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений	3	61
<i>Татеева А.Б., Байкенов М.И., Матаева А.Ж., Балтабеков А.Е.</i> Изучение влияния кавитации на свойства дизельного топлива.....	3	49

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

<i>Амерханова Ш.К., Байкенов М.И.</i> Светлой памяти талантливого ученого и удивительного человека посвящается	4	64
---	---	----