

ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2010, № 2 (27)

Специальный выпуск: **ХИМИЯ**

Алматы, 2010

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2010 г., № 2 (27)

Журнал выходит с 1998 г.
Периодичность – 2 номера в год

Главный редактор

Заслуженный деятель науки и техники РК, д.т.н., профессор И.Т.Пак

Заместители главного редактора:

д.х.н., профессор Г.А.Мун, д.м.н., профессор И.Г.Цой

Редакционная коллегия:

академик НАН РК Бектуров Е.А.; д.т.н., профессор Бияшев Р.Г.;
д.с.-х.н. Кан В.М.; д.х.н. Ким Сен Гук; академик НАН РК Мукашев Б.Н.;
д.т.н., профессор Пак С.П.; д.х.н., профессор Синяев В.А.; д.т.н., профессор Цой С.В.;
д.с.-х.н., профессор Лигай Г.Л.; к.т.н. Ким Н.Х.;
д.х.н., профессор Ю В.К. (ответственный секретарь)

*Адрес редколлегии и редакции: 050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 211.
Телефон 8-(727)-272 34 81*

Журнал зарегистрирован в Министерстве культуры, информатики и общественного согласия Республики Казахстан: Свидетельство № 1561-ж от 3 ноября 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
<u>ХИМИЯ</u>	
ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ БІР ЖӘНЕ ҮШ ФАЗАЛЫ ТОҚТАРМЕН НЕЙТРАЛ ОРТАДА АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ <i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Сарбаева Г.Т.</i>	5
SUSTAINED RELEASE OF VINCRISTINE FROM MICROPARTICLES OF CALCIUM ALGINATE GEL <i>Batyrbekov E. O., Rakhimbaeva D. Zh., Akylbekova T. N., Maishinova M., Musabekov K. B., Zhubanov B. A.</i>	8
АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ 2,6-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИПЕРИДИН-4-ОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ (обзор) <i>Бортникова К.А., Асылханов Ж.С., Ратникова И.А., Курманкулов Н.Б., Ержанов К.Б.</i>	11
ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ЛЕЧЕНИИ ОТСЛОЙКИ СЕТЧАТКИ <i>Ботабекова Т. К., Батырбеков Е. О., Акылбекова Т. Н., Майшинова М., Жургумбаева Г. К., Меерманова Ж. Б., Жубанов Б. А.</i>	23
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МАТРИЦЕ ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ <i>Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А., Торебеков О.Т.</i>	29
СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) НОВЫМИ ФОСФОРНОКИСЛЫМИ КАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ <i>Ергожин Е.Е., Калиева Б.К., Бектенов Н.А., Кабулова Г.К., Никитина А.И.</i>	31
СИНТЕЗ СИЛИКОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ <i>Жакитова Г.У.</i>	34
ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ДЕЙСТВИЕМ <i>Жубанов Б. А., Батырбеков Е. О., Ракимбаева Д. Ж., Мусабеков К. Б.</i>	38
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2-HYDROXYMETHACRYLATE AND 2-HYDROXYACRYLATE POLYMER NETWORKS FOR TISSUE ENGINEERING <i>Zhunusbekova N.M.</i>	41
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ГИДРОКСИПИПЕРИДИНА <i>Кабдраисова А.Ж., Канитар К., Ю В.К., Пралиев К.Д., *Байтурсынова Г.П.</i>	45
СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ (II) <i>Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А.</i>	48
НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ И ГУМАТА КАЛИЯ <i>Каирбеков Ж.К., Малибекова Г.А., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т.</i>	52
СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ СО₂-ЭКСТРАКЦИЯ ТРАВЫ ВЕРБЛЮЖЬЕЙ КОЛЮЧКИ КИРГИЗСКОЙ (<i>Alhagi kirghisorum Schrenk</i>) <i>Калиев А.Т., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш.</i>	56
ПАССИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КАТОДАХ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ ЛИТИЙ – ТИОНИЛХЛОРИД	59

Курбатов А.П.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРЯМОЙ, ОБРАТНОЙ И ОБМЕННОЙ РЕАКЦИЙ ФАВОРСКОГО	63
--	-----------

Литвиненко Г.С., Искакова Т.К.

НОВЫЙ СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАБОТЫ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СКВАЖИН КОМПЛЕКСОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	67
--	-----------

Мамытбеков Г.К., Раимханов А.Е., Смайлов Е.К., Кожяхметов С.К.

СИСТЕМА ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ НОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ	76
--	-----------

Мун Г.А., Сулейменов И. Э., Семенякин Н.В., Заитова Л. И.,

Дергунов М.А, Жетписбаев Ш.Р¹, Боранбаева Л.Е.

ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ КЕРАТИНОВОГО СЫРЬЯ	83
--	-----------

Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б., Айдарова С.Б.,

Замзин Н.Н., Аманжолов М., Исахов М.О.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПИЛИИМИДА	86
---	-----------

Сариева Р.Б.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1,4-ДИГИДРОКСИАНТРАХИНОНА	90
---	-----------

Харламова Т.В., Габдракипов В.З.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОДУКТАМ ТРАНСФОРМАЦИИ ЖИДКОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА	95
---	-----------

Шилина Ю.А., Сайлауханулы Е., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К.

РЕФЕРАТЫ	99
-----------------	-----------

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ	106
-----------------------	------------

ХИМИЯ

ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ БІР ЖӘНЕ ҮШ ФАЗАЛЫ ТОКТАРМЕН НЕЙТРАЛ ОРТАДА АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДТАРЫН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ

Башов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Сарбаева Г.Т.

Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы
Х.А.Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Кентау
myrzabekbegzat@mail.ru

Бұл мақалада - айнымалы бір және үш фазалы токпен поляризациялаған алюминий электродтарының натрий сульфаты ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті зерттелінді. Айнымалы токпен поляризациялаған алюминий электродтарының нейтрал ортада жоғары ток бойынша шығыммен ерітіндігі алғаш рет көрсетілді. Бұл жұмыста айнымалы ток әсерімен алюминий электродының нейтрал ортада еруіне, айнымалы ток тығыздығының, ерітінді концентрациясының әсерлері зерттелінді.

Бүгінгі уақытта суға қатысты экологиялық проблемалар өте күрделі мәселелердің бірі болып отыр. Бұл экологиялық проблемалардың басы индустриалық революцияның дамуынан бастау алып, XX ғасырда пісіп жетіліп, XXI ғасырда өте күрделі және қауіпті мәселеге айналды. Судың ластануы Қазақстанның да басты экологиялық проблемаларының бірі. Себебі соңғы жылдарда өнеркәсіптің қарқынды масштаб алуы нәтижесінде өнеркәсіптік ағызынды сулар өзінің ластығы және құрамының күрделілігімен гидросфераға көп зиянын тигізуде.

Су-тірі организмнің тіршілігі үшін ең маңызды фактор. Планетамызда суға деген сұраныс жыл сайын өсіп келеді. XVIIIғ. басында адам басына шаққанда тәулігіне 12-18 литр су пайдаланылса, XX ғасырда мәдениетті дамыған елдерде оның шамасы орташа есеппен 200-400 литрге жетті. Бұдан біздің байқайтынымыз, жылдан-жылға ауыз суға деген сұраныстың өсіп отырғаны [1].

Су ластануының адамзатқа тигізетін қасіреті мол. Сондықтан судың ластануын дер кезінде тоқтатып, оның тазалауын және жаңа тазалау технологиясын қолға алу керек. Бұл тақырыпта осы мәселе қаралып табиғи суды тазартудың бір әдісі электрохимиялық коагуляция туралы айтылады. Яғни судың құрамын бөгде жүзінді заттардан тазарту жолы [2].

Коагуляция кезінде су құрамындағы коллоидты және жүзіп жүрген майда бөлшектер іріленіп, бір-бірімен әрекеттесіп және бірігіп ірі агрегаттар күйінде өз салмағымен су түбіне шөгеді.

Суды тазалау станцияларында флокулянттарды пайдалану ұлпа тәрізді тұнбалардың түзіліп, олардың тез тұнуына, судың мөлдірлігінің жоғарылауына және фильтрлеу процесінің тез жүруіне, су тазалау технологиясының өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді.

Алюминий (III) гидроксиді ақ түсті аморфты тұнба. $\rho=2,423 \text{ г/см}^3$ суда мүлдем ерімейді. Алюминий (III) гидроксиді амфотерлі қасиет көрсетеді, яғни әрі әлсіз негіз -Al(OH)_3 , әрі өте әлсіз қышқыл - HAlO_2 [3].

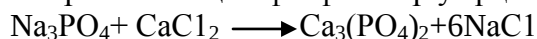
Практикада суды тазарту үшін алюминий тұздары $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Al(OH)_3 коагулянт ретінде қолданылады.

Бұл коагулянттардың маңыздылығы олар гидрофобты коллоидты жүйе түзуге бейім, ал оның актық нәтижесі судағы бөгде заттар немесе бөлшектер бір-біріне жабысып, бірігіп ауырып тұнбаға шөгу арқасында, су тазарады.

Суды фосфаттардан тазарту әдістерінің бірі, алюминий гидроксидімен коагуляциялау. Бұл кезде келесі реакция жүреді:



CaCl_2 -дін қосқанда тұнбаға түскен кальций фосфаты сүзу арқылы бөлініп алынады [4].



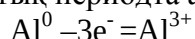
Су тазалау технологиясында, флокулянттарды қолданудың болашағы өте зор. Тиімділігі жоғары флокулянттарды алу бағытында көптеген ғылыми жұмыстар жүргізіліп жатыр[5].

Біздің жұмысымыз аллюминидің экологиядағы маңызды қосылысы Аллюминий (III) гидроксидін алу мақсатымен осы металдың электрохимиялық қасиетін айнмалы ток қатысында, натрий сульфатының сулы ерітіндісінде электролиз жүргіздік.

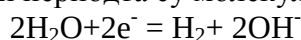
Бұл жұмыста екі және үш алюминий электродтарының натрий сульфатының сулы ерітіндісінде жиілігі 50 гц өндірістік синусоидалы айнмалы бір мен үш фазалы ток өтуі кезінде электрохимиялық еруі зерттелінді, екі жағдайдада оның қарқынды түрде еріп алюминий (III) гидроксиді түзілгені байқалды. Сол себептен, алюминий электродтарының электрохимиялық еруі айнмалы ток тығыздығы, электролит концентрациясы, параметрлерінің әсеріне тәуелді зерттелінді. Тәжірибелер сиымдылығы 300-400 мл электролизерде, ерітіндіні араластырусыз жүргізілді. Электродтар 99,99% алюминий пластиналарынан дайындалды. Электролит ретінде натрий сульфатының ерітіндісі қолданылды. Бір фазалы ток күшін түзетіп отыру үшін "Выпрямитель В-24", ал үш фазалы ток күшін түзетіп отыру үшін лабораториялық КЭХ-3 маркалы лабораториялық ток түзеткіштер, ток күшін өлшеу үшін ГОСТ 8711-78 маркалы айнмалы ток амперметрі қолданылды. Аллюминий электродтарының салмақтарының өзгеруіне қарап, ток бойынша шығым есептелінді.

Жалпыға белгілі, айнмалы ток уақыт бойынша бағытын өзгертеді, яғни әрбір электрод белгілі уақыт аралығында анод қызметін, содан кейін катод қызметін атқарады және осы цикл үнемі қайталанып отырады [6].

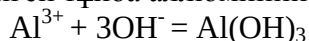
Бұл кезде жартылай анодтық периодта аллюминидің еруі жүреді:



Ал, катодтық жартылай периодта су молекуласының тотықсыздануы жүреді:



Электрод маңындағы кеңістікте аллюминий (III) иондарымен гидроксид иондары байланысып ақ ұлпа тәрізді кілегейленген тұнба аллюминий (III) гидроксиді түзіледі.



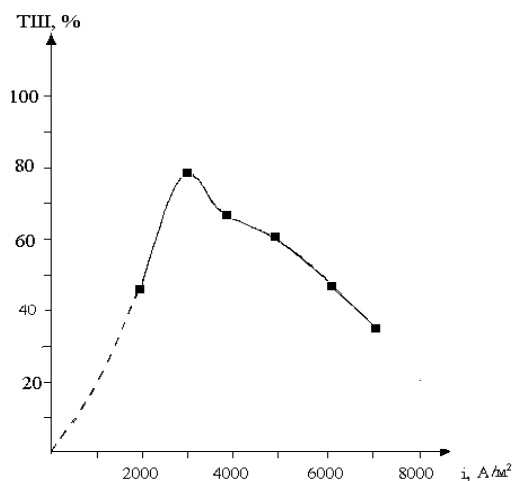
Аллюминий (III) гидроксидінің түзілуін оның ерігіштік көбейтіндісінің төмен ($E_K = 5,1 \cdot 10^{-33}$) екендігімен түсіндіруге болады.

Аллюминийдің электрохимиялық еруіне ток тығыздығының әсері бір және үш фазалы айнмалы токпен поляризациялау кезінде зерттелінді.

Натрий сульфатының 100 г/л ерітіндісінде алюминий электродтарын айнмалы бір және үш фазалы токпен поляризациялағанда, алюминий (III) иондарының түзілуіне ток тығыздығының әсері 0-7000 А/м² аралығында зерттелінді.

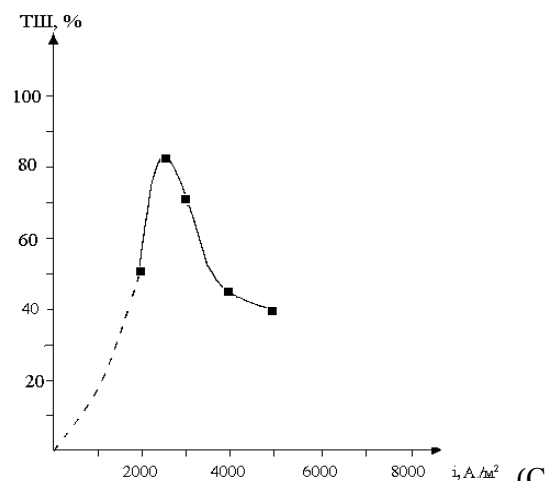
Ток тығыздығы жоғарылауымен алюминий (III) иондары түзілуінің ток бойынша шығымы артады. Өнімнің максималды ток бойынша шығымы үш фазалы айнмалы ток бойынша 3000 А/м² кезінде байқалады. Бұл кездегі ток бойынша шығымы 80%-ға жетті (1-сурет). Ал, бір фазалы айнмалы ток бойынша да 3000 А/м² кезінде байқалды және ток бойынша шығым 84% - ды құрады (2-сурет). Ары қарай ток тығыздығын жоғарылатқанда ток бойынша шығым, екі жағдайдада біртіндеп төмендеді. Себебі: ток тығыздығын жоғарылатқан сайын алюминий иондары еріп үлгермей тотығып, электрод бетінде оксидтік қабат түзіліп, электрод беті пассивтеледі. Осының салдарынан ток бойынша шығым төмендейді.

Айнмалы бір және үш фазалы ток кезінде алюминий (III) ионының ток бойынша шығымына натрий сульфаты ерітіндісі концентрациясының әсері 50-250 г/л аралығында зерттелінді. Ток бойынша шығымның өте жоғары мәндерді құрауын алюминийдің активті түрде еруімен түсіндіруге болады. Яғни, бұл кездегі тотық қабатынан арылған алюминий электроды, натрий сульфаты ерітіндісінде электрохимиялық жолмен қатар химиялық жолмен де еріп, өнімнің ток бойынша шығымын күрт арттырады.



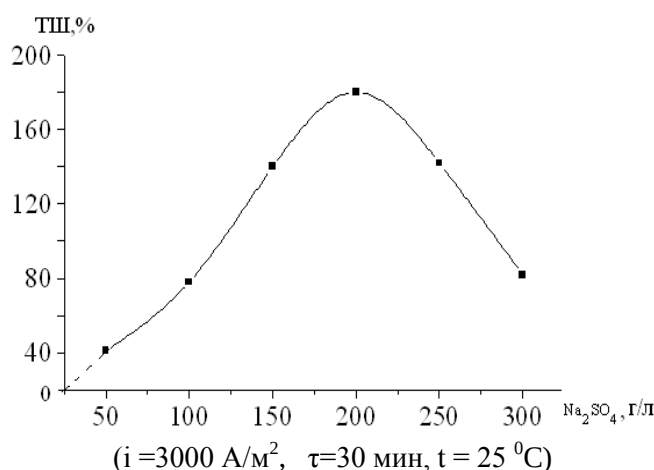
($C_{Na_2SO_4} = 100$ г/л, $\tau = 30$ мин, $t = 25$ °C)

1-сурет. Натрий сульфаты ерітіндісінде алюминий (III) иондарының ток бойынша шығымына үш фазалы айнымалы ток кезіндегі ток тығыздығының әсері

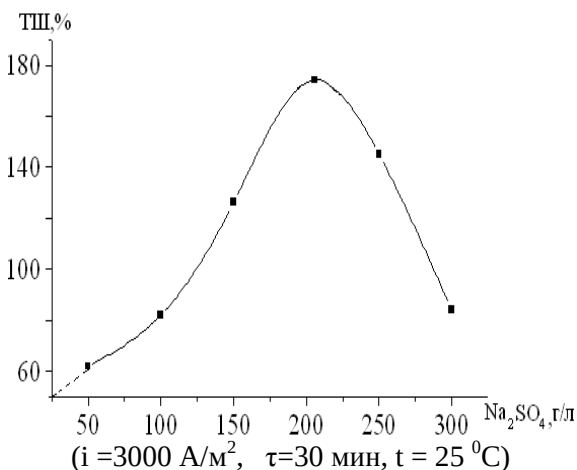


($Na_2SO_4 = 100$ г/л, $\tau = 30$ мин, $t = 25$ °C)

2-сурет. Натрий сульфаты ерітіндісінде алюминий (III) иондарының ток бойынша шығымына бір фазалы айнымалы ток кезіндегі ток тығыздығының әсері



3-сурет. Натрий сульфаты ерітіндісінде алюминий (III) иондарының ток бойынша шығымына үш фазалы айнымалы ток кезіндегі ерітінді концентрациясының әсері



4-сурет. Натрий сульфаты ерітіндісінде алюминий (III) иондарының ток бойынша шығымына бір фазалы айнымалы ток кезіндегі ерітінді концентрациясының әсері

Натрий сульфаты концентрациясы артуымен ток бойынша шығым да артады. Үш фазалы ток бойынша натрий сульфаты 200г/л ерітіндісінде алюминий (III) ионының түзілуінің ток бойынша шығымы 180%-ға жетеді (3-сурет). Салыстырмалы түрде бір фазалы айнымалы ток алынды. Мұнда да ток бойынша шығым натрий сульфатының 200г/л концентрациясында байқалды, бұл кездегі ток бойынша шығым 173%-ға жетті (4-сурет).

Қорытындылай келе қазіргі кезде суды тазалаудың ең тиімді әдістерінің бірі - коагулянттарды қолдану және электрохимиялық әдіс. Бұл әдістің негізгі артықшылықтары: уақыт бойынша тиімді, реактивтерді үнемдеуге, аралық реакцияларсыз соңғы өнімдерді алуға мүмкіндік береді және біздің ғылыми зерттеу жұмысымызда электролиз процесін жүргізе отырып, ағызынды және құбыр суларын тазартуға қажетті коагулянттарды алуға болатындығы анықталды.

Әдебиеттер

1. Бәшов А.Б. Экология және таза су проблемалары. Алматы. “Дәнекер” 2003 ж. 224 б.
2. Жұмаділлаева С., Бәшов А.Б., Жарменов А. Қоршаған орта химиясы. Алматы. 1998 ж., 152 б.
3. Б.А. Бірімжанов Жалпы химия. Алматы, 2001.
4. Р. Рипан, И. Четяну. Неорганическая химия. “Мир”. Москва 1971г. 1 том-560с, 2 том-871с.
5. В.А.Клячков, И.Э.Апельцин. Очистка природных вод. Издательство литературы по строительству. Москва 1971., 579 с.
6. А.Н. Диденко, В.А. Лебедев, С.В. Образцов и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока // Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии: сб. науч. тр. Отв. ред. А.П. Томилов / – М.: Наука, 1988. – С.189-195.

Поступила 16 марта 2010 г.

SUSTAINED RELEASE OF VINCRIStINE FROM MICROPARTICLES OF CALCIUM ALGINATE GEL

**Batyrbekov E. O., Rakhimbaeva D. Zh., Akylbekova T. N.,
Maishinova M., Musabekov K. B., Zhubanov B. A.**

*Bekturov A.B. Institute of Chemical Sciences, Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan, e-mail: erkeshbatyrbekov@mail.ru*

The immobilization of anticancer drug vincristine on the microparticles of calcium alginate gel has been carried out. The dynamic of drug release from polymeric microparticles was investigated. The possibility of the use of alginate spherogels for the development of polymeric drug delivery systems with prolonged release of vincristine was shown.

Introduction

The modern chemotherapy of cancer demands application of high doses of the cytostatic drugs, frequently leading to the toxic effects. The existing arsenal of anticancer drugs is insignificant and also many of them possess small duration of anticancer action. The prolonged and controlled delivery of anticancer drugs represents great value at treatment of cancer diseases. The primary goal of tumor chemotherapy consists in selective suppression of malignant cells without damage of healthy tissue of organism [1,2].

One of ways of the decision of this problem is application of essentially new drug delivery systems in the form of the microparticles received on the basis of natural polymers. Such drug delivery systems reduce some potential disadvantages of cancer chemotherapy including toxicity, pain management, short in vivo half-lives and repeated administrations. The possibility of designing different drug delivery systems for a controlled and continuous release of the anticancer drug molecule has impact broadly the clinical application of the chemotherapies and improve the life-quality of the patients [3,4].

Among polymeric carriers, applied in pharmaceutical practice with the these purposes the alginic acid and its derivatives are of particular interest. These polymers are practically harmless, hydrophilic, able to form viscous water solutions and pastes, possess homogenizing, loosening and emulsifying properties. Alginic acid presents a polysaccharide, obtained from seaweed (laminaria) and consisting of repeated links of β -D-mannuronic and α -L-guluronic acids, interconnected with glucosidic bonds [5,6].

Alginic acid and its sodium and potassium salts have already found a wide application in pharmaceutical practice as loosening and binding remedies upon the production of tablets and preparation of ointments and pastes. In the presence of two-valency cations the alginic acid forms gels, built from guluronic acid with the participation of a cation [7]. A strong structure of alginate

gel and big sizes of pores allow one to easily immobilize large quantities of different physiologically active compounds, proteins, enzymes and even cells.

The purpose of the present work was the development of new drug delivery system based on microparticles of calcium alginate gel, containing immobilized anticancer drug vincristine.

Experimental

Sodium alginate, molecular weight 75-100 000 from *Macrocystis pyrifera* were purchased from Sigma Chemicals, St.louis, USA. Vincristine was used pharmaceutical grade.

Microparticles were obtained in the following way: at the first stage a solution of drug in 2,5% solution of sodium alginate was prepared, then the obtained solution was filtered and syringed dropwise into 0,1 M calcium chloride at a constant dropping rate of 1,0 ml/min. The obtained microparticles of calcium alginate were treated by the solution of calcium chloride for 30 min, washed with distilled water and physiological solution. As a result microparticles of calcium alginate containing immobilized drug were obtained [8,9].

For the determination of kinetics of drug release from alginate microparticles a special device was applied, consisting of a metallic basket, a thermostatic glass and a mechanic mixer. The release of drug was studied under conditions *in vitro* at 37°C. With this purpose a definite quantity of alginate particles was placed in a metallic basket, immersed in 300 ml of physiological solutions at pH 7,1. A constant rate of mixing of the released medium (100 turns/min) was ensured with the help of a magnetic mixer, thermostating was maintained with the help of a running cell. After definite time intervals 2 ml of the solution was selected for the determination of the content of drug with the help of the ultraviolet spectroscopy. Release of drugs was controlled each minute for the first 10 minutes, each 2 min for the following 100 minutes.

UV-spectra of drug were detected on a spectrophotometer Jasco UV/VIS 7850, Japan, in 10 mm quartz cuvette at 220 nm. SEM-photos were received on scanning electron microscopy Superprobe733, Russia, equipped energy dispersion spectrometer Inga Energy. Dry microparticles were sputter coated with gold using Fine Coat equipment and imaged at 20 kV at regime of secondary electrons.

Results and Discussion

One of ways of increase of efficiency of cancer chemotherapy is immobilization of drugs in structure of the polymeric microparticle, selectively absorbed by malignant cells that allows to create high concentration of drugs in a zone of a cancer cells for a long time. The encapsulation of the drugs can improve drug solubility and stability as well as reduce other disadvantages of cancer chemotherapy including toxicity, pain management, short *in vivo* half-lives and repeated administrations. Among polymeric microparticles, applied for anticancer drug carriers, alginic acid and its derivatives have already found a wide application.

One of the effective anticancer drugs widely used at treatment of cancer is vincristine. However along with many advantages this drug possesses short-term pharmaceutical action. Therefore in the given work the researches for development of new drug delivery system based on vincristine-loaded microparticles of calcium alginate gel are conducted.

From the literary data it is known that at formation of alginate gels a dominant role play blocks of guluronic acids where everyone calcium cation coordinates with 10 oxygen atoms of four residues of L-guluronate. Thus a polymeric chain get the original cellular-extended form in which each cell has a certain orientation of atoms of oxygen to calcium ions, forming conformation-correct links. The model of this coordination is popularly known as the «eggs in box». The scheme of coordination of calcium ion with blocks of guluronic acids at formation of «eggs in box» model in alginate gels is presented in Figure 1.

Microparticles were obtained by syringed dropwise of drug-containing solution of sodium alginate into a solution of calcium chloride. It is shown that alginate particles with optimum diameter about 0,8-1,0 mm formed under following conditions: an initial sodium alginate concentration 2 % (20 ml), temperature of full dissolution 40°C, time of dissolution 1-1,5 ч, dropping rate of 1,0 ml/min, concentration CaCl₂ - 0,1 M (100 ml). The spherical microparticles received thus had average diameter $1,0 \pm 0,05$ the mm measured for 5 samples.

Scanning electron micrographs of air dried alginate microparticles were illustrated in Fig. 2. Apparently from drawing the microparticle has the correct spherical form in diameter 400-600 microns, the surface of microparticles has friable fibrous structure. The surface morphology of Ca-Alg microparticles improved by increasing alginate concentration whereas increasing alginate concentration above 3% made preparation of the beads difficult.

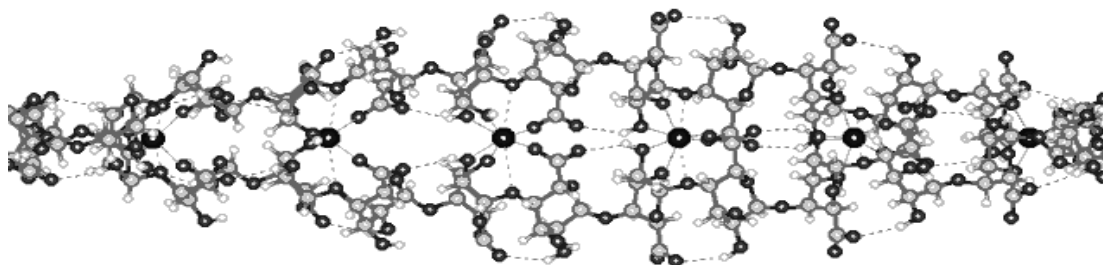


Figure1. Coordination of calcium ion with blocks of guluronic acids in the alginate microparticles

At IR-spectra of sodium and calcium alginate intensive bands in the field of $1690-1650\text{ cm}^{-1}$ corresponded to valency carbonyl groups were observed. Thus for calcium alginate in comparison with linear alginate sodium alginate reduction of intensity in the field of $1100-1200\text{ cm}^{-1}$, characteristic for simple ether groups, were observed. This testifies to association hydroxyl groups at coordination. The band in the field of $3450-3500\text{ cm}^{-1}$, characteristic for associated hydroxyl groups, in alginate particles has more expressed character.

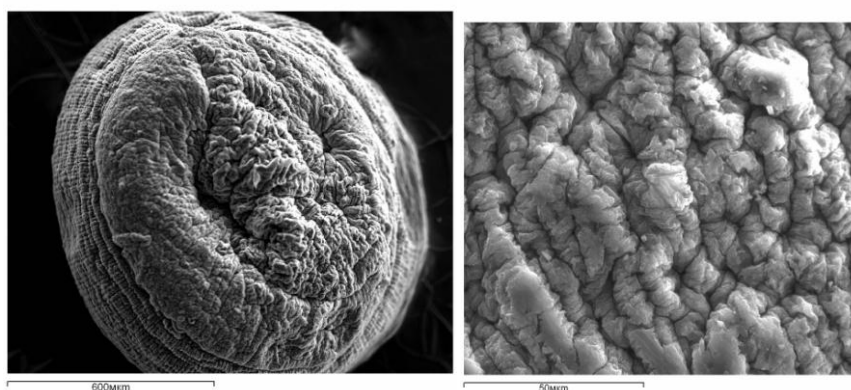


Figure 2. SEM micrographs of the dried vincristine-loaded alginate microparticles and surface of microparticles.

One of the main characteristics of drug delivery systems is the program of drug release in an organism. It is necessary to notice that in the majority of researches rate of release in experiments *in vitro* as in experiences *in vivo* the drug release is influenced by various factors essentially complicating the adequate description of the mechanism of process. In the present work the release of vincristine from alginate microparticles in physiological solution in conditions *in vitro* was investigated.

Results of experiences were presented in Figure 3. It was established that the greatest rate of release is observed for the swollen samples. So, the release of 50 % drug from the swollen microparticles is observed for 15-18 min whereas the same quantity of drug from completely dried samples occurs for 30-35 min. Full release of cytostatics on 90-95 % from the swollen samples occurs during 80-100 min, and from the dried samples within 140-160 min. All the release data show the typical pattern for a matrix controlled mechanism. The cumulative amount of drug released from alginate gels was linearly related to the square root of the time and the release rate decreased this time. The use of such systems makes it possible to develop systems with sustained release of anticancer drugs.

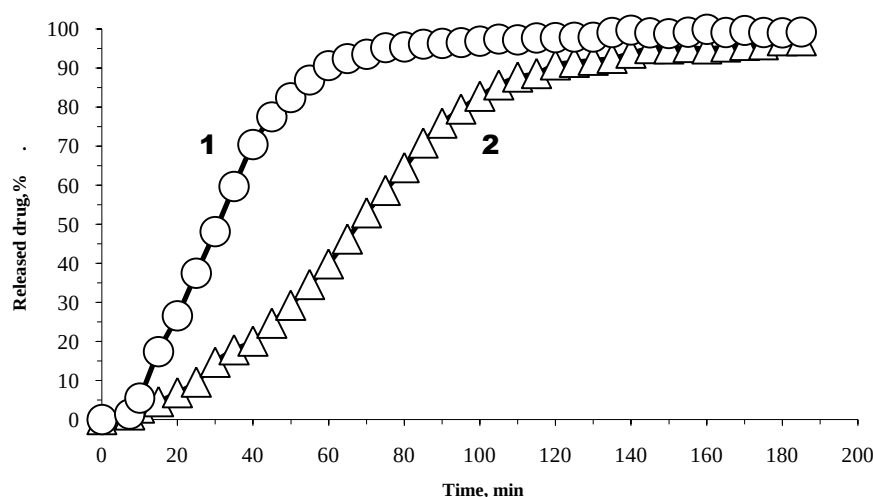


Figure 3.
Vincristine
release from
alginate gel
microparticles
into
physiological
solution.
1- swollen, 2 –
dried

Thus, the obtained data testifies to possibility of use of alginate microparticles of calcium alginate gel for development of drug delivery system with sustained release of anticancer drug vincristine.

References

1. Newell D.R. Recent advances and future trends in cancer chemotherapy. // Paediatric oncology. London. 1995. P.508–530.
2. Dorn K., Hoerpel G., Ringsdorf H. Polymeric antitumor agents on a molecular and cellular level.// Bioactive Polymeric Systems. An Overview. C. Gebelein, C. Cahhaher eds. NY. 1985. P. 531–585.
3. Orive G., Hernandez R. M., Gascin A. R. and Pedraz J. L. Micro and nano drug delivery systems in cancer therapy // Cancer Therapy. 2005. V P.131-135.
4. Birnbaum D.T, Brannon-Peppas L. Microparticle drug delivery systems. // Drug delivery systems in cancer therapy, Ed. Brown DM, Humana Press. 2004. P. 117-135.
5. Dumitriu S. Polysaccharides as Biomaterials. Polymeric Biomaterials. Second Edition. Marcel Dekker Inc.: N.Y. 2002. P.1–51.
6. Sime W.J., Alginates // Food Gels. Ed. Harris P. Elsevier: London. 1989. P.53–79.
7. Zhao Q., Han B., Wang Z., Gao C., Peng C., Shen J. Hollow chitosan-alginate multilayer microcapsules as drug delivery vehicle: doxorubicin loading and in vitro and in vivo studies.// Nanomedicine. 2007. V 3, № 1. P.63-74.
8. Batyrbekov E.O., Iskakov R.M., Zhubanov B.A., Berlin K.D. Controlled delivery of analgetics from calcium alginate beads // Architecture and Application of Biomaterials and Biomolecular Materials. Symposium Proceedings. MRS. Warrendale, PA. USA. Vol.EXS 1.2004. P.413–416.
9. Iskakov R., Batyrbekov E. O., Zhubanov B. A. et al. Immobilization of Analgetic AB-101 into Calcium Alginate Gels. // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2002. V 4. P.293-295

Поступила 15 ноября 2010 г.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ 2,6-ДИАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПИПЕРИДИН-4-ОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ (обзор)

**Бортникова К.А., Асылханов Ж.С., Ратникова И.А.,
Курманкулов Н.Б., Ержанов К.Б.**

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы,

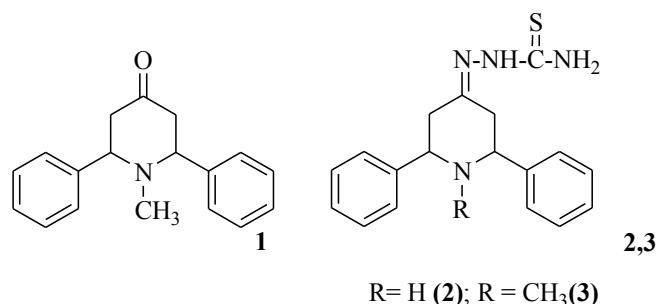
В статье приводится краткий обзор отечественной и зарубежной литературы по биологической активности 2,6-диарилзамещенных пиперидин-4-онов и их производных.

Благодаря интенсивным исследованиям в области химии пиперидинсодержащих соединений, получены существенные результаты по методам синтеза, физико-химическим

свойствам и фармакологической активности этих соединений. Среди производных пиперидина обнаружены и внедрены в медицинскую практику препараты с центральным и периферическим нейротропным действием, и влияющие на сердечнососудистую систему, спазмолитики, диуретики, бронхолитики, противовоспалительные средства и целый ряд других [1]. Интенсивный поиск казахстанскими учеными лекарственных препаратов в ряду азотсодержащих гетероциклов, особенно, пиперидонов, привел к выявлению различных биологических свойств, таких как анальгетическая [2-5], местноанестезирующая [6,7], противоаритмическая [6,8], спазмолитическая [9], противотуберкулезная [10]. Из зарубежной литературы известно, что производные γ -пиперидонов являются потенциальными ингибиторами человеческой плацентарной ароматазы *in vitro* [11], 3,5-бис(арилиден)пиперидин-4-оны ведут себя, как противораковые агенты [12,13]. 2-Арилпиперидин-4-оны используются, как ключевые интермедиаты для синтеза тахикинин антагонистов и индолизидин алкалоидов [14]

В АО «Институте химических наук им. А.Б. Бектурова» на основе пиперидин-4-онов созданы и внедрены в сельскохозяйственную практику препараты «Фоспинол» и «Акпинол» с ростостимулирующим действием [15,16]. Сотрудниками химического факультета КазНУ им. аль-Фараби, также сообщается о значительной росторегулирующей активности различных производных γ -пиперидонов [17, 18].

В [19] подробно рассмотрены методы синтеза дивинилкетонов и получение на их основе γ -гетероатомсодержащих кетонов, в том числе и методы получения 2,6-диарилзамещенных γ -пиперидонов. В работе [20] сообщается о значительной биологической активности пиперидин-4-онов с ароматическими заместителями в положениях 2 и 6. Одни из наиболее ранних работ, выполненных по превращению 2,6-дифенилпиперидин-4-она, осуществлены под руководством заслуженного деятеля науки КазССР, член-корреспондента АН КазССР, доктора химических наук, профессора Азербая И.Н. в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова [21–24]. В результате этих исследований описаны методы синтеза и химические превращения 2,6-дифенил-4-этинилпиперидола-4 и обсуждено пространственное строение стереоизомеров 2,6-дифенил-3-метил-4-этинилпиперидолов-4. Омаровым Т.Т. синтезированы и подробно изучены конформационные эффекты бициклононанов, основой которых является 2,6-дифенил-4-пиперидон [25, 26]. Пралиевым К.Д. и сотрудниками осуществлен синтез 1-метил-2-(2-фурил)-6-фенил-4-пиперидона и его ацетиленового спирта [27]. В Институте химии нефти и природных солей был разработан принципиально новый одностадийный способ синтеза 2,6-дифенил-4-пиперидонов на основе промышленно доступных β -кетоспиртов различного строения, бензальдегида и аминов [28]. На кафедре органической химии и химии природных соединений Казахского Национального университета им. аль-Фараби под руководством к.х.н, доцента Макутовой А.А. была проделана работа по синтезу и превращению фенилзамещенных пиперидин-4-онов и выявлена росторегулирующая активность некоторых соединений, структурная формула которых приведена ниже [29]:

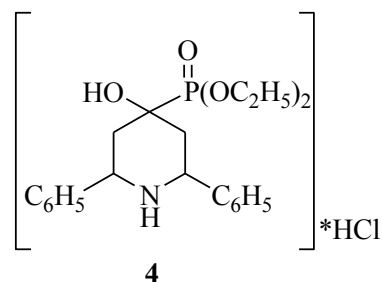


Соединения 1 и 3 (МГ-2 и МГ-3) рекомендованы, как регуляторы роста, в качестве компонента питательной среды для выращивания безвирусного картофеля. Соединение 2 (ММ-1) оказывает влияние на рост и развитие лекарственной календулы: при концентрации

0,001% повышает всхожесть до 62,4%, способствует интенсивному накоплению сухого вещества, ускоряет начало цветения на 2-3 дня по сравнению с контролем.

Джиембаев Б.Ж. и сотрудники провели исследование в области синтеза, строения и биологических свойств фосфорилированных соединений на основе 2,6-дифенилпиперидин-4-она [27,28]. Гидрохлорид 2,6-дифенил-4-диметоксифосфорилпиперидин-4-ола **5** (АЛТ-12) был проверен в Научно-исследовательском институте картофельного и овощного хозяйства, где сообщается о том, что препарат Алт-12 в оптимальной концентрации 0,001% проявляет выраженную ростостимулирующую активность (увеличивает пробуждение почек клубней картофеля)[27].

Соединение 2,6-дифенил-4-диэтоксифосфорилпиперидин-4-ол **4** было проверено на кафедре микробиологии и вирусологии в КазНМУ им. С.Д. Асфендиярова на антимикробное действие.



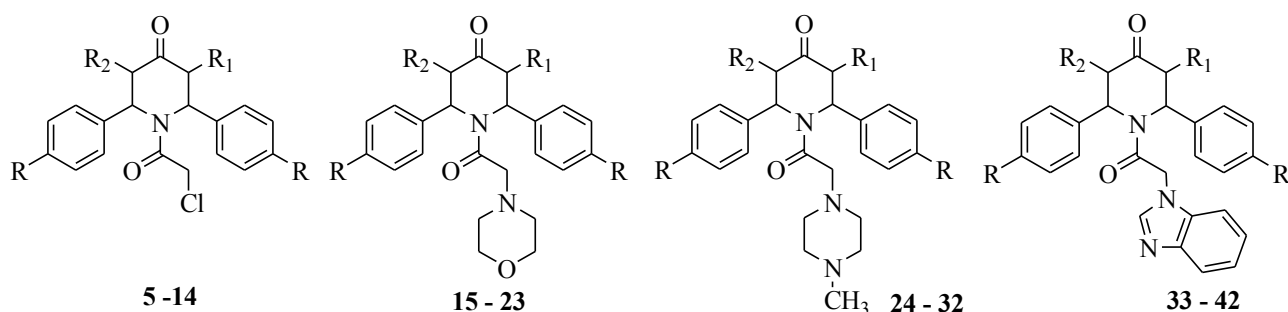
Как тест-микробы были взяты культуры кишечной палочки (*E. coli*), золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*), синегнойных бактерий (*Pseudomonas aeruginosa*) и *Candida albicans*. Наибольшую активность соединение проявило против *Candida albicans* при концентрации 1 мг/мл, однако отмечена устойчивость к действию **4** у культур синегнойных бактерий и кишечной палочки [28].

Из вышеприведенного краткого обзора видно, что различные производные γ -пиперидонов обладают фармакологической и росторегулирующей активностью.

Учеными из Индии осуществлен ряд синтезов с помощью одностадийной реакции конденсации Манниха с получением большого многообразия 2,6-диарилзамещенных γ -пиперидонов, которые были проверены на различных бактериальных штаммах на антибактериальную и противогрибковую активность [29-33, 36, 38-45]. Судя по данным их исследований вполне рационально вести поиск лекарственных препаратов антимикробного действия в направлении 2,6-диарилзамещенных пиперидин-4-онов и их производных.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 2,6-ДИАРИЛПИПЕРИДИН-4-ОНОВ

Соединения N-хлорацетил-2,6-диарилпиперидин-4-она **5-14** [32], N-морфолиноацетил-2,6-диарилпиперидин-4-она **15-23** [33], а также N-пиперазиноацетил-2,6-диарилпиперидин-4-она **24-32** [34] и N-бензоимидозолилацетил-2,6-диарилпиперидин-4-она **33-42** [35,36] проявляют антибактериальную активность против бактериальных штаммов *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Salmonella typhi*.



Известно, что против микобактерий туберкулеза стрептомицин был первым антибиотиком, который успешно использовался многие годы в режиме монотерапии, а также

применялся при неотложной помощи. Также его антибиотические свойства с успехом использовались в области дерматологии [37, 38]. Именно поэтому антибактериальный потенциал соединений **5-42** был сравнен с высоким антибактериальным потенциалом этого антибиотика – стрептомицина при его минимальной подавляющей концентрации (МПК). Значения антибактериальной активности соединений **5-42** приведены в таблице 1.

При ближайшем рассмотрении значений МПК оказывается, что почти все соединения в пределах концентрации 12,5-200 мкг/мл проявляют антибактериальную активность против всех тестируемых бактерий, за исключением соединения **5**, которое не показало активности против *B. subtilis* и *E. Coli*, даже при максимальной концентрации 200 мкг/мл.

Метильная группа и изопропильная группа при C_3 увеличивают антибактериальную активность соединений **6** и **7** против *S. aureus* на 50%, но против *P. Aeruginos* уменьшают по сравнению с незамещенным при C_3 положением соединением **5**. Более того, при введении этильной группы вместо метильной при C_3 в соединении **6** существенно увеличивается МПК **8** по отношению к тестируемым бактериям в пределах 12,5-50 мкг/мл.

При замещении фенильных групп при C_2 и C_6 в пиперидиновом кольце на п-хлорфенильные (соединения **9** и **10**) отмечается двукратное, а иногда и четырехкратное увеличение активности против тестируемых организмов, кроме *B. subtilis*, против которого замечено однократное уменьшение активности. Эта модификация фенильных групп в соединении **9** дала отличные результаты против *P. Aeruginosa*, так как показывает четырехкратное увеличение активности (12,5 мкг/мл).

При замещении в соединениях **9** и **10** п-хлорфенильных групп на п-метоксифенильные (соединения **11**, **12**) происходит подавление активности против всех тестируемых организмов.

Введение п-метилфенильных групп вместо п-метоксифенильных в соединениях **11** и **12** приводит к тому, что соединение **13** показывает высокую активность против *B. subtilis*, *E.coli* и *S. Typhi*, особенно против *E.Coli*, где в четыре раза превышает активность соединения **11**. Более того, антибактериальная активность **13** и **14** против *B. subtilis*, *E.coli* лучше, чем у соединений **5** и **6**.

При замещении хлора у ацетильной группы при азоте в пиперидиновом кольце на морфолин в одних случаях наблюдается улучшение активности, а в других ухудшение. Соединение **15** не проявляет активности против *E.coli* даже при максимальной концентрации 200 мкг/мл. Введение метильной группы в C_3 положение делает соединение **16** более активным по отношению к бактериальному штамму *E.coli*, но в то же время **16** теряет свою эффективность против *S.Typhi*. В соединении **17** объемный изопропильный радикал приводит к возрастанию активности по сравнению с соединением **15** на 50% против *S. aureus* и *P. Aeruginosa*, но против *S. typhi* наблюдается обратный эффект – снижение активности на 50%. Однако введение этильной группы в C_3 положение (соединение **18**) восстанавливает активность против *S. Typhi* при концентрации 100 мкг/мл. Замещение водородов метильными группами при C_3 и C_5 положениях дает соединение **19**, для которого наблюдается 2-4 кратное увеличение активности против *S. aureus* и *P. Aeruginosa*. Таким образом, среди соединений **15-19** не замещенных в п-положении фенильных групп, только соединения **18** и **19** проявляют умеренное действие против всех тестируемых бактерий. В случае с **20-23** соединениями с заместителями в п-положении фенильных групп наблюдается значительная активность при значениях МПК 6,25-100 мкг/мл. Замена фенильных групп на п-хлорфенильные группы приводит к соединению **20**, что значительно улучшило активность против *E. coli* и *S. Aureus*. При введении п-метоксифенильных групп в положения C_2 и C_6 отмечается прогресс соединения **21** по отношению к *S. aureus*, *P. Aeruginosa* и *S. Typhi*.

Дальнейшее введение метильной группы в C_5 положение приводит к соединению **22**, в результате чего наблюдается существенная антибактериальная активность против всех проверенных микроорганизмов. Активность **22** максимальна против *S. aureus* (6,25 мкг/мл), *E. coli* (12,5 мкг/мл) и *P. aeruginosa* (12,5 мкг/мл).

Таблица 1. In vitro антибактериальная активность соединений 5-42

№ соед.	R ₁	R ₂	R	Минимальная подавляющая концентрация (МПК) мкг/мл					
				<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>S. typhi</i>	
5	H	H	H	200	-	-	100	50	
6	CH ₃	H	H	100	100	100	200	50	
7	CH(CH ₃) ₂	H	H	100	200	200	200	100	
8	CH ₂ CH ₃	H	H	25	25	50	50	12.5	
9	CH ₃	H	Cl	50	100	25	12.5	100	
10	CH ₃	CH ₃	Cl	12.5	100	50	100	25	
11	CH ₃	H	OCH ₃	25	200	100	50	100	
12	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	50	50	100	100	25	
13	CH ₃	H	CH ₃	100	12.5	25	100	50	
14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	200	100	50	200	100	
				<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>S. typhi</i>	
15	H	H	H	200		>200	100	100	
16	CH ₃	H	H	200		100	50	>200	
17	CH(CH ₃) ₂	H	H	100		100	50	200	
18	CH ₂ CH ₃	H	H	50		50	25	100	
19	CH ₃	CH ₃	H	50		100	25	50	
20	CH ₃	CH ₃	Cl	25		25	50	100	
21	CH ₃	H	OCH ₃	50		100	25	50	
22	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	6,25		12,5	12,5	25	
23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50		25	6,25	6,25	
				<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>S. typhi</i>	<i>K. Pneumoniae</i>
24	CH ₃	H	H	>200		100	>200	200	200
25	CH(CH ₃) ₂	H	H	200		100	100	50	200
26	CH ₂ CH ₃	H	H	100		>200	200	100	50
27	CH ₃	CH ₃	H	50		100	50	25	12,5
28	CH ₃	H	Cl	50		25	6,25	12,5	25
29	CH ₃	CH ₃	Cl	6,25		12,5	12,5	50	6,25

Продолжение таблицы 1									
30	CH ₃	H	OCH ₃	100		50	50	200	100
31	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	12,5		25	50	100	25
32	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50		100	25	25	12,5
				<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>			<i>S. typhi</i>	
33	CH ₃	H	H	08.2	10.0			07.2	
34	CH ₂ CH ₃	H	H	05.3	11.1			09.1	
35	CH ₃	CH ₃	H	26.1	22.3			25.0	
36	CH ₃	H	F	22.0	19.1			26.1	
37	CH ₃	CH ₃	F	21.0	20.2			14.0	
38	CH ₃	H	Cl	10.3	12.2			16.2	
39	CH ₃	CH ₃	Cl	15.1	07.0			13.1	
40	CH ₃	H	Br	14.4	06.3			11.5	
41	CH ₃	CH ₃	Br	11.2	16.1			09.5	
42	CH ₃	CH ₃	CH ₃	16.1	11.2			08.2	
Streptomycin				25	12.5	12,5	25	25	50

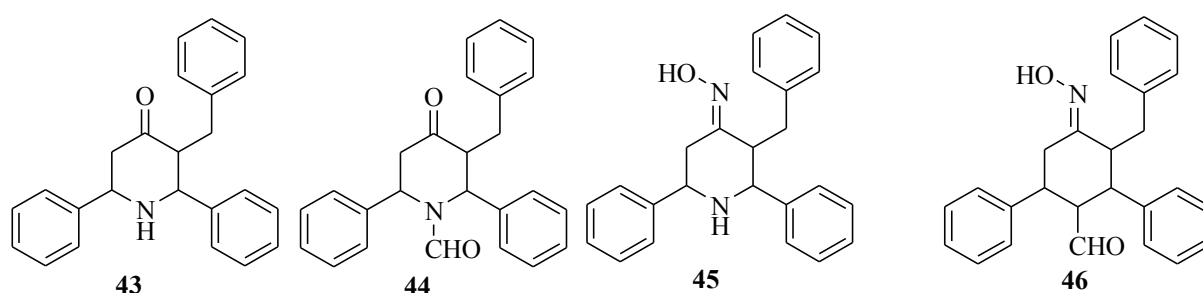
Таблица 2. In vitro антибактериальная активность соединений **43 – 46**

№ соедин.	Минимальная подавляющая концентрация (МПК) мкг/мл				
	<i>S. faecalis</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>K. pneumoniae</i>
43	50	12,5	12,5	-	100
44	25	25	25	12,5	6,25
45	25	25	12,5	25	12,5
46	25	25	25	50	6,25
Streptomycin	50	12,5	12,5	25	50

При замене п-метоксифенильной группы в соединении **22** на п-метилфенильную (соединение **23**) отмечается превосходная активность **23** против *P. aeruginosa* и *S. typhi* (6,25 мкг/мл), в то время как против *E. coli* и *S. Aureus* значения МПК 25 и 50 мкг/мл, соответственно. Кроме того, среди N-пиперазиноацетил-2,6-диарилпиперидин-4-онов **24-27** с незамещенными фенильными группами при C₂ и C₆, только соединение **27** показывает хорошую активность против *S. typhi* и *K. pneumoniae* в пределах МПК 25 и 12,5 мкг/мл. Устранение метильной группы при C₅ положении в соединении **27** значительно понижает антибактериальную активность соединения **24** против *S.aureus* и *P.Aeruginosa*, даже при высоких концентрациях 200 мкг/мл. Замещение водорода при C₅ объемными алкильными группами, такими как изопропильная (соединение **25**) или этильная (соединение **26**) оказывает двукратное увеличение активности против *K. Pneumonia* и *S. Typhi* по сравнению с **24**. Соединения **28** и **29**, полученные замещением фенильных групп на п-хлорфенильные, являются довольно эффективными в подавлении роста всех тестируемых бактериальных штаммов, особенно **28** против *P. Aeruginosa* и **29** против *S. Aureus* и *K. Pneumoniae*. Замена фенильных групп на параметоксифенильные в случае с соединением **30** показало 2-3 кратное увеличение активности против всех проверенных бактериальных штаммов, кроме *S. Typhi*. Для соединения **31** по сравнению с соединением **27** наблюдается четырехкратное увеличение активности против *S.aureus* и *E.Coli*, хотя против *S.typhi* и *K.Pneumoniae* активность уменьшается в 4 раза соответственно. Для соединения **32** по сравнению с **27** зарегистрировано двукратное увеличение активности против *P. Aeruginosa*, в то время как против остальных бактериальных штаммов изменений не наблюдается.

Из таблицы 1 видно, что антибактериальная активность соединений **33-42** [35,36] также изменяется в зависимости от наличия или отсутствия тех или иных заместителей в положениях C₃ и C₅ и у фенильной группы в положениях C₂ и C₆. Так, например, соединения **33** и **34** с заместителями при C₃ проявили плохую деятельность, тогда как введение другой метильной группы в положение C₅ привело к значительному повышению активности соединения **35** против проверенных бактериальных штаммов. Однако, замена фенильных групп при C₂ и C₆ пиперидинового кольца на галогенфенильные группы в соединении **35** не изменила заметно активность соединений **37, 39, 41**. Но, такая же замена в соединении **33** привела к существенному улучшению активности соединений **36, 38, 40**. Из таблицы 1 видно, что антибактериальная деятельность галогензамещенных соединений падает в ряду фтор > хлор > бром. Также следует отметить, что замена фенильной группы на метилфенильную не улучшила активность соединения **42**.

В работе [39] описаны соединения **43, 44, 45, 46**, которые также были проверены на антибактериальную активность против бактериальных штаммов *Streptococcus faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Klebsiella pneumonia* и сравнены с антибактериальным потенциалом стрептомицина (таблица 2).



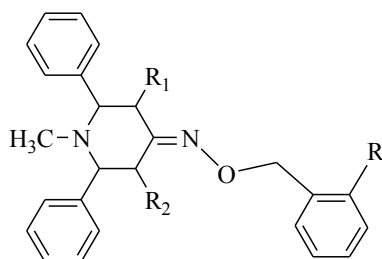
Из таблицы 2 видно, что соединение **44** проявляет большую активность по сравнению с соединением **43**, что доказывает утверждение Лижинского и Тейлора о том, что блокировка первого положения у атома азота в пиперидиновом кольце алкильными группами соответствующим пиперидином **43** проявляет большую активность в случае с *Streptococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Klebsiella pneumonia*.

Таблица 3. In vitro антибактериальная активность соединений **47 – 57**

№ соедин.	R ₁	R ₂	R	Минимальная подавляющая концентрация (МПК) мкг/мл			
				<i>S. faecalis</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
47	H	H	H	>128	>128	>128	>128
48	CH ₃	CH ₃	H	>128	128	>128	128
49	H	H	F	>128	>128	>128	>128
50	H	CH ₃	F	128	>128	64	>128
51	CH ₃	CH ₃	F	>128	>128	>128	>128
52	H	H	Cl	64	128	64	32
53	H	CH ₃	Cl	64	32	64	32
54	CH ₃	CH ₃	Cl	32	16	32	32
55	H	H	Br	64	128	64	>128
56	H	CH ₃	Br	64	128	128	64
57	CH ₃	CH ₃	Br	>128	64	64	64
Streptomycin				50	12,5	25	25

Оксим **46** и его соответствующий N-замещенный пиперидон **44** проявляют одинаковую активность против тестируемых бактерий, только в случае с *Pseudomonas aeruginosa* оксим **46** проявил меньшую активность.

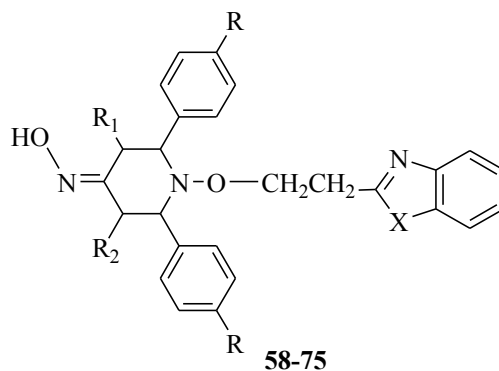
В таблице 3 приведены значения минимальной подавляющей концентрации соединений **47-57**, имеющих следующее строение[41]:



47-57

Соединения **47** и **48** с заместителем и без при C₃ и C₅ в шестичленном гетероциклическом кольце не проявляют *in vitro* антибактериальную активность даже при концентрации 128 мкг/мл против всех тестируемых организмов, исключая **48**, который проявляет активность против *B. subtilis* и *S. Aureus* при концентрации 128 мкг/мл. Введение фтора в о-положение бензильных заместителей в соединении **50** показывает активность в 64 и 128 мкг/мл против *P. aeruginosa* and *S. Faecalis*, в то же время против *B. subtilis* и *S. Aureus* это же соединение показывает низкую активность даже при максимальной концентрации. Другие соединения с фторзаместителем в о-положении бензольного кольца, с метильной группой при C₃ и C₅ или без неё (соединения **49** и **47**) не проявляют активности даже при максимальной концентрации против всех тестируемых штаммов. Замещение фтора в соединениях **49**, **50** и **51** на хлор дает соединения **52**, **53** и **54** соответственно. Эти три соединения показывают существенную активность в пределах концентрации 16-64 мкг/мл против всех тестируемых организмов, исключая **52**, у которого против *B. Subtilis* активность проявляется в пределах 128 мкг/мл. Соединение **54** обнаруживает наибольший потенциал против *B. subtilis*, показывающий МПК в пределах 16 мкг/мл. Замещение хлора в **52** на бром (соединение **55**) не меняет существенно активность против *S. faecalis*, *P. aeruginosa* и *B. subtilis*, но по отношению к *S. Aureus* активность снизилась. Соединения **56** и **57** показывают меньшую активность против всех тестируемых организмов, исключая **56**, активность которого против *S. Faecalis* остается такой же, как и в случае с **53**.

В таблице 4 представлена антибактериальная активность соединений **58-75**. Оксимы бензоксазол/бензимидазолилэтоксипиперидонов **58-66** были проверены на активность *in vitro* подавления роста бактериальных штаммов *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Streptococcus faecalis*. Пенициллин и стрептомицин были использованы в качестве стандартных лекарственных средств [42-44].



58-75

Таблица 4. In vitro антибактериальная активность соединений 58 – 75

№ соед.	R ₁	R ₂	R	X	Минимальная подавляющая концентрация (МПК) мкг/мл				
					<i>B. subtilis</i>	<i>S.faecalis</i>	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>P.aeruginosa</i>
58	H	H	H	O	-	-	200	-	100
59	CH ₃	H	H	O	-	200	200	-	50
60	CH ₃	CH ₃	H	O	-	200	200	-	50
61	H	H	Cl	O	25	12.5	100	100	25
62	H	CH ₃	Cl	O	50	6.25	100	100	25
63	CH ₃	CH ₃	Cl	O	50	12.5	100	50	25
65	H	H	OCH ₃	O	200	50	25	200	50
65	CH ₃	H	OCH ₃	O	200	25	12.5	100	25
66	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	O	200	25	25	200	50
					<i>B. subtilis</i>	<i>K.pneumoniae</i>	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>P.aeruginosa</i>
67	H	H	H	NH	-	-	-	100	200
68	H	CH ₃	H	NH	200	-	100	200	100
69	CH ₃	CH ₃	H	NH	100	100	50	100	100
70	H	H	Cl	NH	50	25	50	50	50
71	H	CH ₃	Cl	NH	12.5	12.5	50	50	12.5
72	CH ₃	CH ₃	Cl	NH	6.25	12.5	12.5	6.25	12.5
73	H	H	OCH ₃	NH	50	100	50	50	100
74	CH ₃	H	OCH ₃	NH	25	50	100	100	100
75	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	NH	25	12.5	100	25	50
Penicillin G					25	12.5	50	12.5	50
Streptomycin					12.5	50	12.5	25	25

Оксимы бензоксазолилэтоксипиперионов **58-60** с незамещенными арильными группами при C₂ и C₆ положениях в пиперидиновом кольце не показывают антибактериальной активности даже при максимальной концентрации 200 мкг/мл против *S. aureus* и *B. Subtilis*. Введение метильных групп в C₃ положение увеличивает активность **59** против *P.aeruginosa* и *S.faecalis* по сравнению с **58**, но не меняет его активность по отношению к *E.coli*. Дальнейшее введение метильной группы в C₅ положение никак не меняет активность **60** по сравнению с **59**. Введение галогена в п-положение арильных групп при C₂ и C₆ положении пиперидинового кольца повышает активность **61, 62, 63** в пределах 12,5 – 100 мкг/мл против всех тестируемых организмов. Дальнейшая замена хлорных заместителей на метоксильные в п-положении арильных групп подавляет активность соединений **64, 65, 66** против тестируемых организмов, исключая *E.coli*, против которого антибактериальное действие увеличивается, особенно у соединения **65** [43].

Оксимы бензимидазолилэтоксипиперионов **67-69** без заместителей в п-положении арильных групп проявляют антибактериальное действие *in vitro* в пределах 50-200 мкг/мл. Введение хлорного заместителя в п-положение арильных групп повышает активность **70-72** против всех тестируемых штаммов бактерий в пределах МПК 6,25-50 мкг/мл. Замена хлорных заместителей на метоксильные группы уменьшает активность соединений **73-75**, особенно против *P.aeruginosa* [44].

Кроме того, почти все вышеописанные соединения проявляют противогрибковую активность против грибковых штаммов *Cryptococcus neoformans*, *Candida albicans*, *Rhizopus sp.*, *Aspergillus niger*, и *Aspergillus flavus*. Амфотерицин В использовался для сравнения как стандартное лекарственное средство [32-36], [39, 41-44]. В [34] указывается на наличие у соединений **24-32** анальгезирующей и жаропонижающей активности.

Исследование антибактериальной, антимикробной и противогрибковой активности 2,6-диарил-3-(арилтио)пиперидин-4-онов приведено в [45]. Местноанестезирующая, анальгезирующая, противогрибковая активность 2,6-диарил-3-метил-4-пиперионов и их оксимов и тиосемикарбазонов представлена в [46]. В источнике [47] сообщается об антиконвульсантной активности биспиперидиновых производных.

Литература

1. Байзакова К.К., Шин С.Н., Ю В.К., Пралиев К.Д. Углубленное изучение токсичности новых перспективных производных пиперидина // Фармация Казахстана – 2008 - №9 – С.17-19.
2. Предпатент №16429 РК. 1-(2-этоксизтил)-4-(2-метоксизтоксил)-4-этинилпиперидин и его комплекс с β-циклодекстрином, обладающие анальгетической активностью/ Ю В.К., Пралиев К.Д., Кабдраисова А.Ж., Фомичева Е.Е., Шин С.Н., Бекетов К.М.; опубл. 15.11.05, Бюл. № 11
3. Исакова Т.К. О зависимости анальгетического действия от химического строения некоторых производных 4-пиперидолов // Изв. НАН РК. Сер.хим. – 2007 - №1 – С.78 – 84.
4. Исакова Т.К. Методологический подход к созданию новых анальгетиков // Изв.НТО «КАХАК». – 2007. – №2. – С.52 – 56.
5. Патент РК № 527. Гидрохлорид 1-(2-этоксизтил)-4-фенил-4-пропионилоксипиперидина, обладающий анальгетической активностью // Пралиев К.Д., Ю В.К., Соколов Д.В., Босяков Ю.Г., Куриленко В.М., Хлиенко Ж.Н., Моисеева Л.М., Четвериков В.Н., Тетеньчук Э.В., Нурахов С.Н. Бюлл.изобр. №1. Опубл. 27.07.93.
6. Предпатент РК по заявке 990751.1 от 28.02.2000 г. С приоритетом от 28.01.99. гидрохлорид 1-(2-этоксизтил) -3,5-дифенил-4-ацетокси пиперидина, обладающий противоритмической и местноанестезирующей активностью/ Исмагулова Н.А.
7. Патент РФ № 2180557. Анестезирующий состав пролонгированного действия // Шантыз М.Г., Галенко-Ярошевский П.А., Мурзагулова К.Б., Ахмедова Ш.С., Сагимбекова Н.Б., Шарифканов А.Ш. Опубл. 20.03.02.
8. Исакова Т.К. Направленный синтез антиаритмических средств на основе 1-(2-этоксизтил)-4-оксипиперидина // Изв. НТО «КАХАК», – 2008 – №2. – С.36 – 39.
9. Предпатент №10437 РК. Оксалат 1-(2-этоксизтил)-3,5-ди[(п-метокси)]пиперидина, обладающий спазмолитической активностью / Исакова Т.К., Ю В.К., Шин С.Н., Исмагулова Н.А., Пралиев К.Д., Берлин К.Д.; опубл. 15.02.2001, Бюл. №2.
10. Предпатент № 20398 РК. Применение оксалата пропионового эфира 1-(2-этоксизтил)-4-гептин-1-ил)пиперидола в качестве противотуберкулезного средства/ Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Джансенгирова А.Т., Орынбекова З.О., Ю В.К., Тургенбаев К.А., Карабекова С.С.; опубл. 15.12.2008., Бюл. 12.
11. Barondi M., Robert J., Luu-Duc C. Imidazole derivatives of pyrrolidonic and piperidonic as potential inhibitors of human placental aromatase in vitro // *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* -1996. – V.57. – P.73 – 77.
12. Dimmock J. R., Padmanilayam M. P., Puthucode R. N., Nazarali A. J., Motaganahalli N. L., Zello G. A., Quail J. W., Oloo E. O., Kraatz H.B., Prisciak J. S., Allen T. M., Santos C. L., Balzarini J., De Clercq E., Manavathu E. K. A conformational and structure-activity relationship study of cytotoxic 3,5-bis(arylidene)-4-piperidones and related N-acryloyl analogues // *J. Med. Chem.* – 2001. – V. 44. – P. 586 – 593.

13. El-Subbagh H. I., Abu-Zaid S. M., Mahran M. A., Badria F. A., Al-Obaid A. Synthesis and biological evaluation of certain α,β -unsaturated ketones and their corresponding fused pyridines as antiviral and cytotoxic agents// *J. Med. Chem.* – 2000. – V.43. – 2915 – 2921.
14. Shintani R., Tokunaga N., Doi H., Hayashi T. A new entry of nucleophiles in rhodium-catalyzed asymmetric 1,4-addition reactions: addition of organozinc reagents for the synthesis of 2-aryl-4-piperidones. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V.126, № 20. – P. 6240 – 6241.
15. Басымбеков М., Ержанов К. Өсімдік шығымын реттеуіштер (Регуляторы роста растений). Алматы: Қайнар, 1995. 176 б.
16. Ле Туань Ань. Синтез, строение и свойства 4-арил-3-арилгидроксиметил- γ -пиперидолов, [1,3,2]диокса(оксаза)борининопиперидинов и бис[бензо]азакарунофанов с γ -пиперидоновым фрагментом: автореф. канд. хим. наук: 15.05.07. – Москва, 2007. 3 с.
17. Ахмедова Ш.С., Калиджанова Г.Т., Досболова Ш.С. Ростостимулирующие соединения в ряду производных пиперидина и их полимерные формы// Тезисы докладов IV Международной конференции «Регуляторы роста и развития растений». – Москва. – 1997. – С.47.
18. Мурзагулова К.Б., Ахмедова Ш.С., Турмуханова М.Ж., Калиджанова Г.Т., Сагимбекова Н.Б., Лукьянец В.Н., Давыдов А.М. Ростостимулирующая активность в ряду диметилзамещенных пиперидинов// Тезисы докладов IV Международной конференции «Регуляторы роста и развития растений». – Москва. – 1997. – С.60-61.
19. Ким Д.Г. Дивинилкетоны и гетероциклы на их основе // «Ғылым», Алма-Ата, 1993. – С.19,88-89.
20. Mobio I. G., Soldatankov A. T., Fedorov V. O. Synthesis and physiological activity of 2,3,6-triaryl-4-oxo(hydroxy, oximino, amino)piperidines // *Khim-Farm. Zh.* – 1989. – V.23. – P.421 – 427.
21. Азербайев И.Н., Сарбаев Т.Г., Кожирова С.Е. Синтез и превращения 2,6-дифенил-4-этинилпиперида-4// Химия гетероциклических соединений. – 1969. – №3. – С.526 – 529.
22. Азербайев И.Н., Ескаиров М.Е., Самбетов Ш., Ниятбаев Е.М. 2,6-дифенил-4-этинилпиперидол-4 и его превращения// Сб. «Химия и химическая технология». – Алма-Ата. – 1971. – Вып.2. – С.47 – 49.
23. Куатбеков А.М. Синтез и превращение β -цианэтиловых эфиров и гликолей на основе 2,6-дифенил-4-этинилпиперида-4.: автореф.канд.хим.наук:Алматы, 1971.
24. Абдулаев Н.Б., Абиюров Б.Д. Синтез и пространственное строение изомеров 2,6-дифенил-3-метил-4-этинилпиперида-4// Вестник АН КазССР. – 1977. – №1. – С. 73 – 76.
25. Азербайев И.Н. Омаров Т.Т. Альмуханова К., Байсалбаева С.А. Синтез 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она и его ацетиленовых производных// Химия и хим. технология. – 1973.- №14. – С.218 – 222.
26. Омаров Т.Т. Конформационные эффекты у азотистых производных бициклононана и адамантана: автореф.докт.хим.наук: Минск, 1985.
27. Агашкин О.В., Клепикова С.Г., Красномолова Л.П., Пралиев К.Д., Ю В.К. и др. Определение конфигурации 1-метил-2-(2-фурил)-6-пиперида-4-пиперида и его ацетиленового спирта методом ПМР// Известия АН КазССР. – сер.хим. – 1985. – №1. – С. 73 – 76.
28. Тулемисова Г.Б. Разработка нового общего способа синтеза замещенных 2,-фенил-, 2,6-дифенил- γ -пиперионов: автореф. канд.хим.наук: 14.10.1999. – Атырау, 1999.
29. Молдакалыкова А.Ж. Синтез и превращения фенилзамещенных пиперидин-4-онов, их реакционная способность и рострегулирующая активность: автореф. канд.хим.наук: 31.12.2003. – Алматы, 2003.
30. Жуманова Г.С., Барамысова Г.Т., Джиамбаев Б.Ж. Исследование α -оксифосфонатов на ростстимулирующую активность//Сб.республ.научно-практ.конф. «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане». – Алматы, 2007. – С.318 – 323.
31. Жуманова Г.С. Фосфорсодержащие производные на основе азот-, селенсодержащих шестичленных гетероциклов: синтез, строение, свойства: автореф. канд. хим. наук: 28.12.01. – Алматы, 2008.
32. Aridoss G., Balasubramanian S., Parthiban P., Ramachandran R., Kabilan S. Synthesis and antimicrobial activities of N-chloroacetyl-2,6-diarylpiperidin-4-ones // *Med. Chem. Res.* – 2007, № 16. – P.188–204.
33. Aridoss G., Balasubramanian S., Parthiban P., Kabilan S. Synthesis, stereochemistry and antimicrobial evaluation of some N-morpholinoacetyl-2,6-diarylpiperidin-4-ones // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2007. – V.42. – P. 851 – 860.
34. Aridoss G., Parthiban P., Ramachandran R., Prakash M., Kabilan S., Yeon Tae Jeong. Synthesis and spectral characterization of a new class of N-(N-methylpiperazinoacetyl)-2,6-diarylpiperidin-4-ones: antimicrobial, analgesic and antipyretic studies // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2009. – V.44. – P.577 – 592.
35. Aridoss G., Amirhaganesan Sh., Kumar N., Kim J., Lim K. T., Kabilan S., Yeon Tae Jeong. A facile synthesis, antibacterial, and antitubercular studies of some piperidin-4-one and tetrahydropyridine derivatives // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* – 2008. – V.18. – P.6542 – 6548.
36. Amirhaganesan Sh., Kim M.S., Cho B.G., Lim K.T., Jeong Y. T. Synthesis, structural and antimicrobial studies of some 1-[2-(1H-benzimidazol-1-yl)acetyl]-2,6-diarylpiperidin-4-ones// *ARKIVOC* – 2008 – V.15 - P.133-158.
37. Ruiz P., Rodriguez-Cano F., Zerolo F.J., Casal M. Investigation of the in vitro activity of streptomycin against mycobacterium tuberculosis and references cited there in // *Microb. Drug Resist* – 2002. – V.8, №2. – P.147.
38. Le Gall R., Marchand C., Rees J. Impacts of antibiotics on in vitro UVA-susceptibility of human skin fibroblasts // *Eur. J. Derm.* – 2005. – V. 15, № 3. – P.146.
39. Jayabharathi J., Manimekalai A., Consalata Vani T., Padmavathy M. Synthesis, stereochemistry and antimicrobial evaluation of t(3)-benzyl-r(2),c(6)-diarylpiperidin-4-one and its derivatives// *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2007. – V.42. – P. 593 – 605.
40. Lijinsky W., Taylor H.W. Carcinogenicity of methylated nitrosopiperidines // *Int. J. Cancer* – 1975. – V.16. – P. 318.
41. Ramalingan C., Park Y.T., Kabilan S. Synthesis, stereochemistry, and antimicrobial evaluation of substituted piperidin-4-one oxime ethers // *European Journal of Medicinal Chemistry* – 2006. – V.41.– P. 683 – 696.
42. Balasubramanian S., Aridoss G., Parthiban P., Ramalingan C. and Kabilan S. Synthesis and biological evaluation of novel benzimidazol/ benzoxazolethoxypiperidone oximes // *Biol. Pharm. Bull.* – 2006. – V. 29, №1. – P.125 – 130.
43. Ramalingan C., Kabilan S. Vasudevan M. Synthesis and study of antibacterial and antifungal activities of novel 1-[2-(benzoxazol-2-yl)ethoxy]- 2,6-diarylpiperidin-4-ones//*European Journal of Medicinal Chemistry* – 2004. – V.39. – P. 527 – 533.

44. Aridoss G., Balasubramanian S. Parthiban P., Kabilan S. Synthesis and in vitro microbiological evaluation of imidazo(4,5-b)pyridinylethoxypiperidones //European Journal of Medicinal Chemistry – 2006. – V. 41. – P. 268 – 275.
45. Srinivasan M., Perumal S., Selvaraj S. Synthesis, Stereochemistry, and Antimicrobial Activity of 2,6-Diaryl-3-(arythio)piperidin-4-ones // Chem. Pharm. Bull. – 2006. – V. 54, №6. – P. 795 – 801.
46. Rameshkumar N., Veena A., Ilavarasan R., Adiraj M., Shanmugapandiyar P., Sridhar S.K. Synthesis and biological activities of 2,6-diaryl-3-methyl-4-piperidone // Biol.Pharm.Bull. – 2003. – V. 26, №2. – P. 188 – 193.
47. Singh H. P., Gupta D., Moorthy N.S. Synthesis, characterization, biological evaluation and in silico study of some novel bis-piperidine derivatives //International Journal of Pharm. Tech Research - April-June 2009. – V.1, №2. – P. 282 – 287.

Поступила 03 марта 2010 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ЛЕЧЕНИИ ОТСЛОЙКИ СЕТЧАТКИ

Ботабекова Т. К., Батырбеков Е. О., Акылбекова Т. Н., Майшинова М.,

Жургумбаева Г. К., Меерманова Ж. Б., Жубанов Б. А.

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Казахский НИИ глазных болезней, Алматы, e-mail: erkeshbatyrbekov@mail.ru

Показана возможность использования природных и синтетических полимеров для лечения отслойки стекловидного тела.

Тяжелым поражением глаза являются отслойка сетчатки. Это заболевание является основной причиной слепоты и слабовидения и достигает 84 % среди лиц трудоспособного возраста в структуре инвалидности по зрению. Известно, что сетчатка (лат. retina) представляет собой внутреннюю оболочку глазного яблока. Она обеспечивает зрительное восприятие за счет преобразования световой энергии в энергию нервного импульса, передающегося по цепи нейронов (нервных клеток) в кору головного мозга. Сетчатка наиболее прочно связана с подлежащими оболочками глазного яблока по краю диска зрительного нерва [1].

Сетчатка глаза состоит из множества нервных клеток и их отростков. Клетки, воспринимающие свет, называются колбочками и палочками. В сетчатке глаза человека палочек во много раз больше, чем колбочек: палочек около 170 миллионов, колбочек 8 миллионов. Под действием света в этих клетках зрительный пигмент распадается и образуются особые вещества раздражители. Они вызывают своего рода электрический разряд, который, как по электрическим проводам, передается по нервным клеткам сетчатки, а затем по зрительному нерву в мозг. В коре головного мозга, а точнее, в его затылочной части, этот электрический сигнал превращается в зрительный образ.

Отслойка сетчатки — это процесс отделения сетчатой оболочки глаза от сосудистой оболочки. В здоровом глазу они тесно соприкасаются. При разрывах сетчатки и попадании жидкости под сетчатку происходит ее отслойка. Чаще всего такие разрывы возникают при

близорукости, наследственных заболеваний, после кровоизлияний, травмах головы, глазных операциях [2,3].

Основной задачей лечения отслойки сетчатки является создание тесного контакта и стойкого слияния между сетчатой и сосудистой оболочками. Такое «склеивание» сетчатки с подлежащей сосудистой оболочкой будет препятствовать прогрессированию патологии в дальнейшем. Все методы хирургии отслойки сетчатки подразделяются на экстрасклеральные (вмешательство производится на поверхности склеры) и эндовитреальные (вмешательство проводится изнутри глазного яблока) [4].

При экстрасклеральной хирургии сближение отслоенной сетчатки с пигментным эпителием этого добиваются путем пломбирования склеры. При этом происходит блокирование разрывов сетчатки, а жидкость, скопившаяся под сетчаткой, постепенно всасывается пигментным эпителием и капиллярами сосудистой оболочки. Закрывание (блокирование) разрыва осуществляется с помощью пломб из различных биологических и искусственных biomaterialов. В качестве пломбирующего материала применялись аутокань (ушной хрящ, кусочек пяточного сухожилия и др.), аллоткань (трупная консервированная склера, твердая мозговая оболочка, белочная оболочка яичка), кетгут и др. [5,6]. Однако, их использование нередко сопровождалось различными осложнениями (дистрофические изменения оболочек, прорезывание циркулярного материала, сдавление длинных цилиарных артерий и др.), поэтому они не получили широкого распространения.

В настоящее время в качестве основного полимера для пломбирования склеры используются силиконы [7]. Эти полимеры относятся к классу кремнийорганических высокомолекулярных соединений (полиорганосилоксаны). Силиконы имеют строение в виде основной неорганической кремний-кислородной цепи $\text{SiR}_2\text{-O-SiR}_2\text{-O-}$, где R - радикал углеродной природы, а Si - кремний, или от латинского *silex* - камень – силиций. Отсюда произошло и название - силиконы. Варьируя длину основной кремнийорганической цепи, боковые группы и перекрёстные связи, можно синтезировать силиконы с разными свойствами. Силиконы нашли полезное применение в разных областях техники, в том числе, в производстве разнообразных медицинских изделий. В этой сфере силиконовая резина практически не имеет себе равных среди других полимерных материалов благодаря комплексу уникальных свойств, таких как биоэнергетность и биостабильность, отсутствие токсического, раздражающего и аллергенных действий, гидрофобность, антиадгезионность, в том числе, по отношению к окружающим тканям, плохая совместимость с другими веществами, устойчивость к стерилизационным воздействиям и др. Перечисленные свойства силиконов определили их широкое применение в медицинской технике. Можно сказать, что практически нет ни одной области хирургии, в которой не использовались бы изделия из силиконов и нет ни одной области человеческого тела, в которую бы эти изделия не вводились на различные сроки. Изделия из силиконов широко применяются в общей хирургии, сердечно-сосудистой и грудной хирургии, челюстно-лицевой хирургии, отоларингологии, ортопедии, стоматологии и др. [8].

Силиконовая резина в виде мягкой эластичной губки широко применяется в хирургии отслойки сетчатки для пломбирования склеры. Из силиконовой губки можно легко выкроить пломбу необходимого размера и конфигурации. Техника операции заключается в следующем: после точной локализации места разрыва или разрывов хирург помечает эти зоны на склере. Затем выкраивается пломба необходимой величины и подшивается к склере в месте проекции разрыва. В зависимости от вида и локализации разрывов, положение пломб может быть различным (радиальным, секторальным или циркулярным). Мягкая силиконовая пломба обеспечивает вал вдавления, за счет которого и происходит блокирование разрывов сетчатки [9].

Силиконы также применяются в комплексном лечении отслойки сетчатки в качестве материала для изготовления баллонов-катетеров при баллонировании склеры. Суть данной операции заключается во временном подшивании к склере в зоне проекции разрыва сетчатки специального силиконового катетера с баллоном. При нагнетании в баллон жидкости он

увеличивается в объеме, создавая такой же эффект вдавления склеры, какой получается при операции пломбирования. После формирования спаек сетчатки с подлежащими тканями баллон удаляется. Разработаны силиконовые баллон–катетеры, применяемые для временного экстрасклерального пломбирования разрывов сетчатки в комплексе с криопексией и лазеркоагуляцией, позволяющие минимизировать степень и объем хирургической травмы для достижения анатомического и функционального эффектов операции [10,11]. Операция баллонирования менее травматична, но имеет довольно ограниченный спектр показаний

Силикон в виде масляного раствора применяется для длительного тампонирования полости стекловидного тела. Силикон прозрачная вязкая жидкость, ткани на него почти не реагируют, поэтому и держать в глазу можно ее значительно дольше, чем перфторорганические соединения («тяжелая вода»). Глаз, наполненный силиконом, практически сразу начинает видеть, сетчатка сохраняет свое анатомическое положение, функции ее восстанавливаются, а спайки в местах лазерных коагулятов становятся со временем очень прочными. Силиконовое масло удаляют из глаза обычно не ранее чем через 2-3 месяца, но оно может находиться в полости стекловидного тела и значительно больший промежуток времени [12-14].

Для применения в хирургии отслойки сетчатки использованы искусственные пломбировочные материалы из полиэфирного полотна. Разработанная эписклеральная пломба имела сетчатое строение и полимерное покрытие, являющееся депо лекарственного препарата. Имплантат представлял собой ткань ячеистой структуры (размер ячейки – 24 мкм), изготовленную вязальным способом из полиэфирных нитей, свернутых в виде трубки длиной 4-10мм и диаметром 2-4 мм. Клиническими испытаниями показана целесообразность применения полиэфирных пломб для хирургического лечения травматической и идиопатической отслойки сетчатки [15,16].

Тяжелым поражением глаза, приводящим к необратимой слепоте, является отслойка сетчатки, осложненная гигантскими ретинальными разрывами и отрывами от зубчатой линии с инверсией ретинального лоскута и наличием развитой пролиферативной витреоретинопатии. При подобных отслойках необходимо интравитреальное лечение. Этот метод пломбирования позволит более полно расправить сморщенную и рубцовоизмененную сетчатку и удержать ее в состоянии тесного прилегания до формирования хориоретинальных спаек. Большое значение в витреоретинальной хирургии придается удалению гиалоидных слоев стекловидного тела, приводящее к плотному прилеганию сетчатки, улучшению анатомической структуры и значительному повышению остроты зрения.

Для облегчения удаления стекловидного тела во время проведения субтотальной витрэктомии необходимо применение полимерного материала, способного сморщить и уменьшить стекловидное тело, вызвать витреосинерезис и заднюю отслойку стекловидного тела. Для этих целей в качестве витреосинеретика был использован синтетический полимер поли-N-винилпирролидон [17-19]. Используемый полимер в виде 20%-ного раствора вступал в специфическую реакцию комплексообразования с компонентами стекловидного тела. За счет этого происходило сморщивание стекловидного тела, уменьшение его в размере и быстрое отслаивание от сетчатки. В результате, отслоенное стекловидное тело легко удалялось, не повреждая сетчатую оболочку глаза. Однако вводимый препарат имел синтетическую природу, вследствие чего обладал незначительной биосовместимостью и слабой степенью комплексообразования с гиалуроновой кислотой.

Перспективным материалом для витреосинерезиса оказался природный полисахарид хитозан, продукт дезацетилированием хитина. На его основе был разработан новый отечественный полимерный препарат для витреосинерезиса «Vitrenal» [20], обладающий более выраженным свойством сморщивать стекловидное тело и более высокой биосовместимостью. С точки зрения химической структуры эти свойства связаны с тем, что «Vitrenal» является водорастворимым полиэлектролитом, имеющим в химической формуле активные аминные гидрофильные группы, способные к взаимодействию с компонентами стекловидного тела.

Основой «Vitrenala» является хитозан, получаемый на основе хитина - линейного полимера (1-4)-2ацетамидо-2-дезоксиглюкозы, входящего в состав панцирей морских ракообразных (крабов, креветок, криля), скелетов насекомых, клеточных стенок грибов, некоторых водорослей и т.п. В природном полимере небольшая часть N-ацетилглюкозидных звеньев гидролизована до глюкозаминных. Полностью дезацетилированный продукт – поли[(1-4)-2-амино-2-дезоксиглюкоза] называется хитозан. Хитин и хитозан, а также некоторые их эфиры и соли уже нашли практическое применение в медицине и фармацевтической практике в качестве компонентов мазей и гелей, микрокапсул и микросфер для иммобилизации биологически активных соединений [21,22].

Проведен широкий комплекс физико-химических и медико-биологических исследований по определению оптимальной концентрации раствора хитозана для внутриглазного применения [23-25]. Наличие в структуре хитозана аминогруппы, а гиалуроновой кислоты – карбоксильной группы свидетельствует о возможности взаимодействия между ними в растворе за счет электростатических сил. Поэтому хитозан способен вступать в специфическую реакцию комплексообразования с компонентами стекловидного тела, что позволит уменьшить его размер и способствовать его отслаиванию от сетчатки. В связи с этим исследовано взаимодействие между гиалуроновой кислотой и хитозаном в растворе с помощью турбидиметрического титрования (рисунок 1). Испытания проводили путем титрования гиалуроновой кислотой 0,5 и 1% раствора хитозана при длине волны 500 нм. Исходный раствор полимера принимали за 100% пропускания. Обнаружено, что при постепенном добавлении к раствору хитозана раствора гиалуроната происходит снижение показателя пропускания раствора, сопровождаемое помутнением системы. При соотношении гиалуронат:хитозан равном 1:1 наблюдается образование нерастворимого осадка, свидетельствующее об образовании полиэлектролитного комплекса между компонентами. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об образовании в растворе полиэлектролитного комплекса между поликатионом хитозана и полианионом гиалуроната.

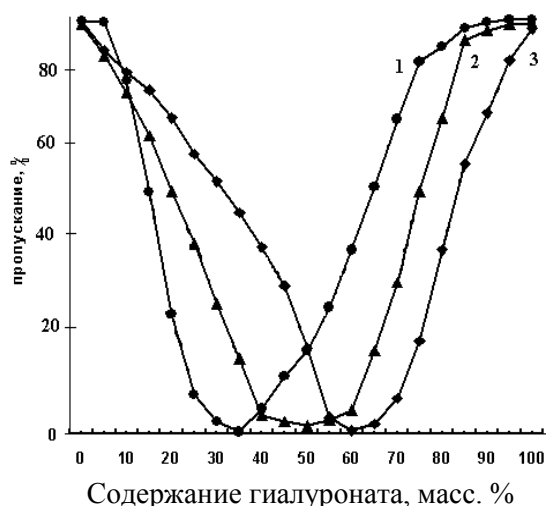


Рисунок 1 - Изменение пропускания р-ра хитозана при добавлении гиалуроновой кислоты. рН 1–7.3, 2–4.8, 3–2.1. Концентрация растворов полимеров – 0,5%.

Экспериментальное изучение способности к витреосинерезису р-ра хитозана проводили на 12 кроликах (24 глаза) породы шиншилла со средней массой 2-2,5 кг. Экспериментальные животные были разделены на три группы по 4 кролика (8 глаз). В I, II опытных группах в стекловидную камеру был введен соответственно водный раствор 0,5% и 1% хитозана. В контрольной III группе – 20% раствор поливинилпирролидона.

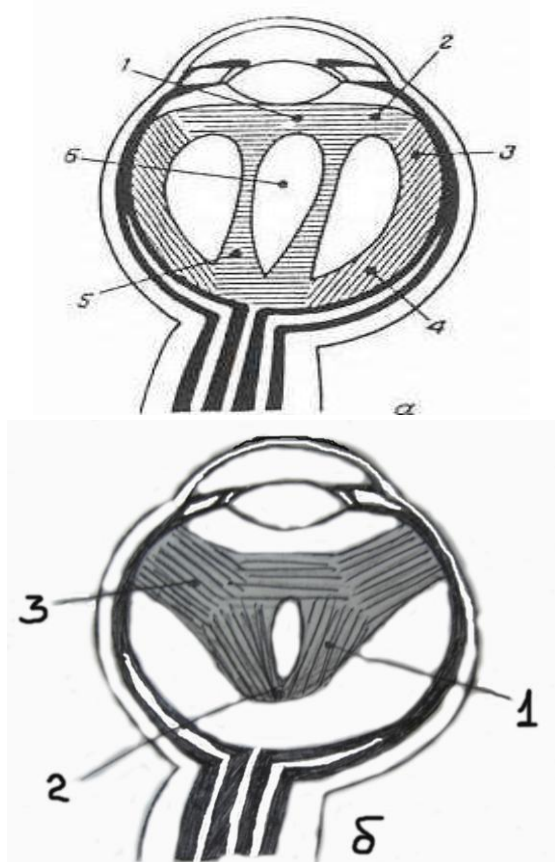
Эксперименты на животных показали, что раствор хитозана при взаимодействии со стекловидным телом способствует его уплотнению и уменьшению объема, в результате чего образуется задняя отслойка стекловидного тела (рисунок 2). При этом не наблюдается

повреждения сетчатки, сосудистой оболочки и цилиарного тела. Следовательно, 0,5% и 1% растворы хитозана оказывают одинаковое воздействие на структуры глаза при интравитреальном введении.

При изучении способности к витреосинерезису р-ра хитозана у экспериментальных животных биомикроскопический осмотр переднего отрезка глаз во всех трех группах (как до операции, так и после) характеризовался ареактивным течением и не выявил каких – либо особенностей. Сосуды конъюнктивы не гиперемированы, хемота не было, роговица прозрачная, влага передней камеры прозрачная, радужка не отечная, реакция зрачка на свет сохранена, хрусталик прозрачный.

Морфологическая картина глаз в I и II опытных группах была одинаковой. Коллагеновые волокна стекловидного тела содержали полимер в виде макромолекул, за счет которого стекловидное тело имело уплотненный вид, т.е. стекловидное тело сморщивалось и становилось более грубым. Это отмечалось в заднем и переднем пограничном слое стекловидного тела. В полости глаза, между отростками цилиарного тела обнаруживались и свободно лежащие скопления макромолекул полимера, где отсутствовали признаки разрушения коллагенового волокна стекловидного тела.

Во всех 16 опытных глазах I и II групп отмечалось отслоение стекловидного тела от сетчатки. Из них, в 3 глазах стекловидное тело фиксировалось только в области цилиарного тела и у сетчатки в области диска зрительного нерва. В 13 глазах получена полная задняя отслойка стекловидного тела. Сетчатка в местах отслойки стекловидного тела имела гладкую ровную поверхность. Морфологически сетчатка была сохранена, без каких-либо патологических изменений. Остатков коллагеновых волокон не было видно. Макромолекулы полимера обнаруживались в ретрогидалоидном пространстве, между сетчаткой и задней гиалоидной мембраной [4].



До введения препарата

1. Передний пограничный слой
2. Купол стекловидного тела
3. Базис стекловидного тела
4. Задний пограничный слой (ЗПС)
5. Крыловидная связка
6. Клокотов канал

После введения препарата – полная задняя отслойка стекловидного тела

1. Массивное волокнистое уплотнение в результате слияния заднего пограничного слоя и крыловидной связки
2. Наблюдается полное отслоение заднего пограничного слоя в области зрительного нерва
3. В области цилиарного тела сохраняется прилегание базиса стекловидного тела.

Рисунок 2 - Схематическое изображение соотношения основных анатомических

структур стекловидного тела кролика до и после введения препарата «Vitrenal»

В III контрольной группе стекловидное тело состояло из рыхлого центрального вещества, в котором имелись оптические пустые зоны, заполненные жидкостью. Стекловидное тело спереди прилежало к хрусталику, а на остальном протяжении во многих местах контактировало с сетчаткой. В 6 глазах задняя отслойка стекловидного тела отсутствовала, в 2 глазах она была частичной. Витреосинерезис в III группе по сравнению с I и II группами был выражен слабее.

Токсикологические опыты р-ра хитозана проводили на 16 белых лабораторных мышах массой 20–28 г. Установлено, что исследованный полимер при внутрижелудочковом введении по параметрам острой токсичности относится к малоопасным веществам, при внутривенном введении - не обладает пирогенными свойствами, при ежедневном нанесении на кожу в течение 7 дней - не обладает раздражающим действием, при постановке «хвостовых проб» - не обладает кожно-резорбтивным действием. На основании проведенных исследований сделано санитарно-эпидемиологическое заключение о соответствии препарата «Vitrenal» правилам и нормативам для использования в офтальмологии.

Приведенные результаты свидетельствуют, что 0,5% и 1,0% растворы хитозана обладает высокой биосовместимостью и выраженным свойством витреосинерезиса. Установлено, что взаимодействие полимера со стекловидным телом приводит к его уплотнению и уменьшению объема, в результате чего образуется задняя отслойка стекловидного тела. При этом не наблюдается повреждения сетчатки, сосудистой оболочки и цилиарного тела. Следовательно, 0,5% и 1,0% растворы хитозана оказывают одинаковое воздействие на структуры глаза при интравитреальном введении. Поэтому для использования в качестве витреосинеретика рекомендовано использование менее концентрированного 0,5% раствора хитозана.

Представленные данные свидетельствуют о перспективности использования различных синтетических и природных полимеров для хирургического лечения отслойки сетчатки. Их применение в витреоретинальной хирургии позволяет существенно повысить эффективность лечения, снизить частоту осложнений, сократить длительность и травматичность операции и, в конечном итоге, обеспечить восстановление зрения после отслойки сетчатки.

Литература

1. Антелава Д.Н., Пивоваров Н.Н., Сафоян А.А. Первичная отслойка сетчатки. Этиопатогенез, диагностика, лечение. Тбилиси: Сабчота сакартвело. 1986. 160 с.
2. Волков В.В., Трояновский Р.Л. Новые аспекты патогенеза, лечения и профилактики отслойки сетчатки // Актуальные проблемы офтальмологии. М. 1981. С. 140–171.
3. Ghazi N.G., Green W.R. Pathology and pathogenesis of retinal detachment // Eye. 2002. V.16. P.411–421.
4. Крейсиг И. Минимальная хирургия отслойки сетчатки. Практическое руководство. Пер. с англ. М. 2005. Т.1. 244 с.
5. Киселева О.А., Антонова М.Д., Алиев Т.И. Сравнительная характеристика применения различных видов эксплантатов в хирургии отслойки сетчатки на современном этапе (обзор литературы) // Вестник офтальмологии. 2003. № 6. С. 46–48.
6. Ефимова Н.В., Антонова М.Д., Шкуренок С.И. Синтетические полимерные материалы для офтальмологии // Полимеры и полимерные материалы: синтез, строение, структура, свойства: Сб. науч. трудов. М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина. 2005. С. 133–140.
7. Южелевский Ю.А., Бурмистрова Л.И. Силоксановые каучуки и материалы на их основе медицинского назначения. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 70 с.
8. Горшков А.В., Хазен Л.З. Силоксановые эластомеры в медицине. // Каучук и резина. 1987. № 1. С. 29–32.
9. Lincoff H, Baras I, McLean J. Modifications to the Custodis procedure for retinal detachment // Arch. Ophthalmol. 1965. V 73. P.160–163.
10. Багдасарова Т.А., Хазен Л.З. Современные возможности в диагностике и лечении витреоретинальной патологии. М. 2004, С. 35–37.
11. Lincoff H., Kreissig J., Hahn J.J. A temporary balloon buckle for the treatment of small retinal detachments // Ophthalmology. 1979. V 86. № 6. P.586–592.
12. Тахчиди Х.П., Казайкин В.Н. Силиконовая тампонада в современной хирургии отслойки сетчатки: Обзор // Вестник офтальмологии. 2004. Т. 120. № 2. С. 41–45.
13. Cibis, Becher B., Okun E., Canaan S. The use of liquid silicone in retinal detachment surgery // Arch. Ophthalmol. 1962. Vol. 68. P.590–599.
14. Abrams G.W. et al. Vitrectomy with silicone oil or long-acting gas in eyes with severe proliferative vitreoretinopathy // Arch Ophthalmol. 1997. V 115. № 3. P.335–344.
15. Антонова М.Д., Голиков Д.И., Шкуренок С.И., Иомдина Е.Н., Киселева О.А. Экспериментально-клиническое применение текстильных имплантатов из полиэфирного полотна для склеропластических операций при отслойке сетчатки // Современные подходы к разработке и клиническому применению полимерных имплантатов. М. 2006. С. 90–92.

16. Иомдина Е.Н., Киселева О.А., Антонова М.Д. Биомеханическая оценка влияния склеропластики текстильным эксплантатом на состояние склерально-хориоретинального комплекса при отслойке сетчатки // Биомеханика глаза. Сборник трудов IV семинара. 2004. М. С.73-78
17. Шкворченко Д.О., Хорошилова-Маслова И.П., Андреева Л.Д., Штильман М.И., Маклакова И.А., Шарафетдинов И.Х., Узунян Д.Р. Индукция задней отслойки стекловидного тела путем введения интраоперационного витреосинерезиса при введении водорастворимых полимеров (экспериментально – морфологическое исследование) // Вестн. офтальмологии. 2001. №3. С.16-20.
18. Шкворченко Д.О., Хорошилова-Маслова И.П., Андреева Л.Д., Шарафетдинов И.Х., Штильман М.И., Маклакова И.А., Касмынина Т.А., Руднева М.А. Результаты клинического использования “Витреосинеретика” с целью индукции задней отслойки стекловидного тела при проведении субтотальной витрэктомии // Офтальмохирургия. 2002. № 4. С.16-21.
19. Патент РФ № 2173128. Способ хирургического лечения центральных отделов сетчатки / Федоров С.Н., Шкворченко Д.О., Маклакова И.А. и др. Оpubл. 08.07.1999.
20. Ботабекова Т.К., Жургумбаева Г.К., Меерманова Ж.Б., Абдрахимова Д.Б., Исаков Р.М. Индукция задней отслойки стекловидного тела с использованием препарата «Vitrenal» // Фармация Казахстана. 2008. № 1. С.33-34.
21. Ravi Kumar M.N.V., Muzzarelli R. A. A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A. J. Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives // Chem. Rev. 2004. V.104. P.6017-6084.
22. Черницкий В.Н., Нифатьев Н.Э. Хитозан – вещество XXI века. Есть ли у него будущее в России? // Журнал РХО им. Д.И. Менделеева, 1997. Т. XLI. №1. С.80-83.
23. Ботабекова Т.К., Жургумбаева Г.К., Меерманова Ж.Б., Батырбеков Е.О. Экспериментально-морфологическое исследование препарата «Vitrenal» для индукции задней отслойки стекловидного тела // Актуальные проблемы офтальмологии. Бишкек. 2008. С.34-37.
24. Иновац. Патент РК № 21536. Способ хирургического лечения отслойки сетчатки в эксперименте / Ботабекова Т.К., Меерманова Ж.Б., Жургумбаева Г.К., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М. Оpubл. 15.08.2009.
25. Жургумбаева Г.К., Меерманова Ж.Б., Ботабекова Т.К., Батырбеков Е.О., Жубанов Б.А. Применение раствора хитозана для лечения отслойки стекловидного тела // Химический журнал Казахстана. Специальный выпуск (21). 2008. С.305-9.

Поступила 08 января 2009 г.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОЧАСТИЦ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МАТРИЦЕ ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А., Торебеков О.Т.
АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»

Изучено влияние природы металла на формирование микрочастиц в присутствии поливинилпирролидона (ПВПД) и поливинилового спирта (ПВС).

Свойства полимеров с иммобилизованными наночастицами металлов, используемых в качестве катализаторов, оптических и магнитных элементов, зависят от условий их получения, определяющих размер, форму и количество частиц металла [1-2]. В данной работе методом сканирующей электронной микроскопии исследованы композиции поливинилпирролидона и поливинилового спирта с микрочастицами металлов (Me:Fe, Co, Ni), полученными восстановлением NaBH_4 солей металлов в растворе. Целью работы является изучение влияния природы металла на процесс формирования металлических микрочастиц в полимерной матрице.

Экспериментальная часть

Для получения микрочастиц металла в присутствии линейных полимеров использовали сульфаты двухвалентного железа, кобальта, никеля и поливинилпирролидона (ПВПД), поливинил спирта (ПВС) с молекулярной массой $\text{MM} = 40\,000$. Восстановление ионов металла проводили NaBH_4 при концентрациях MeSO_4 и восстановителя 0,02 и 0,08 моль/л соответственно[3]. В качестве растворителя использовалась вода. Концентрация полимера составляла 0,04 осново/моль. pH растворов в процессе восстановления поддерживали в интервале 4,0 — 6,5, чтобы предотвратить осаждение гидроксида металла. Электронные

микрофотографии получали на электронно-зондовом микроанализаторе «Jeol Superprobe» 733 фирмы «Jeol» (Япония).

Результаты и их обсуждение

Форма и размер образующихся микрочастиц железа, кобальта и никеля были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис.1 приведены микрофотографии частиц железа (а), кобальта (б) и никеля (в), полученных в водном растворе линейного полимера ПВС с $MM = (30-70) \cdot 10^3$. СЭМ – изображения показывают, что микрочастицы железа (рис.1,а) имеют округлую форму со средним диаметром $d = 0,96$ мкм. В полимерных пленках микрочастицы кобальта (рис.1,б) присутствуют в виде крупной шарообразной формы со средним диаметром $d = 2,57$ мкм. Из микрофотографии также видно, что микрочастицы никеля (рис.1,в) в полимерной матрице имеют прямоугольную форму со средним диаметром $d = 1,65$ мкм.

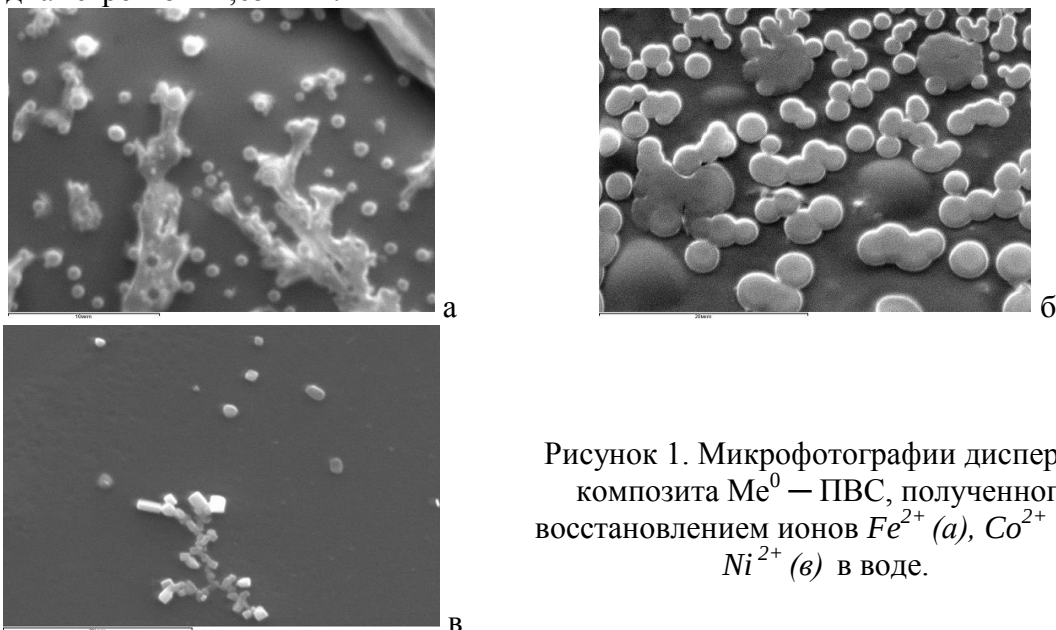


Рисунок 1. Микрофотографии дисперсий композита Me^0 – ПВС, полученного восстановлением ионов Fe^{2+} (а), Co^{2+} (б) и Ni^{2+} (в) в воде.

Микроснимки дисперсий композита Me^0 – ПВПД, полученного в воде, представлены на рисунке 2.

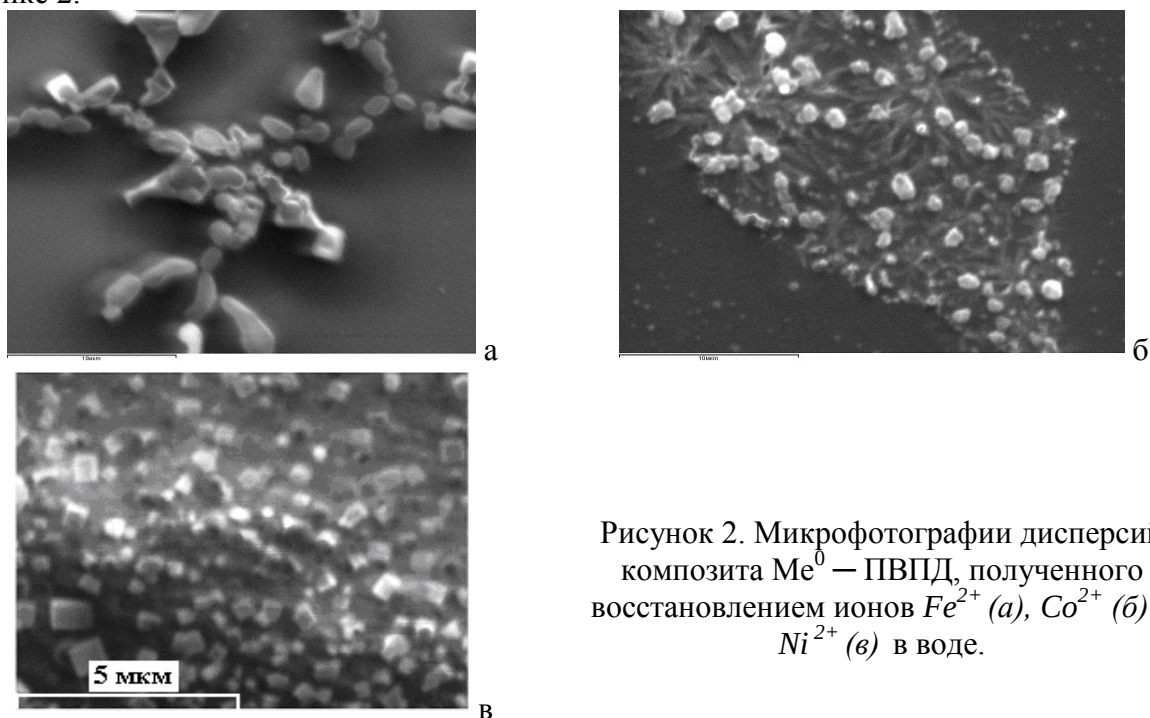


Рисунок 2. Микрофотографии дисперсий композита Me^0 – ПВПД, полученного восстановлением ионов Fe^{2+} (а), Co^{2+} (б) и Ni^{2+} (в) в воде.

В результате восстановления ионов железа, кобальта и никеля боргидридом натрия в водном растворе линейного полимера ПВПД с ММ = 40 000 получены частицы нульвалентных железа, кобальта и никеля. Частицы металлов образуются в виде темных нерастворимых осадков. Из рис.2 видно, что частицы железа (рис.2,а) имеют эллипсоидную форму, средний размер $d = 1,66$ мкм. Также видно, что частицы кобальта (рис.2,б) в полимерной матрице преимущественно имеют прямоугольную форму со средним размером $d = 1,06$ мкм. Средний размер частиц никеля (рис.2,в) составляет $d = 0,63$ мкм. При этом частицы никеля относительно равномерно распределяются в полимерной матрице, и большинство из них имеет прямоугольную форму.

На рисунке 3 приведены зависимости среднего размера микрочастиц железа, кобальта и никеля от радиуса атомов металлов.

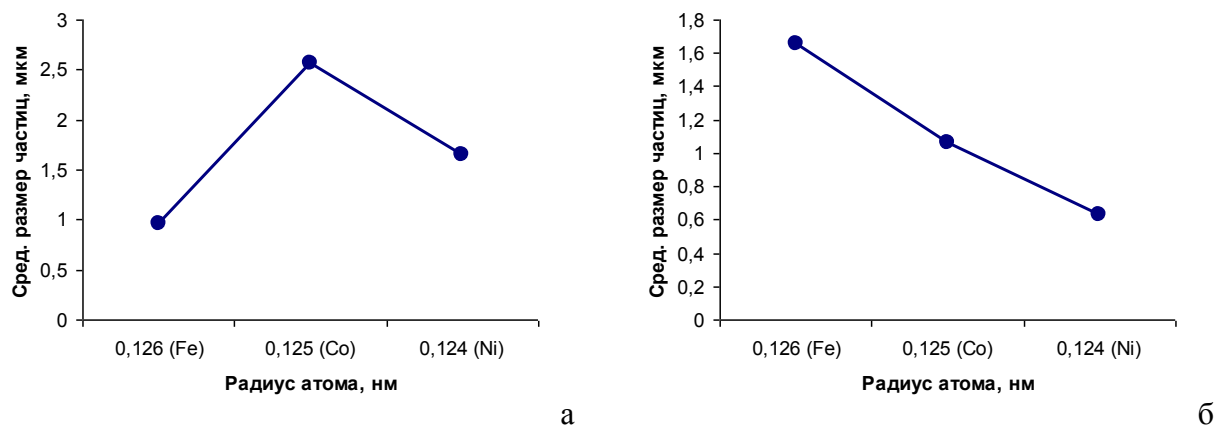


Рисунок 3. Зависимость среднего размера микрочастиц железа, кобальта и никеля от радиуса атомов металлов: а – ПВС; б – ПВПД

Из рисунка 3,а видно, что для дисперсии, содержащей микрочастицы Fe, Co и Ni, стабилизированные в среде ПВС, максимум среднего размера частиц наблюдается для атома кобальта. Из рисунка 3,б видно, что в присутствии ПВПД при увеличении радиуса атомов металлов уменьшается средний размер микрочастиц железа, кобальта и никеля. Средний размер микрочастиц железа, кобальта и никеля стабилизированных ПВПД гораздо меньше, чем для ПВС.

Таким образом, показано, что изменение природы металлов оказывает значительное влияние на размер и форму микрочастиц железа, кобальта и никеля, полученных восстановлением в присутствии линейных полимеров.

Литература:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфланд У.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 671 с.
2. Гуль В.Е. Наполнители для полимерных композиционных материалов М.: 1981. 171 с.
3. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высоком. соедин. Б. 2003. Т. 39. №11. С.1875 – 1878.

Поступила 18 марта 2010 г.

СОРБЦИЯ ИОНОВ РТУТИ (II) НОВЫМИ ФОСФОРНОКИСЛЫМИ КАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ергожин Е.Е., Калиева Б.К., Бектенов Н.А., Кабулова Г.К., Никитина А.И.

АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», Алматы

botakoz_23@mail.ru

Изучена сорбция ионов ртути (II) новыми фосфорсодержащими катионитами на основе хлопка, пшеничной соломы и камыша.

Ртуть и ее соли обладают наибольшей токсичностью по сравнению с другими тяжелыми металлами [1]. Распределение ртути в окружающей среде имеет особое значение, вследствие ее широкого использования и последующего сброса промышленных сточных вод и продуктивных растворов в водоемы. Токсичные ртутьсодержащие отходы образуются, например, при производстве каустической соды и ацетальдегида. Двухзарядный катион Hg^{2+} способен образовывать осадки с рядом анионов или превращаться организмами в производные метил- и этилртути, являющиеся протоплазменными ядами (предельно допустимая концентрация этилртути в воде составляет $0,005 \text{ г/м}^3$) [2].

В Казахстане сложилась неблагоприятная экологическая обстановка по загрязнению окружающей среды ртутью в результате деятельности промышленных заводов АО «Химпром» (г.Павлодар), ПО «Карбид» (г.Темиртау) [3]. Так за время функционирования ацетальдегидного производства в составе сточных вод завода «Карбид» было сброшено в р.Нуру более 500 т ртути. Кроме того, в реку поступали содержащие ртуть сточные воды Карагандинского металлургического комбината, а также стоки с сельскохозяйственных полей, на которых применялись в больших количествах ртутьорганические пестициды. Поэтому одной из важных экологических задач является очистка природных и промышленных сточных вод от ионов Hg^{2+} .

Для извлечения катионов Hg^{2+} из растворов и сточных вод более эффективным методом является адсорбция с помощью ионообменников. Его преимущества по сравнению с другими известными способами заключаются в глубине очистки, селективности, возможности многократного использования сорбента и простоте технологического оформления [4]. В связи с этим, представляет несомненный интерес с точки зрения защиты окружающей среды от вредного влияния ртути, поиск новых ионитов, обладающих высокими сорбционными характеристиками по отношению к ионам Hg^{2+} .

Одним из перспективных направлений в области синтеза селективных сорбентов является получение фосфорсодержащих ионообменников [4,5]. Они образуют комплексы с ионами тяжелых металлов и проявляют высокую специфичность в процессах сорбции. Относительная сложность и многостадийность синтеза, а также высокая стоимость фосфорсодержащих ионитов не позволяют в настоящее время широко использовать их для адсорбционных процессов в промышленных масштабах. Более дешевыми являются сорбенты, получаемые фосфорилированием целлюлозы, однако стоимость чистой целлюлозы также относительно высока. Представляет интерес для синтеза ионообменников использование дешевого возобновляемого растительного сырья, в частности хлопка, пшеничной соломы и камыша.

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств фосфорнокислых катионитов на основе хлопка, пшеничной соломы, камыша и глицидилметакрилата по отношению к ионам Hg^{2+} .

Экспериментальная часть

Фосфорнокислые катиониты на основе хлопка (КФ-ГМА-Х), пшеничной соломы (КФ-ГМА-С), камыша (КФ-ГМА-К) и ГМА получали по методике [6,7]. Полученные катиониты использовали для сорбции в H^+ -форме. Извлечение ионов ртути из растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ изучали при периодическом перемешивании в статических условиях при соотношении катионит : раствор, равном 1 : 400, комнатной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Время контакта варьировали от 15 мин до 5 сут. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли с помощью классической полярографии на фоне $0,1 \text{ M NaNO}_3$ и $0,05 \text{ н H}_2\text{SO}_4$ по волне с $E_{1/2} = +0,31 \text{ В}$. Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, используя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Статическая обменная емкость (СОЕ) фосфорнокислых катионитов, полученных на основе хлопка, пшеничной соломы и камыша, равны 4,3, 5,2 и 5,5 мг-экв/г соответственно. Поэтому можно предположить наличие у них высоких сорбционных свойств по отношению к ионам различных тяжелых металлов. Представляет научный и практический интерес исследование сорбционных и кинетических свойств фосфорнокислых катионитов на основе хлопка, пшеничной соломы и камыша по отношению к ионам ртути (II).

Поглощение ионов металлов в значительной степени зависит от их концентрации в растворах и по виду изотерм сорбции судят о пригодности ионитов для извлечения того или иного иона.

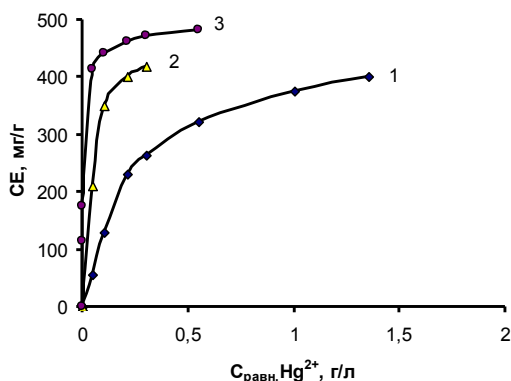


Рисунок 1. Изотерма сорбции ионов Hg^{2+} фосфорнокислыми катионитами на основе ГМА и хлопка (1), пшеничной соломы (2), камыша (3) при продолжительности контакта ионита с раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 5 сут

Как видно из рис. 1, при увеличении концентрации ионов ртути (II) сорбционная емкость (СЕ) катионитов возрастает. Максимальные значения сорбционной емкости (СЕ) КФ-ГМА-Х, КФ-ГМА-С и КФ-ГМА-К по отношению к ионам Hg^{2+} составляют соответственно 401,2, 421,6 и 481,6 мг/г при их извлечении из растворов, содержащих 1,71-2,36 г/л ртути. Степень извлечения ионов Hg^{2+} достигает на катионитах КФ-ГМА-Х, КФ-ГМА-С и КФ-ГМА-К 45,6-73,7; 78,8-80,7 и 70,6-96,3%. Катиониты на основе ГМА и растительного сырья по своей извлекающей способности по отношению к ионам Hg^{2+} превосходят промышленный катионит КБ-4, СЕ которого равна 260,8 мг/г [6].

Изучение кинетических свойств фосфорнокислых катионитов КФ-ГМА-Х, КФ-ГМА-С и КФ-ГМА-К (рис.2) показало, что равновесное состояние между раствором $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и ионитами достигается соответственно за 1 ч, 5 ч и 2 сут, на промышленном образце КБ-4 – за 5 ч [6].

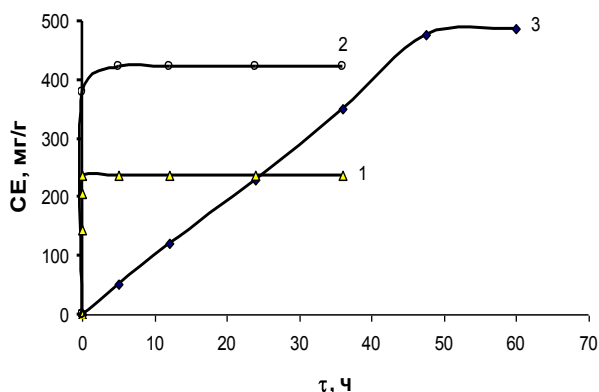


Рисунок 2. Кинетические кривые сорбции ионов Hg^{2+} фосфорнокислыми катионитами КФ-ГМА-Х (1 – $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,85 \text{ г/л}$), КФ-ГМА-С (2 – $C_{\text{Hg}^{2+}} = 1,34 \text{ г/л}$) и КФ-ГМА-К (3 – $C_{\text{Hg}^{2+}} = 1,71 \text{ г/л}$) из растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при pH 2,0

Исследование влияния кислотности среды на сорбцию ионов Hg^{2+} не проводили, так как в растворах $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{pH} > 2,5$ начинают выпадать осадки гидратов или основных солей ртути. Кроме того, авторами [2] при изучении извлекающей способности полимеров на основе винил-2-гидроксиэтилсульфида по отношению к ионам $\text{Hg}(\text{II})$ показано, что кислотность 0,1М ацетатного буферного раствора при pH 2,2–5,5 не оказывает существенного влияния на поглощение $\text{Hg}(\text{II})$.

Таким образом, полученные фосфорилированием хлопка, пшеничной соломы и камыша ортофосфорной кислотой с последующей модификацией глицидилметакрилатом новые фосфорнокислые катиониты, обладают высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам Hg^{2+} . Их извлекающая способность уменьшается в ряду КФ-ГМА-К > КФ-ГМА-С > КФ-ГМА-Х, а скорость поглощения, наоборот, возрастает в этой последовательности. Благодаря высоким сорбционным и кинетическим свойствам, фосфорсодержащие катиониты на основе ГМА и растительного сырья можно рекомендовать для извлечения ионов Hg^{2+} из сточных вод.

Литература

1. Цыганков А.П., Балацкий О.Ф., Сенин В.Н. Технический прогресс-химия-окружающая среда. М.: Химия. 1979. 296с.
2. Тинсли И. Поведения химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир. 1982. 281с.
3. Сарсенова А.С., Чукпарова А.У., Шорабаев Е.Ж., Жамангара А.К., Тастанова А.Е., Саданов А.К. Изучение устойчивости клеток микроводорослей к воздействию различных концентраций ионов ртути (Hg^+) // Изв. НАН РК. Сер. биол. и мед. 2006. №1. С.53–56.
4. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М., Полиэлектrolиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271 с.
5. Кузин И.А., Коэмец Л.А. Получение фосфорнокислого катионита на основе древесины // ЖПХ. 1971. Т. 44. № 4. С.764–768.
6. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Никитина А.Н., Калиева Б.К. Извлечение ионов Hg^{2+} фосфорнокислыми катионитами на основе пшеничной соломы и глицидилметакрилата // Хим. журн. Казахстана. 2008. №3. С. 244–247.
7. Айтлесова Ж.А., Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А. Сорбция ионов Pb^{2+} новым фосфорнокислым катионитом на основе хлопка и глицидилметакрилата // Вестник КазНПУ им.Абая. 2009. №1. С.58–60.

Поступила 12 февраля 2010 г.

СИНТЕЗ СИЛИКОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИИ

Жакитова Г.У.

АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова», г.Алматы

В условиях гетерокоагуляции синтезированы силикаты и силикофосфаты кальция в системах « $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{MSiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ » и « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{MSiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ». С применением методов ИКС и РФА изучен фазовый и молекулярный состав продуктов термообработки и установлено, что образование кристаллических материалов в исследуемых системах, зависит от природы кальциевой соли и модуля исходного силиката.

В настоящее время проблема разработки новых типов сорбентов, а также перспективы их использования являются важнейшими для технологии очистки природных и сточных вод. В последние годы быстрыми темпами развиваются исследования по созданию именно неорганических сорбентов на основе оксидов, гидроксидов, силикатов, фосфатов и других соединений различных металлов, которые могут быть использованы для микро- и ультрафильтрации в пищевой промышленности, для обработки соков, вин, молочных продуктов и т.п.; химической – для очистки агрессивных жидкостей, органических растворителей, кислот и щелочей; в медицинской – стерилизация растворов, очистка лекарственных препаратов, растительных экстрактов, а также для очистки производственных сточных вод [1]. Однако, наряду с индивидуальными сорбентами, широко используются смешанные, представляющие собой смеси двух или большего числа сорбентов, что несомненно, улучшает их эксплуатационные характеристики [2]. Известны различные способы синтеза смешанных сорбентов [3], одним из которых является одновременное осаждение золь-гель компонентов или иначе золь-гель технология. Золь-гель технология-получение фильтрующих материалов и сорбентов на основе неорганических соединений

позволяет обеспечивать необходимое соотношение микро-, мезо- и макропор, что гарантирует их высокую эффективность в плане очистки различных жидких сред.

В связи с вышеизложенным, в процессе гетерокоагуляции растворов силиката натрия с солями кальция, были синтезированы силикаты и силикофосфаты кальция. При этом в процессе осаждения использованы водорастворимые силикаты натрия с различным модулем кислотности (2,86 и 4,0), а в качестве осадителя – 10%-ные растворы хлорида и дигидрофосфата кальция. Осажденные полупродукты отфильтровывали, высушивали при 100°C и подвергали термической дегидратации при температурах 400, 700 и 900°C. Затем, с использованием ИК спектроскопического и рентгенофазового анализа был исследован фазовый и молекулярный состав термообработанных продуктов. Данные ИК спектроскопического анализа продуктов представлены на рисунках 1-2.

Как следует из анализа ИК-спектров образцов, синтезированных в системах «CaCl₂-Na₂O·2,86SiO₂·nH₂O», основной фазой продукта осаждения является силикат кальция (рисунок 1, кривая 1). В продуктах осаждения в системе «CaCl₂-Na₂O·4,0SiO₂·nH₂O», образующийся силикат кальция сильно гидратирован, о чем свидетельствуют интенсивные полосы поглощения в области 1630 и 3300-3500 см⁻¹ (рисунок 2, кр.1), характеристичных деформационным колебаниям структурной воды и гидроксид-иона. О том, что эта вода не входит в структуру образующихся продуктов свидетельствует тот факт, что при термообработке продукта при 400°C эти полосы поглощения исчезают вследствие процесса дегидратации.

Основной фазой продуктов термообработки при 400° и 700°C в обеих системах являются силикаты кальция (рисунки 1-2, кр.2). Увеличение температуры термообработки до 900°C приводит к разрушению полимерной структуры силикатов, о чем свидетельствует появление полос поглощения в области 930; 830; 760 см⁻¹ (рисунки 1-2, кр.4).

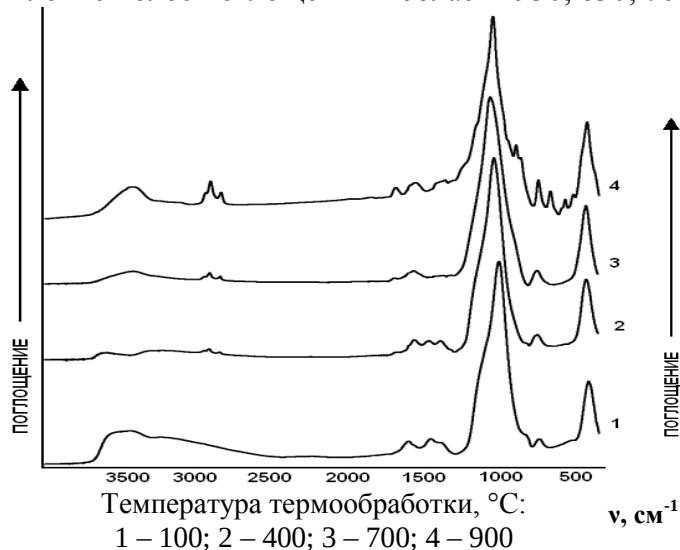


Рисунок 1. ИК спектры термообработанных продуктов, синтезированных в системе «CaCl₂-Na₂O·2,86SiO₂·nH₂O»

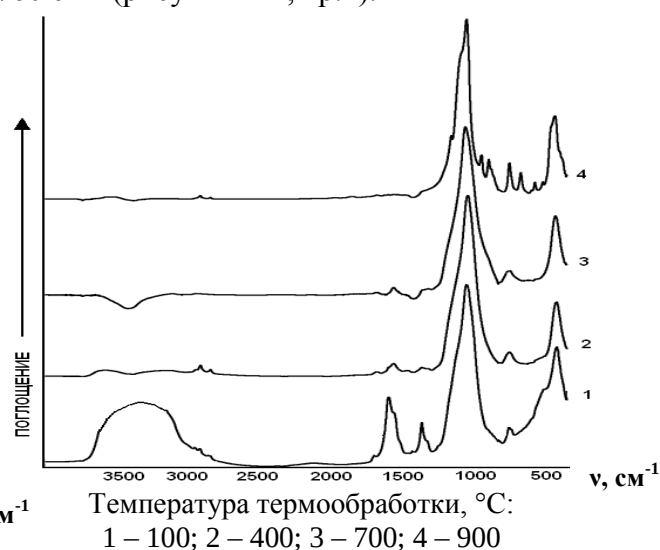
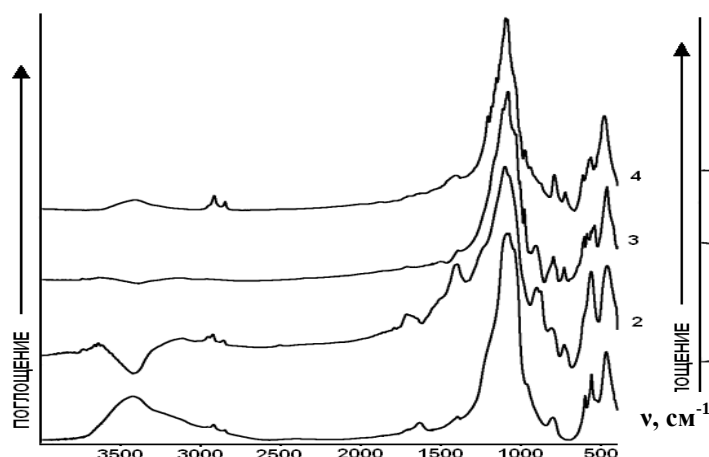


Рисунок 2. ИК спектры термообработанных продуктов, синтезированных в системе «CaCl₂-Na₂O·4,0SiO₂·nH₂O»

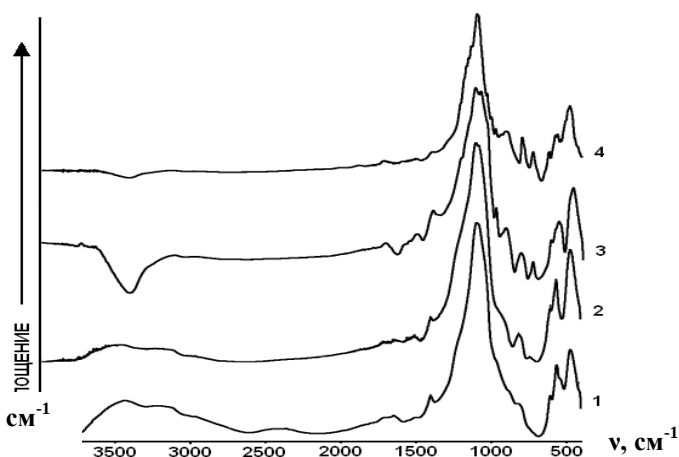
Рентгенофазовый анализ продуктов как осаждения, так и термообработки в данных системах показал, что все они рентгеноаморфны. Образование кристаллических фаз, наблюдается лишь при термообработке полупродуктов при 900°C.

В системе «Ca(H₂PO₄)₂-Na₂O·2,86SiO₂·nH₂O», основным продуктом осаждения, как и в вышеописанной системе, является силикат кальция (рисунок 3, кр.1). Тогда как, в системе «Ca(H₂PO₄)₂-Na₂O·4,0SiO₂·nH₂O», возможно образование силикофосфатов, о чем свидетельствует диффузный характер спектра и отсутствие полосы поглощения в области 780-800 см⁻¹ (рисунок 4, кр.1).



Температура термообработки, °C:
1 – 100; 2 – 400; 3 – 700; 4 – 900

Рисунок 3 – ИК спектры термообработанных продуктов, синтезированных в системе « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot 2,86\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ »



Температура термообработки, °C:
1 – 100; 2 – 400; 3 – 700; 4 – 900

Рисунок 4 – ИК спектры термообработанных продуктов, синтезированных в системе « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot 4,0\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ »

Термообработка продуктов осаждения при 400 и 700°C приводит к появлению на ИК-спектрах полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям PO_4 -тетраэдра. Основной фазой этих продуктов, помимо силиката кальция, являются кислые орто- и дифосфаты кальция, о чем свидетельствуют пики при 732, 913, 978, 980, 1009, 1033, 1116 cm^{-1} (рисунки 3-4, кр. 2-3).

Увеличение температуры термообработки до 900°C, приводит к образованию циклотетра- и силикофосфатов кальция, о чем свидетельствуют полосы поглощения при 1137, 1156, 1209. 640 cm^{-1} (рисунки 3-4, кр.4).

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов в данных системах показал, что как продукты осаждения, так и полупродукты, обработанные при 400 и 700°C, рентгеноаморфны (рисунки 5-6).

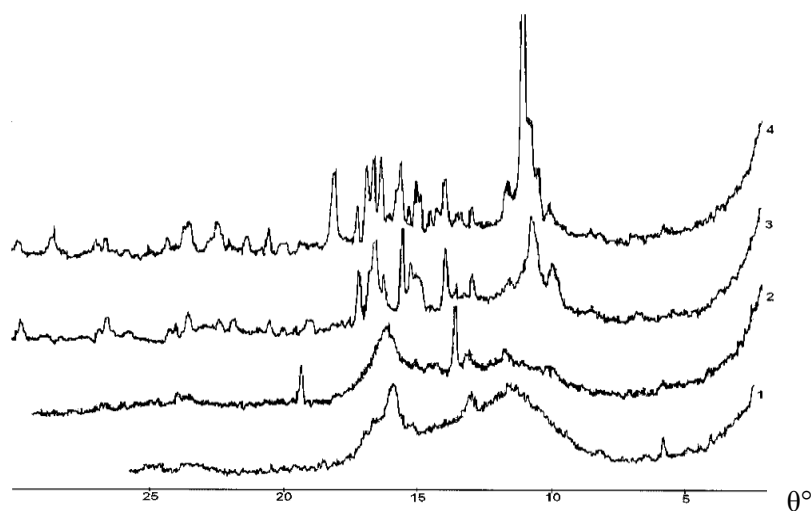


Рисунок 5 –
Дифрактограммы продуктов системы « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot 2,86\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ » после термообработки °C:
1 – 100; 2 – 400; 3 – 700; 4 – 900

θ°

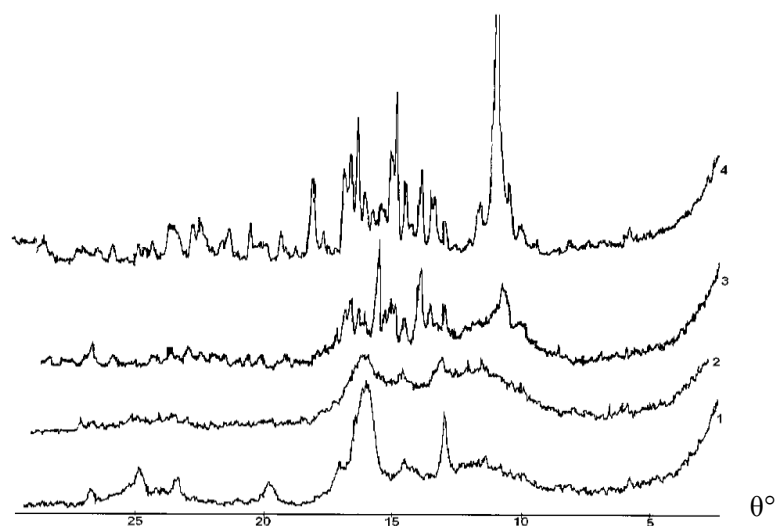
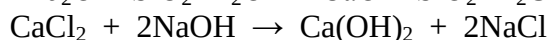
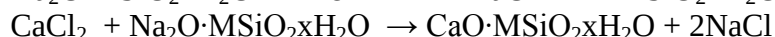
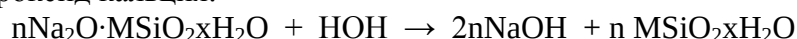


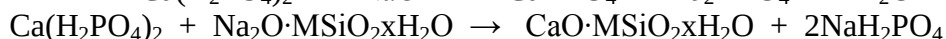
Рисунок 6 –
Дифрактограммы продуктов
системы «Ca(H₂PO₄)₂–
Na₂O·4,0SiO₂·nH₂O»
после термообработки °С:
1 – 100; 2 – 400; 3 – 700; 4 – 900

Кристаллические фазы образуются после термообработки при 900°С (рисунки 5-6, кр.4). Данные РФА подтверждают результаты ИК-спектроскопического анализа об образовании циклотетрафосфата кальция. Сведения же об углах отражения и рефлексах силикофосфатных фаз в картотеке ASTM отсутствуют.

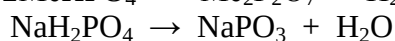
Увеличение концентрации исходных реагентов повышает скорость осадкообразования в системах силикат натрия – хлорид и дигидрофосфат кальция. При этом, в системе «CaCl₂–Na₂O·MSiO₂·nH₂O» продуктами соосаждения могут быть поликремниевые кислоты, силикаты кальция и гидроксид кальция:



При использовании дигидрофосфата взаимодействие компонентов в системе может осложняться протеканием конкурирующего процесса, связанного с образованием фосфатов кальция по реакции:



В процессе термообработки продуктов осаждения мономерные фосфаты образуют конденсированные фосфаты, как следствие реакции поликонденсации:



Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образование кристаллических материалов в исследуемых системах «CaCl₂–Na₂O·MSiO₂·nH₂O», «Ca(H₂PO₄)₂–Na₂O·MSiO₂·nH₂O», зависит от природы кальциевой соли и модуля кислотности исходного силиката.

Литература

1. Брык М.Т., Волкова А.П., Бурбан А.Ф. Неорганические мембраны: получение, структура и свойства // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14, № 8. – С.583-604.
2. Неймарк И.Е. Пути управления пористой структурой и свойствами смешанных сорбентов // Адсорбция и адсорбенты. – 1975. – Вып.3. – С.50-56.
3. Неймарк И.Е. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. – Л.: Наука, 1971. – 250 с.

Поступила 25 февраля 2010 г.

ПОЛИМЕРНЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМ ДЕЙСТВИЕМ

Жубанов Б. А., Батырбеков Е. О., Рахимбаева Д. Ж., Мусабеков К. Б.
Институт химических наук им. А. Б. Бектурова, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, e-mail: erkeshbatyrbekov@mail.ru

В краткой обзорной статье рассмотрены полимерные микрочастицы, обладающие пролонгированным противоопухолевым действием

Одним из перспективных направлений контролируемого высвобождения лекарственных веществ является их включение в структуру полимерных биodeградируемых микрочастиц. Под общим термином «микрочастицы» понимают мельчайшие частицы лекарственного вещества, заключенные в оболочку из полимерного материала или распределенные по всей его массе. Микрочастицы имеют размеры от долей до нескольких сотен микрон, содержание лекарственного вещества в них составляет от 15 до 99%. Заключенное в такую микрочастицу лекарственное вещество защищено от внешних воздействий, и это дает возможность четко регулировать скорость его высвобождения [1,2].

С помощью микрочастиц стабилизируются неустойчивые препараты, маскируется вкус горьких и тошнотворных лекарств, обеспечивается их высвобождение в нужном участке организма, создаются типы продуктов диагностического назначения. Важным свойством микрочастиц является способность удлинения времени терапевтического действия заключенных в них лекарственных веществ с одновременным снижением их максимального уровня концентрации в организме. При этом сокращается число приемов препаратов и ликвидируется их раздражающее влияние на ткани. Кроме того, использование микрочастиц позволяет обеспечить длительную и непрерывную подачу лекарственных веществ непосредственно к органу-мишени или даже клетке.

В зависимости от размера носителей, механизма действия и способа применения микрочастицы можно разделить на следующие основные группы, приведенные в таблице.

Таблица. Основные типы микрочастиц и их характеристики

<i>Тип микрочастиц</i>	<i>Краткое описание</i>	<i>Размер</i>	<i>Основной способ применения</i>
Микрокапсулы	лекарственное вещество окружено тонкой оболочкой	> 1 мкм	парентерально орально
Микросферы	лекарственное вещество диспергировано в полимерной основе	> 1 мкм	парентерально
Наночастицы	субмикронные частицы без оболочки конечной толщины	< 1 мкм	парентерально
Липосомы	частицы на основе макромолекул липидной природы, построенных по типу клеточных мембран	~ 0,1 – 50 мкм	парентерально

В качестве материалов для изготовления микрочастиц, обеспечивающих биосовместимость, герметичность, эластичность, проницаемость, прочность и стабильность при хранении, широко используются различные синтетические и природные полимеры. Это желатин, гуммиарабик, альбумин, сополимеры молочной и гликолевой кислот, крахмал, декстран, производные целлюлозы, поливиниловый спирт, полицианакрилаты, силиконы, каучук и другие.

Методы получения микрочастиц можно разделить на три основные группы: физические, физико-химические и химические. К физическим относятся дражирование, распыление, диспергирование и напыление в псевдожизненном слое. Физико-химические методы основаны на разделении фаз: лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера, путем изменения какого-либо параметра (температуры, pH) или введением добавок получают коацерват вокруг частиц диспергируемого вещества, коацерват сливают и отделяют получившие микрокапсулы от дисперсионной среды. Коацерваты можно получать также методом испарения легколетучего растворителя или затвердеванием пленкообразующего материала при охлаждении в жидкой среде. Химические методы основаны на образовании оболочек вокруг ядер лекарственного вещества в результате полимеризации или поликонденсации на границе раздела фаз вода-масло.

Значительный интерес представляет введение в микрочастицы противоопухолевых средств. Лечение раковых заболеваний требует применения высоких доз противоопухолевых препаратов, приводящее к сильным токсическим явлениям. Большую сложность при химиотерапии представляет также отсутствие направленного транспорта цитостатиков в клетки опухоли, поэтому для создания локальной терапевтической концентрации необходимо повышать общее содержание препаратов в организме, что, как правило, приводит к поражению жизненно важных органов.

Одним из путей повышения эффективности химиотерапии опухолей является использование полимерных микрочастиц, содержащих иммобилизованные противоопухолевые препараты. Применение таких систем, имплантируемых в зону опухоли, позволяет создавать высокую концентрацию препаратов непосредственно в области раковой клетки, пролонгировать действие цитостатиков, а также значительно снизить их токсическое воздействие на организм [3,4].

В качестве материала для получения биodeградируемых микрочастиц, применяемых при химиотерапии опухолей, уже нашли применение липосомы, а также некоторые натуральные и синтетические полимеры. Различные противоопухолевые агенты были инкорпорированы тем или иным способом в микрочастицы с достаточно высокой эффективностью, и путем подбора условий процесса синтеза были получены носители с заданной скоростью их высвобождения.

Перспективным носителем противоопухолевых препаратов являются липосомы, состоящие из фрагментов жирных аминокислот. Размер липосом варьируется от 10 до 500 нм. Возможность менять химический состав липосом позволяет варьировать их физико-химические свойства, благодаря чему потенциально можно регулировать их захват и выведение *in vivo*. Основное отличие липосом от наночастиц является их высокая тропность к пораженным раковым клеткам. Торчилин и др. инкорпорировали ряд противоопухолевых препаратов, в частности адриамицин и 5-фторурацил, в липосомы, покрытые полиэтиленгликолем [5]. Было детально изучено распределение липосом в тканях и скорость биодеструкции микрочастиц и установлена их высокая тропность и медленная скорость деградации [6].

Для транспортировки лекарства к клеткам, пораженным саркомой, использовались мицеллы размером 50 мк, содержащие адриамицин. Мицеллы получали из сополимера полиэтиленгликоля и поли-β-бензил-L-аспаратата [7]. Эмульсионной полимеризацией изобутилцианакрилата были получены наночастицы, которые были затем иммобилизованы доксорубицином для транспортировки в клетки меланомы [8]. Сформированные на основе блок сополимера поли-N-изопропилакриламида и бутилметакрилата мицеллы были иммобилизованы адриамицином и использовались в качестве пассивного транспорта к клеткам карциномы [9].

Большой интерес в разработке тонких мицелл размером несколько сот нанометров играют производные природного полимера хитозана. Так, хитозановые наночастицы были нагружены гадопентатом для направленного транспорта препарата в клетки меланомы [10]. Хитозан, модифицированный жирными кислотами, образовывал мицеллы размером 80-150

нм, которые были иммобилизованы блеомицином для пассивной доставки в пораженные ткани [11]. Более тонкие мицеллы, размером 85 ± 5 нм, удалось получить используя эмульгатор EpiKuron 200®, которые затем были инкорпорированы доксорубицином [12]. Было изучено *in vitro* и *in vivo* выделение метотрексата из пористых частиц на основе сополимера поли-L-лактида и полиэтиленоксида [13]. Выделение контролировалось соотношением сополимеров и гидрофильно-липофильным балансом, синтезированного полимера в водных растворах.

Для стимулирования кровотока Торчилин с соотр. нагружали полиэтиленгликоль-полиметакрилатные мицеллы, размером 10-20 нм набором олигопептидов и наблюдали их аккумуляцию в злокачественных клетках и в областях метастаз [14]. Lasic и Needham подвешивали на концевые группы полиоксиэтилен- и полиоксипропиленгликоля полифосфолипидные хвосты [15]. В синтезированные макромолекулы, сформированные в мицеллы, нагружали рядом противоопухолевых препаратов, в частности антрациклином, доксорубицином и вазопрессином. Наблюдалось *in vivo* выделение препарата из микрочастиц в течение более 20 суток и их аккумуляция в тканях поврежденных саркомой Капоши.

Schlegel с соотр. формировали микрочастицы на основе ими синтезированного сополимера гидроксипропил-, гидроксипропил- и триметилпропантри-метакрилатов [16]. В сформированные микросферы размером около 80 нм вводился простата специфичный антиген – гонадотропин. Капсулы с гормоном загружались в водонабухающую полимерную трубку, которая имплантировалась в мышцы простаты, пораженные злокачественными новообразованиями. Наблюдалось выделение гормона в течение почти 12 месяцев со скоростью от 55 до 220 мкг в сутки.

Были получены микросферы на основе желатина, внешняя сферическая поверхность которых покрыта антителами, специфическими к клеткам нейробластомы [17]. Изучение *in vivo* распределения микрочастиц в тканях организма показала высокую тропность микрочастиц к пораженным клеткам. Аналогичные результаты были получены Ghosh, когда были получены микрочастицы на основе бычьего сывороточного альбумина, который был ковалентно связан с дауномицином и аффинно с антителами, специфичными к клеткам лейкемии [18]. Японскими учеными были получены соединения адриамицина с мицеллами на основе ряда полимеров, в частности Tween®, полифосфолипидов и полидецилметакрилатов [19]. Было изучено их распределение в организме и установлена их высокая аффинность к твердым злокачественным новообразованиям. Аналогичные результаты получены при использовании доксорубицина и метотрексата при химиотерапии печеночных метастаз [20].

Особый интерес для получения имплантатов противоопухолевого действия представляет сегментированный полиуретан, обладающий высокой биосовместимостью и удобными физико-механическими характеристиками. Жубановым Б.А. и сотрудниками получены сегментированные полиуретаны, содержащие различные противоопухолевые препараты, и исследовано их высвобождение в модельные биологические среды. Показана возможность их использования для лечения онкологических поражений глаза [21-23].

Представленные краткие литературные данные свидетельствуют о перспективности использования наноструктурированных носителей при лечении раковых заболеваний. Применение таких систем в виде нано- и микрочастиц, обладающих длительным противоопухолевым действием, позволяет создать требуемую концентрацию лекарства в зоне опухоли и минимизировать активное действие фармацевтического агента на здоровые ткани и клетки организма.

Литература

1. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М. 1986. 296 с.
2. Orive G., Hernandez R. M., Gascin A. R. and Pedraz J. L. Micro and nano drug delivery systems in cancer therapy // Cancer Therapy. 2005. V 3. P.131-135.
3. Newell D.R. Recent advances and future trends in cancer chemotherapy // Paediatric oncology. London. 1995. P.508-530.
4. Батырбеков Е.О., Исаков Р.М., Жубанов Б.А. Основные тенденции в области полимерных противоопухолевых препаратов // Известия МОН РК. Сер. химич. 2000. № 1. С.57-66.

- 5 Торчилин В., Трубецкой В. Полимеры на поверхности наночастиц: регулирование свойств носителей и их биораспределение // Высокомолекулярное соединение. 1994. Т 36. № 11. С.1880-1893.
- 6 Sadzuka Y., Hirota S. Physical properties and tissue distribution of adriamycin encapsulated in polyethylene glycol-coated liposomes // Advan. Drug Deliv. Rev. 1997. V 24. N 2-3. P. 237-263.
- 7 Yokoyama M., Sato A., Sakurai Y. Incorporation of water-insoluble drug into polymeric micelle: control of incorporation efficiency and micelle size // Proc. 25th Int. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. Las Vegas. 1998. P. 44-45.
- 8 Soma C., Dubernet C., Couvreur P. Investigation of macrophage role in the cytotoxicity of doxorubicin and doxorubicin-loaded nanoparticles on M5046 cell in vitro // Proc. 2th World Meet. Pharm., Biopharm., Pharm. Technol. Paris. 1998. P.635-636.
- 9 Chung J.E., Yamato M., Yokoyama M. Thermoresponsive drug delivery of polymeric micelles incorporating adriamycin // Proc. 25th Int. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. Las Vegas. 1998. P. 380-381.
- 10 Tokumitsu H., Ichikawa H., Fukumori Y. Preparation of gadopentetate-loaded chitosan nanoparticle for gadolinium neutron capture therapy of cancer using a novel emulsion droplet coalescence technique // Proc. 2th World Meet. Pharm., Biopharm., Pharm. Technol. Paris. 1998. P.641-642.
- 11 Schatzlein A.G., Sludden J., Tetley L., Mosha E., Uchegbu I.F. Chitosan based polymeric vesicles as anticancer drug carriers // Proc. 25th Int. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. Las Vegas. 1998. P. 435-436.
- 12 Cavali R., Bargoni A., Caputo O., Fundaro A., Zara G.P., Gasco M.R. Solid lipid nanoparticles incorporating doxorubicin: preliminary pharmacokinetic results // Proc. 2th World Meet. Pharm., Biopharm., Pharm. Technol. Paris. 1998. P.593-594.
- 13 Jung M., Lee K., Kang S., et al. Controlled release of metotrexate from the porous poly-(L-lactide) matrix for the treatment of osteosarcoma // Proc. 25th Int. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. Las Vegas. 1998. P.703-704.
- 14 Weissig V., Whiteman K., Torchilin V.P. Accumulation of micelle-bound protein in solid tumor // Proc. 25th Int. Symp. Control. Rel. Bioact. Mater. Las Vegas. 1998. P.978-979.
- 15 Lasic D., Needham D. The "stealth" liposome: a prototypical biomaterials // Chem. Reviews. 1995. V 95. N 8. P.2601-2628.
- 16 Moo-Young A.J., Kuzma P., Quandt H., et al. Clinical response to a 12-month hisrelin hydrogel implant for the treatment of prostate cancer // Proc. 2th World Meeting Pharm., Biopharm., Pharm. Technol. Paris. 1998. P.1147-1148.
- 17 Rembaum A. Cell labeling with magnetic and non-magnetic immunomicrospheres for separation and diagnosis // Pure Appl. Chem. 1984. V 56. N 10. P.1305-1307.
- 18 Ghosh M. Synthetic macromolecules as potential chemotherapeutic agents // Polym. News. 1988. V 13. P.71-77.
- 19 Yokoyama M., Fukushima H., Uehara R., et al. Characterization of physical entrapment and chemical conjugation of adriamycin in polymeric micelles and their design for in vivo delivery to a solid tumor // J. Control. Release. 1998. V 50. P.79-92.
- 20 Konno H., Maruo Y., Matsuda I., et al. Application of liposomes to the treatment of liver metastases // Advan. Drug Deliv. Rev. 1997. V 24. P.331-335.
- 21 Zhubanov B.A., Bатырбеков Е.О., Искakov R.M. Polymeric materials of medicinal activity. Almaty: Komplex, 2000. 320 p.
- 22 Iskakov R.M., Bатырбеков Е.О., Leonova M.B., Zhubanov B.A. Preparation and release profiles of cyclophosphamide from segmented polyurethanes // Journal of Applied Polymer Science. 2000. V.75. N 1. P.35-43.
- 23 Iskakov R., Bатырбеков Е., Zhubanov B., Teleuova T., Volkova M. Polyurethanes as Carriers of Antitumorous Drugs // Polymers for Advanced Technologies. 1998. V.9. P.266-270.

Поступила 29 ноября 2009 г.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 2-HYDROXYMETHACRYLATE AND 2-HYDROXYACRYLATE POLYMER NETWORKS FOR TISSUE ENGINEERING

Zhunosbekova N.M.

A.B.Becturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan, znazym@mail.ru

Synthesis and characterization of the interpenetrating polymer network and hydrogels based on 2-hydroxyacrylate and 2-hydroxymethacrylate have been investigated. The immobilization of porphyrin and avidin on the modified polymer samples has been achieved.

A substantial progress of tissue engineering and cell technologies in recent decades necessitates a development of suitable material that can be used for regeneration and replacement of damaged tissue. Synthetic hydrogels (slightly cross-linked polymer networks) have been generally known to fulfil most of requirements for artificial tissue properties, including biocompatibility [1].

Natural macromolecular materials such as agarose, dextrin, cellulose, and chitosan are good affinity matrices but are mechanically weak and often difficult to process as membranes. Much attention has been paid to improving the chemical and physical properties of hydrogels in the swollen state. The main effort has focused on the introduction of a second component, a

hydrophobic or hydrophilic polymer, into hydrogels to form so-called interpenetrating networks (IPNs) [2].

This study consists from 2-parts. For the combination of the useful properties of synthetic 2-hydroxyethylacrylate (HEA) and natural chitosan, a new IPN matrix was prepared from these polymers in the first part. In addition, the presence of hydroxyl and amino groups on the prepared IPNs offer easy attachment sites for a variety of ligands. On the second part the polymer surface of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) was modified with avidin by covalent interactions.

In this paper we will report about polymer surface modification with biologically active molecules (porphyrin and avidin) and their characterization. Appropriate IPN based on chitosan (Chs) and synthetic HEA was prepared by the radical polymerization. Then Co(II) or Fe(III)-phaeophytin (Co-Php, Fe-Php) was immobilized on the IPN via coordination and ionic bonds in alcohol solution. As for the polymer hydrogel, some derivatives of acrylic acid: 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA), glycidyl methacrylate (GMA), N-succinimide methacrylate (NHSMA) were selected and copolymerized to control the resulting physical-chemical properties (degree of hydrophilicity, surface charge or mechanical strength).

Experimental

2-hydroxyethylacrylate (HEA) and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) from Acros, Chitosan (Chs) 99% from Aldrich Chemical, N,N'-methylenebisacrilamid (NMBA) from Scientific Polymer was recrystallized from a methanol solution. Doubly distilled deionized water was used. Porphyrin (phaeophytin-b) (Php) was extracted from plant raw materials - a nettle (folia urticae (dioicae)). Cobalt(II) and Fe(III) Chlorides corresponded to the qualification «chemically pure» from Springer. A model protein (avidin from chicken egg white) was supplied by Sigma Chemical Co. (St Louis, MO) and was used as received.

IPN matrix based on Chs and HEA was synthesized by radical polymerization at the presence of crosslink agent NMBA in the water medium, at temperature 70°C. The oxidation-reduction system - $K_2S_2O_8$ and $Na_2S_2O_3$ as an initiator was used. The IPN matrix, obtained in the shape of cylinders, were cut into disks, which were then immersed in water and left for several days to wash out any residual monomer. After washing, the IPN were left to dry at room temperature. Hydrogels were prepared by the crosslinking radical polymerization of monomers HEMA, GMA, NHSMA. The polymerization was carried out in moulds, assembled from polypropylene plate, silicone-rubber frame and glass plate. Polymerization mixture consisted of monomers, crosslinker (ethylene dimethacrylate, 0,5 wt.% relative to monomers) and UV initiator (benzoin ethyl ether, 0,5 wt.% relative to the mixture). The UV light initiated polymerization proceeded for a period of 20 min at room temperature. The thickness of resulting polymer foils (area of 5 cm×5 cm) corresponded to the thickness of used silicone seals (1.00±0.05 mm). A swelling degree of IPN and hydrogels were determined by the gravimetric method. pH of the solutions was measured on pH-meter pH-150MA «Antex» with the accuracy up to 0,03 unit of pH. The structure of initial compounds and their complexes were characterized using a FT-IR spectrometer (Nicolet 5700 FT – IR, Thermo Electron corporation). The quantitative determination of interactions between porphyrins and IPN were achieved by UV/VIS spectroscopy Lambda 35, Perkin Elmer by analyzing of a liquid over the hydrogel.

Results and discussion

The immobilization of biologically active molecules requires a hydrophilic support that possesses chemically modifiable groups. The most frequently used matrices are naturally occurring polysaccharide polymers: agarose, dextran, cellulose derivative, and chitosan [3]. Chitosan is a water-soluble biocompatible and biodegradable polymer. Chemical modification of Chs is important for the production of biofunctional materials with a wide practical application in many areas. 2-hydroxyethylacrylate, is a hydrogel because the matrix retains a large amount of water, and it possesses a high mechanical strength. The Chs was modified by HEA due to radical polymerization at the presence of crosslink agent NMBA and oxidation-reduction system in the water medium. After polymerization reaction and drying of samples the IPN matrix based Chs and HEA were

immersed in porphyrin solution containing Co(II) or Fe(III). With the purpose of biopolymer complexes preparing the kinetics of IPN complexformation with the Co(II) and Fe(III)-porphyrin have been studied. An example of complexformation kinetics for the network at constants concentration of Me^+ -Php and different time is shown on Figure 1.

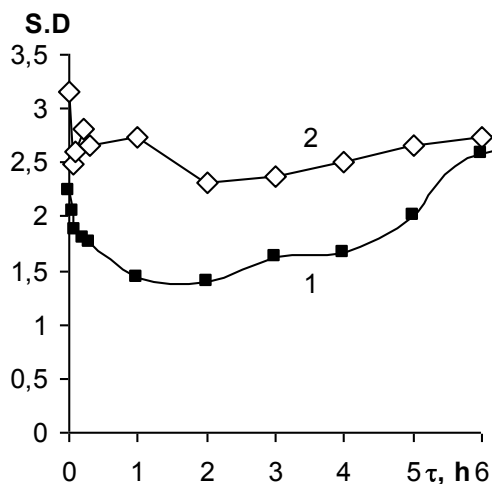


Figure 1. Swelling degree as a function of time for IPN (Chs-HEA) at constants concentration of Fe^{3+} -Php (1) and Co^{2+} -Php (2)

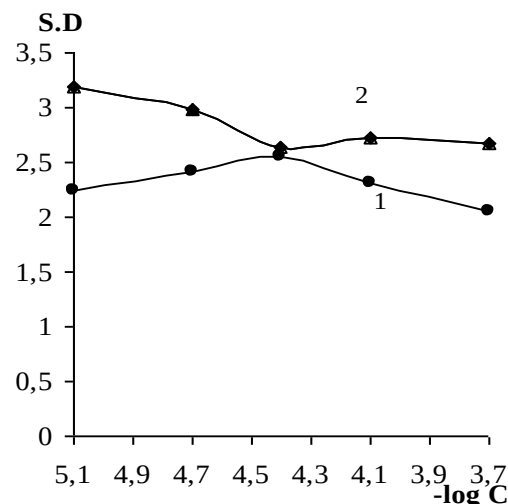


Figure 2. Swelling degree as a function of $-\log C$ concentration of Co^{2+} -Php (1) and Fe^{3+} -Php (2) for the IPN (Chs-HEA)

The complexformation kinetics of Co-phaeophytin with IPN is accompanied by the slowly counteraction of the network with an increase in the time. Considering that the swelling process is affected by specific relations between the Me^+ -metal of the porphyrin solution and the network pendant groups (amines, amides, carboxy), one can expect many kinds of binding, and probably an IPN- Me^+ -Php complexformation due to a combination of metal co-ordination and ion-exchange interactions. For the confirmation of obtained results the swelling degree of IPN matrix in dependence on concentration of Me^+ -phaeophytins have been studied (Figure 2). The complexformation reaction due to a combination of metal co-ordination and ion-exchange interactions is accompanied by the counteraction of the Chs-HEA with an increase in the concentration of Me^+ -phaeophytin. It is known that the necessary condition of the porphyrin-polymers complexformation by the coordination bond is the presence in the coordination center of porphyrin a nonsaturated coordinated atom of metal [4]. In our case we have a nonsaturated coordinated atoms of Fe^{3+} , Co^{2+} and functional groups of the IPN matrix. According to these explanations, the immobilization of Me^+ -phaeophytin via adsorption onto Chs-HEA should be a combination of metal co-ordination and ion-exchange interactions. The difference in Me^+ -phaeophytin binding degree was established. The maximum of IPN (Chs-HEA) binding degree comes up onto Co-phaeophytin 55-59% has been found.

Covalent immobilization of avidin on polymer surface was studied as well. As a blank, comparative material, pure poly(HEMA) hydrogel was chosen, because this material is known for its ability to adsorb proteins by non-specific interactions. We used hydrogel that contains appropriate functional groups (epoxy- or activated carboxy-) that are capable to react with amino groups of avidin. For this purpose we prepared copolymers of poly(HEMA-co-GMA) or poly(HEMA-co-NHSMA). The content of modifying comonomer varied from 0 to 40 wt.% relative to HEMA. As a result, with increasing amount of comonomer, the hydrophobic character of prepared hydrogel increased, followed by the decrease of water uptake and the increase of contact angle values. For the avidin immobilization, samples of HEMA hydrogels in swollen state were immersed in a solution of model protein (physiological solution with concentration 0,5 mg/ml) and kept for 15 h.

In order to obtain more amount of carboxylic groups onto the polymer surface, pure poly(HEMA) discs were hydrolysed by immersing into the 6M and 12M NaOH at 60°C, 90°C and

130°C. Subsequently, carboxylic groups formed on the polymer surface were activated by the reaction with *N*-hydroxysuccinimide in the presence of dicyclohexylcarbodiimide. The FT-IR spectra of poly(HEMA) after hydrolysis 12M NaOH at different time and temperature presented on Figure 3.

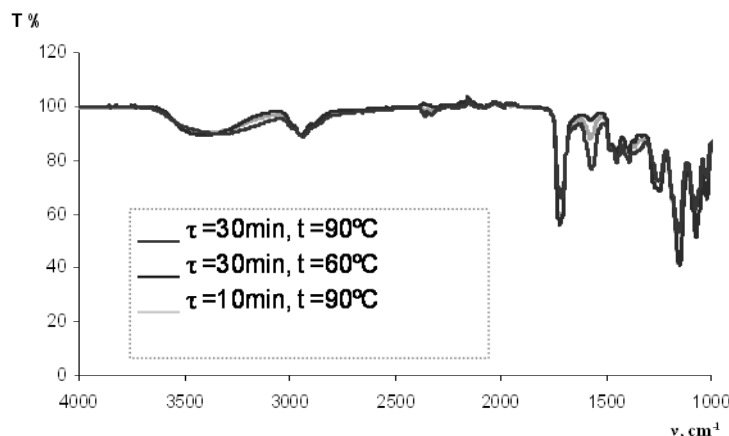


Figure 3. FT-IR spectra of poly(HEMA) after hydrolysis 12M NaOH

The content of MA and a swelling degree of hydrolyzed poly(HEMA) samples at different time and temperature were calculated. It was established that the increasing of temperature process leads to increasing of amount MA-groups on the sample of HEMA (Figure 4). The increasing of temperature process lead to increasing the degree of hydrophilicity of prepared hydrogels. However, in swollen state, dissociated copolymers of poly(HEMA-co-MA) exhibited poor mechanical properties (Figure 5). The conditions (temperature, time) of polymer surface treatment and its influence on immobilization of avidin were studied. The adsorption capacity of hydrogel was determined by the Bradford spectrophotometric method. The absorption maximum for an acidic solution of Coomassie Brilliant Blue G-250 shifts from 465 nm to 595 nm when binding to protein occurs and the color intensity is proportional to protein amount. The increasing of avidin content on the HEMA samples with the increasing of activation time process has been observed. The maximum avidin content comes up on HEMA sample activated during 40 h has been found.

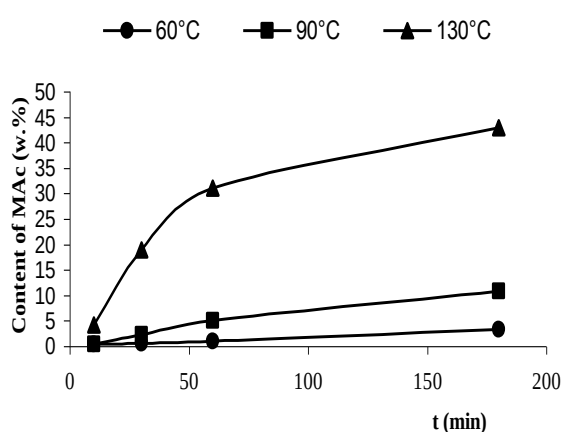


Figure 4. Content of MAc (W.%) as a function of hydrolysis time for poly(HEMA)

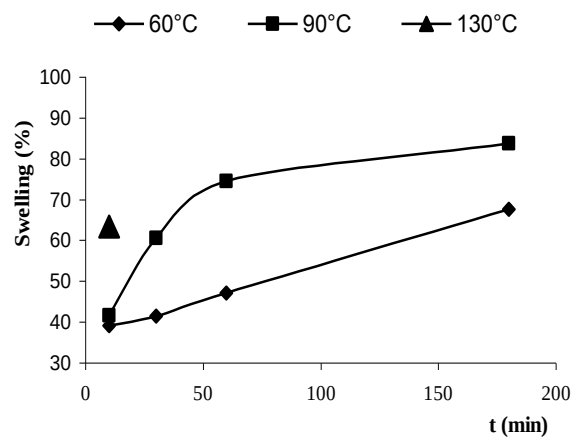


Figure 5. Swelling degree as a function of hydrolysis time for poly(HEMA)

In conclusion of work, the hydroxyl and amino groups of the IPN matrix can react with the Me^+ -phaeophytin in alcohol solution giving rise to various interactions: electrostatic and a combination of metal co-ordination and ion-exchange interactions. The co-ordination bonds formed

between the Me⁺-phaeophytin and the IPN matrix during the adsorption process depends on the chemical properties of the matrix, phaeophytin and the metal of porphyrin. A protein (avidin from chicken egg white) covalently attached to copolymers based on HEMA. The modified materials were characterized by infrared spectroscopy, elemental analysis and swelling properties.

References

1. Leanirith Y., Bunel C., Vairon J. P. Reversible immobilization of drugs on a hydrogel matrix, 2. Diffusion of free chloramphenicol from poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels // Dye Makromolekulare Chemie. 1990.V.191.P 1119–1129.
2. Lee J. W., Kim S. Y., Kim S. S., Lee Y. M., Lee K. H., Kim S. J. Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogel composed of chitosan and poly(acrylic acid) // Journal of Applied Polymer Science. 1999.V.73. P. 113–120.
3. Berger J., Reist M., Mayer J. M., Felt O., Peppas N. A., Gurny R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2004.V.57.P. 19–34.
4. Xia Y., Guo T., Song M., Zhang B., Zhang B. Hemoglobin recognition by imprinting in semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on polyacrylamide and chitosan // Biomacromolecules. 2005.V 6.P. 2601–2606.

Поступила 14 февраля 2010 г.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ГИДРОКСИПИПЕРИДИНА

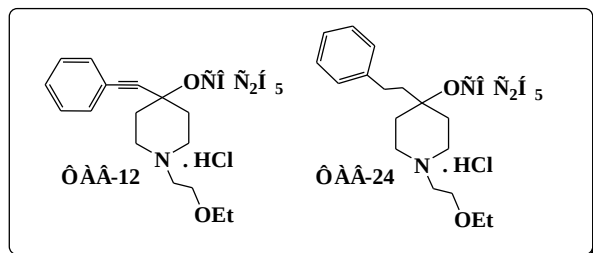
Кабдраисова А.Ж., Канитар К., Ю В.К., Пралиев К.Д., *Байтурсынова Г.П.

АО «Институт химических наук им.А.Б.Бектурова»,
Казахский национальный педагогический университет им.Абая
kabdraisova_aysulu@rambler.ru

Осуществлен синтез простых метоксиэтилового и феноксипропилового и феноксибутилового эфиров 1-(2-этоксигетил)-4-фенилэтинил-4-гидроксиопиперидина взаимодействием фенилацетиленовго спирта с метокси- и феноксиалкилбромидами в присутствии смеси карбоната и гидроксида калия и межфазного катализатора ТБАБ при микроволновом излучении в течение 2-5 мин.

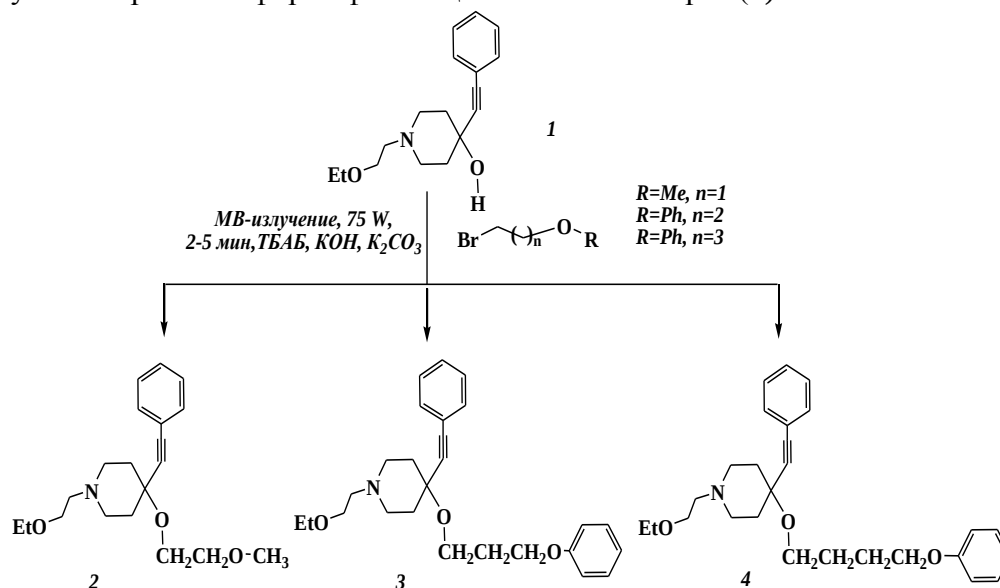
Одним из наиболее рациональных путей поиска новых биологически активных веществ является конструирование молекулы из фармакофорных структурных фрагментов, таковыми в настоящей работе служит 1-(2-этоксигетил)-4-оксоопиперидин, его фенилацетиленовый спирт и метокси- и феноксиалкильные группировки.

Известно [1-3], что введение тройной С≡С связи в заместитель у атома азота азагетероцикла снижает токсичность соединений. Отправной точкой для получения фенилацетиленовых производных явилось предположение, что введение тройной связи между фенильным кольцом и С₄ пиперидинового цикла приведет к снижению токсичности при сохранении анальгетических свойств. Однако в реальности оказалось, что у ранее синтезированных сложных эфиров 1-(2-этоксигетил)-4-фенилэтинил-4-гидроксиопиперидинов [4,5] полностью отсутствует анальгетический эффект. Местноанестезирующие свойства были слабее, чем у их 4-этинильных и 4-винилэтинильных аналогов. Причем наиболее активным оказался гидрохлорид пропионового эфира 1-(2-этоксигетил)-4-фенилэтинил-4-гидроксиопиперидина (ФАВ-12) [4,5].



Восстановленный аналог (ФАВ-24) [4,5] оказался прекрасным терминальным анестетиком на уровне дикаина, но значительно менее токсичным. Вышеописанные анестетики высокоэффективны при проводниковой и инфильтрационной анестезии.

Для расширения ряда потенциальных биологически активных веществ поставлена задача получения простых эфиров фенилацетиленового спирта (**1**).



Для осуществления алкилирования фенилацетиленового спирта (**1**) использована методика микроволнового промотирования, позволяющая значительно сократить время реакции. Пиперидол-4 **1** реагирует с метоксиэтил-, феноксипропил- и феноксибутилбромидами на смеси карбоната и гидроксида калия в присутствии межфазного катализатора тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) при микроволновом излучении в течение 2-5 мин. Соответствующие эфиры (**2-4**) образуются с выходом 37-79 %.

Полученные метоксиэтоксил- и феноксиалкоксилпиперидины **2-4** представляют собой вязкие жидкости. Индивидуальность и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^{13}C . Выходы, физико-химические характеристики и данные элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства соединений **2-4**

№	Выход, %	R_f	ИК спектр, ν , cm^{-1}			Найдено Вычислено		
			COC	Ph	$\text{C}\equiv\text{C}$	C	H	N
2	37,0	0,81	1092	693, 759, 1490, 1598, 3057	2220	<u>72,33</u> 72,25	<u>9,17</u> 9,09	<u>4,90</u> 4,21
3	63,1	0,87	1114	692, 756, 1497, 1601, 3060	2225	<u>76,70</u> 76,62	<u>8,10</u> 8,16	<u>4,67</u> 3,43
4	78,9	0,77	1112	692, 756, 1497, 1600, 3061	2225	<u>77,00</u> 76,92	<u>8,26</u> 8,36	<u>3,75</u> 3,32
Примечание – элюент: бензол / диоксан – 5:1								

Для ИК спектров синтезированных соединений **2-4** характерно отсутствие интенсивной полосы поглощения гидроксильной группы в области $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, подтверждающей образование новых производных. Валентным колебаниям простой эфирной связи отвечает полоса поглощения при $1114\text{-}1092\text{ cm}^{-1}$. В области $2225\text{-}2220\text{ cm}^{-1}$ наблюдается полоса поглощения тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи слабой интенсивности.

Данные спектров ЯМР ^{13}C соединений **2-4** также согласуются с приведенной структурой (таблица 2).

Таблица 2 – Спектры ЯМР ^{13}C соединений 2-4

№	Химические сдвиги, δ , м.д.										
	$\text{C}_{2,6}$	$\text{C}_{3,5}$	C_4	C_7	C_8	C_9	C_{10}	$-\text{C}\equiv$	$\equiv\text{C}-$	$\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OR}$	Ph
2	50,5	36,4	72,0	57,5	68,3	66,3	15,1	86,8	89,8	62,6; 72,0; 58,9 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	122,6; 128,2; 131,6
3	50,4	36,5	70,4	57,7	68,3	66,4	15,1	86,4	89,9	59,7; 30,1; 64,8; (114,5; 120,5; 129,4; 159,0) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$	122,8; 128,2; 131,6;
4	50,3	36,6	71,9	57,7	68,4	66,4	15,1	86,4	90,1	62,6; 26,2; 26,6; 67,5; (114,5; 120,4; 129,3; 159,0) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPh}$	122,8; 128,1; 128,2; 131,6;

Сигналы атомов углерода тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи наблюдаются в области 86,4-90,1 м.д. Слабополярная область спектров эфиров **3** и **4** характерна наличием двух групп сигналов фенильных групп: атомы углерода фенила при тройной связи резонируют в области 122,6-131,6 м.д., а углероды фенильного радикала феноксиалкоксильного фрагмента – 114,5-159,0 м.д.

Экспериментальная часть

Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на Al_2O_3 II степени активности с детектированием парами иода. Колоночную хроматографию проводили на Al_2O_3 II степени активности, элюент – диэтиловый эфир/гексан, 10:1. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5 700 FT - IR» в тонкой пленке. Спектры ЯМР ^{13}C исследуемых соединений в CDCl_3 регистрировали на спектрометре «Mercury-300» фирмы «Varian», внутренний стандарт – ГМДС.

1-(2-Этоксипропил)-4-(фенилэтинил)-4-(2-метоксиэтоксил)пиперидин (2). Смесь 0,82 г (14,61 ммоль) КОН, 2,0 г (14,47 ммоль) K_2CO_3 , 1,0 г (3,66 ммоль) 1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)пиперидин-4-ола (**1**), 0,51 г (3,67 ммоль) метоксиэтилбромида и 0,12 г ТБАБ растирают в ступке. Затем реакционную смесь переносят в круглодонную колбу и подвергают микроволновому излучению при 40 W, в течение 5 мин. Смесь разбавляют в 150 мл воды, продукт экстрагируют гексаном, экстракт сушат MgSO_4 , фильтруют, упаривают растворитель досуха. Получают 0,45 г (37%) 1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)-4-(2-метоксиэтоксил)пиперидина (**2**).

1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)-4-(3-феноксипропоксил)пиперидин (3). Реакцию проводят по вышеуказанной методике из 1,0 г (3,66 ммоль) 1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)пиперидин-4-ола (**1**), 0,79 г (3,67 ммоль) феноксипропилбромида, 0,82 г КОН (14,61 ммоль), 2,0 г (14,47 ммоль) K_2CO_3 и 0,12 г ТБАБ при 40 W, в течение 8 мин получают 0,74 г (50%) 1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)-4-(3-феноксипропоксил)пиперидина (**3**).

1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)-4-(4-феноксибутоксил)пиперидин (4). Реакцию проводят по вышеуказанной методике из 2,0 г (7,32 ммоль) 1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)пиперидин-4-ола (**1**), 1,67 г (7,29 ммоль) феноксибутилбромида, 1,63 г КОН (29,0 ммоль), 4,0 г (29,0 ммоль) K_2CO_3 и 0,23 г ТБАБ при 40 W, в течение 2 мин получают 2,43 г (79%) 1-(2-этоксипропил)-4-(фенилэтинил)-4-(4-феноксибутоксил)пиперидина (**4**).

Литература:

- 1 Шарифканов А.Ш., Ахмедова Ш.С., Абдыкалыкова А.М. Гетероциклические соединения. Синтез бензойных эфиров α -формы 1-пропинил- и 1-(бутин-2-ил)-2,5-диметилпиперидолов-4 // Химия и хим. технология: сб. научн. тр. ВУЗов. - Алма-Ата, 1964. - Т. II. - С. 198-200.
- 2 Соколов Д.В., Пралиев К.Д., Есеналиева М.З., Акимова М.Н., Беликова Н.А., Сыдыков Б.Т., Исин Ж.И., Ким Н.Ю., Куриленко В.М., Хлиенко Ж.Н. Синтез производных пиперидина и декагидрохинолина, их анальгетические и психотропные

свойства. V. N-γ-Фенилпропаргилзамещенные моно- и бициклические 4-пиперидоны и их нейротропная активность // Хим.-фармац. ж. – 1977. – Т. 11, № 5. – С. 81-85.

3 Куриленко В.М., Хлиенко Ж.Н., Моисеева Л.М., Соколов Д.В., Пралиев К.Д., Беликова Н.А. Синтез производных пиперидина и декагидрохинолина, их анальгетические и психотропные свойства. III. 1-(γ-Фенилпропаргил-4-фенил-4-пропионилокси)пиперидин и его производные // Хим.-фармац. ж. – 1976. – Т. 10, № 9. – С. 60-64.

4 Ю В.К., Пралиев К.Д., Фомичева Е.Е., Шин С.Н. 1-Алкоксиалкил-4-арилэтинилпиперидины // Изв. КНТО «Кахак». – 1998. – N 1. – С. 91-97.

5 Ю В.К., Салита Т.А., Кораблев М.В., Курбат Н.М. Синтез 1-(2-этоксиэтил)-4-фенилэтинил-(β-фенилэтил)-4-оксипиперидина и их сложных эфиров. Биологическое действие сложных эфиров // В сб. "Биологически активные вещества". Алма-Ата: Наука – 1989. – ч.1. – С.79-88.

Поступила 18 февраля 2010 г.

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ (II)

Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А.

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы
kabgul@mail.ru*

Исследована сорбция ионов Ni^{2+} новыми карбоксильным и фосфорнокислым катионитами на основе глицидилметакрилата и подсолнечного масла.

Немаловажную роль в загрязнении окружающей среды играют тяжелые металлы, к которым относится и никель. Его используют для получения стойких к коррозии сплавов (с железом, хромом, медью и др.), никелирования медицинских инструментов, различных деталей и химической аппаратуры, изготовления аккумуляторов, приготовления катализаторов, в производстве органических соединений. Основные источники загрязнения окружающей среды никелем – предприятия горнорудной промышленности, цветной металлургии, машиностроительные, металлообрабатывающие, химические, приборостроительные и другие, использующие в технологических процессах различные соединения никеля, тепловые электростанции, работающие на мазуте и каменном угле, автотранспорт. Токсичность растворимых в воде соединений никеля (сульфата и хлорида) примерно в 30 раз выше, чем плохо растворимых (оксида и сульфита). При нанесении гальванопокрытий образуются сточные воды, содержащие соединения цветных металлов – хрома, никеля, олова, цинка. Перечисленные металлы имеют различную природу и требуют индивидуального подхода к проблеме выделения их из промстоков. Одной из задач является повышение степени извлечения ионов никеля из отработанных растворов химического никелирования с широким диапазоном концентраций по никелю с одновременным сокращением расхода реагентов [1].

Ионный обмен и сорбция широко применяются для глубокой очистки стоков в химической, нефтехимической промышленности, цветной металлургии и других отраслях [2,3]. Во многих случаях без этих методов невозможно выдержать санитарные требования по сохранению чистоты водоемов или технические условия на качество воды при повторном использовании сточных вод в замкнутых циклах водного хозяйства предприятий. Для извлечения ионов цветных металлов, в том числе никеля, используются как сильнокислотные (в водородной форме), так и слабокислотные (в натриевой форме) катиониты. Однако, существующие способы получения таких ионитов на основе стирола и дивинилбензола осложнены многостадийностью, необходимостью использования катализаторов и

малодоступных соединений, а также сложным аппаратным оформлением. Актуальным, является создание новых ионообменников на основе дешевого и доступного сырья, а также изучение их сорбционных свойств. Нами разработан простой способ получения карбоксильного (КБ-ГМА-ПМ) и фосфорнокислого (КФ-ГМА-ПМ) катионитов на основе глицидилметакрилата (ГМА) и доступного сырья – подсолнечного масла (ПМ).

Цель работы – определение оптимальных условий сорбции катионов никеля (II) из модельных растворов новыми катионитами КБ-ГМА-ПМ и КФ-ГМА-ПМ.

Экспериментальная часть

Синтез карбоксильного катионита (КБ-ГМА-ПМ) осуществляли нагреванием смеси глицидилметакрилата и подсолнечного масла при их соотношении ГМА:ПМ=1:4, температуре 120°C в течение 12 ч. Статическая обменная емкость (СОЕ) катионита КБ-ГМА-ПМ по 0,1 н раствору NaOH составляет 3,75 мг-экв/г.

Синтез фосфорнокислого катионита (КФ-ГМА-ПМ) осуществляли фосфорилированием смеси глицидилметакрилата и подсолнечного масла концентрированной 75%-ной фосфорной кислотой при их соотношении ГМА:ПМ:H₃PO₄=1:1:1, температуре 100°C в течение 33 ч. СОЕ катионита КФ-ГМА-ПМ по 0,1 н раствору NaOH составляет 6,83 мг-экв/г.

Сорбцию ионов Ni²⁺ изучали в статических условиях при периодическом перемешивании, комнатной температуре (22±2°C) и соотношении ионит : раствор равном 1:400, из растворов NiSO₄, содержащих 0,2–2,2 г/л никеля, варьируя pH растворов от 1,2 до 5,5 и продолжительность контакта от 1 ч до 7 сут. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5M NH₄Cl по волне восстановления Ni²⁺ (E_{1/2} = –1,12В). Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при 25±0,5°C, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Результаты и их обсуждение

Эффективность извлечения ионов цветных металлов зависит от их концентрации в растворах, величины pH и продолжительности контакта. Отработанные электролиты химического никелирования характеризуются широким диапазоном концентраций по никелю (0,2–25,0 г/л) [1]. Нами изучено извлечение ионов Ni²⁺ карбоксильным и фосфорнокислым катионитами из растворов NiSO₄, содержащих 0,2–2,2 г/л никеля. Из приведенных изотерм сорбции (рис.1) следует, что с увеличением его содержания в растворе сорбционная емкость (СЕ) ионитов повышается.

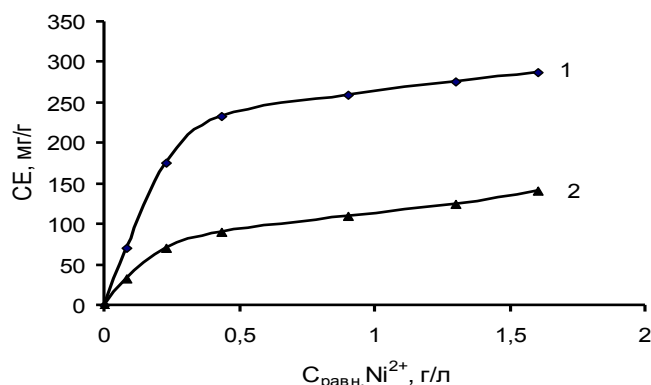


Рисунок 1. Изотермы сорбции ионов Ni²⁺ катионитами КБ-ГМА-ПМ (1) и КФ-ГМА-ПМ (2)

Максимальные значения СЕ при концентрации ионов Ni²⁺ в исходных растворах 2,216 г/л для КБ-ГМА-ПМ и КФ-ГМА-ПМ составляют соответственно 287,6 мг/г (9,8 мг-экв/г) и 140,8 мг/г (4,8 мг-экв/г). По данным авторов [4], наиболее подходящий для извлечения ионов Ni²⁺ из сточных вод катионит КУ-2, имеет обменную емкость 4,3 мг-экв/г (в динамических условиях). При их сорбции из промстоков участков никелирования, содержащих 0,5 г/л никеля, катионитом Дауэкс 50W его обменная емкость составляет 0,86 мг-экв/г, [5]. СЕ

карбоксильного ионита КБ-2 по отношению к ионам Ni^{2+} равна 2,9 мг-экв/г. Обменная емкость анионитов АВ-17, АН-31, АМ-7, АН-221, обладающих электронно-донорными группами и способных сорбировать катионы переходных металлов за счет образования координационных связей, гораздо ниже, чем у катионитов и составляет по ионам Ni^{2+} 0,02-0,28 мг-экв/г [6]. Как видно из полученных данных, синтезированные нами катионообменники КБ-ГМА-МП и КФ-ГМА-ПМ обладают более высокой сорбционной способностью по сравнению с известными ионитами.

Известно [2], что кислотность растворов оказывает существенное влияние на сорбцию ионов тяжелых металлов. Авторы [7] отмечают, что ионы Ni^{2+} извлекаются катионообменниками КУ-1, КУ-2, КУ-6, КБ-2, КБ-4, СГ-1 в узком интервале значений pH, равном 4-5. В связи с чем, представляет интерес синтез ионообменников, способных поглощать ионы никеля в более широком диапазоне pH.

Исследование влияния кислотности среды на сорбцию ионов Ni^{2+} ионитами КБ-ГМА-ПМ и КФ-ГМА-ПМ из растворов $NiSO_4$ проводили при pH 1,0-5,5, изменяя их значения путем добавления 0,1 н H_2SO_4 . При более высоких pH наблюдается осаждение гидроксида никеля. Как видно из рис.2, максимальная извлекающая способность для катионита КФ-ГМА-ПМ (СЕ=246,4 мг/г или 8,4 мг-экв/г) наблюдается при pH 2,1, а для ионита КБ-ГМА-ПМ (СЕ=287,6 мг/г или 9,8 мг-экв/г) при pH 5,5. По данным авторов [4], емкость анионитов при суммарной концентрации никеля и кобальта в сернокислых растворах 2,5 г/л и pH 5,5 составляет у Вофатит L-150 – 95 мг/г, у ЭДЭ-10П – 50 мг/г и у АН-2Ф – 35 мг/г. СЕ фосфорнокислого катионообменника КФ-7, который получен сополимеризацией хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты, винилацетата и дивинилбензола с последующим омылением, по 0,1 н раствору NaOH равна 4,6 мг-экв/г, а в Na^+ -форме его СЕ по ионам никеля составляет 4,03 мг-экв/г [3]. Максимальная сорбция характерна для полностью ионизированной формы данного ионита при pH>3,0. Сорбционная емкость синтезированного модифицированием полиглицидилметакрилата фосфорной кислотой катионита по ионам Ni^{2+} при pH 2,1 составляет 32 мг/г, а при pH 1,5 он вообще их не извлекает [2].

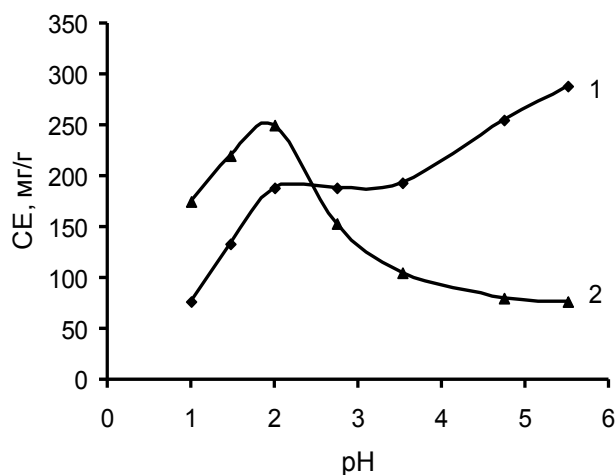


Рисунок 2. Зависимость сорбционной емкости катионитов КБ-ГМА-ПМ (1) и КФ-ГМА-ПМ (2) по ионам Ni^{2+} от pH среды ($C_{Ni}=2,2$ г/л, продолжительность контакта 7 сут)М (2)

Следует отметить, что карбоксильный катионит проявляет достаточно высокую сорбционную способность в довольно широком интервале pH 2,0-5,5 по сравнению с фосфорсодержащим ионитом, который можно эффективно использовать для сорбции ионов Ni^{2+} только при pH 1,2-2,5. При этом карбоксильный катионит КБ-ГМА-ПМ проявляет к ионам Ni^{2+} более высокую избирательность, чем фосфорнокислый ионит КФ-ГМА-ПМ. Это обусловлено, очевидно, различным механизмом сорбции. Как известно [3], на ионный обмен значительное влияние оказывает не только структура сополимера и природа функциональных групп, но и их расположение по цепи полимера. Максимальное извлечение ионов Ni^{2+} катионитом КБ-ГМА-ПМ при pH 5,5, по-видимому, обусловлено наибольшей степенью ионизации ионогенных групп в данной среде. При повышении кислотности растворов

диссоциация карбоксильных групп уменьшается, что приводит к понижению значений СЕ в интервале рН 2,0-3,5. Резкое снижение их извлекающей способности при рН<2,0, вероятно, связано с конкурентной сорбцией протонов. Более низкую извлекающую способность катионита КФ-ГМА-ПМ по отношению к ионам Ni^{2+} по сравнению с ионитом КБ-ГМА-ПМ можно объяснить тем, что их сорбция происходит не только вследствие ионного обмена, но в большей степени за счет комплексообразования.

Из рис.3 следует, что фосфорнокислый ионообменник КФ-ГМА-ПМ обладает высокими кинетическими свойствами, равновесное состояние на нем устанавливается за 1 ч. Карбоксильный ионит КБ-ГМА-ПМ, на котором равновесие достигается за 15 ч, извлекает ионы Ni^{2+} медленнее.

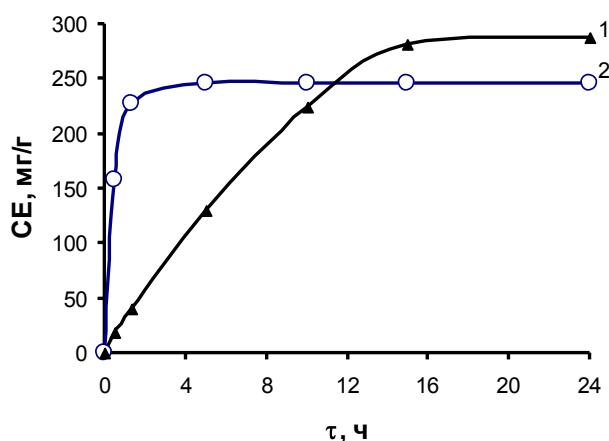


Рисунок 3. Зависимость сорбционной емкости катионитов КБ-ГМА-ПМ (1 – $C_{Ni} = 2,2$ г/л, рН 5,5) и КФ-ГМА-ПМ (2 – $C_{Ni} = 2,2$ г/л, рН 2,1) по ионам Ni^{2+} от продолжительности контакта

Таким образом, изучены сорбционные свойства новых катионообменников на основе глицидилметакрилата и подсолнечного масла по отношению к ионам никеля (II). Установлено, что карбоксильный катионит обладает более высокой сорбционной способностью, чем фосфорнокислый. Найдено, что извлечение ионов Ni^{2+} зависит от концентрации и рН растворов, а также продолжительности контакта. Последний имеет более высокие кинетические свойства, чем карбоксильный. Новые ионообменники могут эффективно использоваться для извлечения ионов Ni^{2+} из растворов гидрометаллургических и гальванических производств, что будет способствовать улучшению экологической обстановки и повышению рентабельности.

Литература

1. Пат. РФ №2125105. Способ извлечения никеля из отработанных растворов гальванических производств / Хазель М.Ю., Лют Петер, Зародин Г.С. // Оpubл. 20.01.1999.
2. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата: «Наука» КазССР. 1979. 304 с.
3. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271с.
4. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. 352с.
5. Порубаев В.П., Лебедев К.Б., Пятигорец Л.Ф., Салин А.А. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия. – Тр. Казмеханобра. Алма-Ата. 1970. №3. С.161-178.
6. Челнакова П.Н., Колодяжный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами //Журн. прикл. Химии. 2004. Т.77, вып.1. С.78-82.
7. Романова Д.М., Азербайев И.Н., Лебедев К.Б. Сорбция металлов на полисульфоамидах и полисульфогидроксамовой кислоте. – Тр. ИМИО АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1972. С.37-42.

Поступила 29 января 2010 г.

НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ И ГУМАТА КАЛИЯ

Каирбеков Ж.К., Малибекова Г.А., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

gulnara_malibekova@mail.ru

В данной работе рассматриваются различные методы синтеза и свойства нанесенных полимерметаллических катализаторов на основе палладия и гумата калия. Рассмотрены закономерности зависимости скоростей реакций гидрирования на данных катализаторах от метода их приготовления, а также вида и свойств используемых гуматов калия.

В данной работе рассматриваются различные методы синтеза и свойства нанесенных полимерметаллических катализаторов на основе палладия и гумата калия. Рассмотрены закономерности зависимости скоростей реакций гидрирования на данных катализаторах от метода их приготовления, а также вида и свойств используемых гуматов калия.

Нанесенные металлические катализаторы составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов. По числу проводимых на них процессов, разнообразию конвертируемых субстратов, важности и совокупности стоимости конечных продуктов внутри этой группы выделяются катализаторы, содержащие благородные металлы. Исключительная ценность данных катализаторов явилась причиной интенсивных исследований их свойств. Результаты таких исследований обобщены в многочисленных обзорах и монографиях [1,2].

Большинство из опубликованных работ содержат сведения по отдельным физико-химическим или каталитическим свойствам катализаторов, значительно меньшую группу составляют исследования зависимости свойств катализатора от метода приготовления. Совсем мало примеров изучения генезиса катализаторов, а также попыток разобраться в дизайне каталитической системы на молекулярном уровне.

В последнее время наблюдается интерес к нанесенным металлическим катализаторам, модифицированными полимерами, в том числе и природными полимерами, например, гуминовыми кислотами [3, 4]. В данной работе рассматривали зависимости активностей нанесенных полимерметаллических катализаторов на основе палладия и гумата калия от способа их приготовления и от природы гуминовых кислот, применяемых при модифицировании исследуемых катализаторов. В качестве модификаторов использовали гуминовые кислоты, полученные методом экстракции из исходного и окисленного бурого угля месторождения «Мамыт» (Актюбинская область, РК). Оптимальные условия экстракции следующие: концентрация щелочи – 2%; температура – 60°С; время взаимодействия – 30 мин; соотношение уголь: экстрагент – 1:100 [5]; [6]. Для получения окисленных гуминовых кислот, исходный уголь предварительно окисляли 8М азотной кислотой по известной методике [7]. Следует отметить, что при предварительном окислении угля повышается выход экстрагируемых гуминовых кислот [5].

В качестве носителя нами был выбран природный минерал – боксит-094 (Б-094), т.к. согласно данным литературы [4], при нанесении на боксит наблюдаются максимальные активности полимерметаллических катализаторов в реакциях гидрирования паранитродизетиланилина (ПНДА) и орто-нитрофенолята калия (ОНФК). Катализатор 0,8% Pd–1% ГтК/Б–094 (использовали неокисленную гуминовую кислоту) готовили методом пропитки. Нанесение палладия и гумата калия на боксит осуществляли следующими способами:

1. На боксит-094 гумат калия и хлорид палладия наносили одновременно. Носитель (3г) заливали 150мл водой, затем при перемешивании приливали одновременно растворы ГтК (1,0 мас.%) и хлорида палладия (0,8 мас.%). Смесь перемешивали в течение 2 часов, затем промывали, фильтровали и сушили при температуре 110°С в течение 2-х часов.

2. Катализатор готовили методом совместного осаждения аналогично 1 способу, но увеличили количество добавляемого раствора ГтК в 2 раза.

3. Навеска носителя (3г) заливалась 150 мл дистиллированной водой, затем при перемешивании добавляли раствор ГтК (1,0 мас.% по отношению к массе носителя). Смесь перемешивалась в течение 2-х ч, затем промывали, фильтровали и, после этого, содержимое фильтра смывали водой (150мл) обратно в стакан. Далее, прикапыванием вносился водный раствор хлорида палладия (0,8 мас.%). Полученная смесь перемешивалась еще в течение 3-х ч, а затем промывалась, фильтровалась и сушилась при температуре 110°C в течение 2-х ч.

4. Катализатор готовили отдельным осаждением, только сначала осаждали Pd, а затем ГтК.

5. Нанесение на носитель предварительно смешанных растворов гумата калия и хлорида палладия. С рассчитанной концентрацией растворы ГтК и PdCl₂ предварительно перемешивали друг с другом, затем эту смесь прикапыванием при перемешивании приливали на носитель. Смесь перемешивали в течение 2 ч и, после этого проводили промывку, фильтрацию и сушку катализатора при 110°C.

6. Катализатор 0,8% Pd–1% ГтК/Б–094 готовили 1 способом приготовления – методом совместного осаждения. Для приготовления 1%-ного раствора ГтК использовали непосредственно взятый ГтК, полученный после щелочной экстракции угля.

7. Катализатор готовили методом совместного осаждения (1 способ). Для приготовления раствора ГтК использовали гуминовую кислоту, предварительно прогидрированную на никель скелетном катализаторе.

8. Катализатор готовили методом совместного осаждения (1 способ). Температура приготовления катализатора составляла 50°C.

Приготовление катализаторов по способам 1-7 осуществлялось при комнатной температуре.

Таблица 1 – Активность катализаторов 0,8%Pd–1%ГтК/Б-094, приготовленных различными способами, в реакциях гидрирования ПНДА в этаноле ($P_{\text{атм}}$, $t_{\text{оп}}=40^{\circ}\text{C}$, $q_{\text{кат}}=0,1\text{г}$, $m_{\text{ПНДА}}=0,29\text{г}$).

№	Способ приготовления катализатора	$W_{\text{нач.}}$	$W_{\text{ср.}}$	$V_{\circ}$	$\Delta\phi$
1 способ	совместное осаждение Pd и ГтК (СО)	19	19	102	360
2 способ	СО, количество ГтК взято в 2 раза больше	19	18	112	110
3 способ	Раздельное осаждение (РО) 1. ГтК, 2. Pd	15	13	105	150
4 способ	РО, 1. Pd, 2. ГтК	16	16	108	160
5 способ	1. Pd+ГтК; 2. Р-р на Б-094	5	3	96	340
6 способ	СО, ГтК, непосредственно взятый без осаждения HCl	7	4	67	100
7 способ	СО, ГтК-прогидрированный	13	10	112	440
8 способ	СО, температура приготовления к-ра 50°C	7	4	107	620

$W_{\text{нач.}}$ - начальная скорость гидрирования, см³/мин; $W_{\text{ср.}}$ - средняя скорость гидрирования, см³/мин;

$V_{\circ}$ - количество поглощенного водорода, см³; $\Delta\phi$ – смещение потенциала, мВ.

Как видно из таблицы 1, активность катализатора на основе полимерметаллического комплекса зависит от методики его приготовления и природы используемой гуминовой кислоты. Наибольшую активность при гидрировании ПНДА проявляет катализатор, где палладий и гумат калия осаждались на Б–094 совместно. Увеличение количества раствора гумата калия в 2 раза (второй способ приготовления) не влияет на скорость реакции гидрирования. На раздельно осажденном палладия и гумата калия катализаторе скорость реакции гидрирования ниже, по сравнению с совместно осажденным (Pd и ГтК) катализатором. Как видно из таблицы 1, порядок прикапывания палладия и гумата калия существенно не влияет на скорость гидрирования ПНДА. Наименьшая активность присуща катализатору, приготовленному 5 способом, т.е. нанесением на носитель предварительно смешанных растворов гумата калия и хлорида палладия.

По-видимому, при совместном осаждении палладия и гумата калия на носитель, достигается стереорегулярная ориентация частиц активной фазы, в результате чего наблюдается наибольшая активность приготовленного таким образом катализатора.

Как известно, при предварительном окислении угля перед экстрагированием из него гуминовых кислот, можно не только повысить выход гуминовых кислот [7], но и улучшить их кислотные, конформационные и сорбционные свойства [8]. Так, для приготовления полимерметаллических катализаторов мы наравне с исходными гуминовыми кислотами, использовали и окисленные. Установлено, что при идентичных условиях опыта, катализаторы, модифицированные окисленной гуминовой кислотой, являются более активными в реакциях гидрирования ПНДА и ОНФК (табл. 2).

Таблица 2 – Активность катализаторов 0,8%Pd–1%ГтК/Б–094 в реакциях гидрирования ПНДА в этаноле и ОНФК в 0,1н КОН ($P_{\text{атм}}$, $q_{\text{кат}}=0,1\text{ г}$, $m_{\text{ПНДА}}=0,29\text{ г}$, $m_{\text{ОНФК}}=0,21\text{ г}$).

Тип ГК, используемой при приготовлении катализатора	Гидрируемое вещество	$t_{\text{оп}}$, °C	$W_{\text{нач}}$	$W_{\text{ср.}}$	$V_{\text{о}}$	$\Delta\phi$, мВ
Неокисл. ГК	ПНДА	40	22	18	104	280
Окисл. ГК		40	24	20	110,6	520
Неокисл. ГК		60	36	36	93,5	270
Окисл. ГК		60	42	38	97,1	420
Неокисл. ГК	ОНФК	40	18	14	102,6	370
Окисл. ГК		40	46	20	132	570

$W_{\text{нач}}$ - начальная скорость гидрирования, $\text{см}^3/\text{мин}$; $W_{\text{ср.}}$ - средняя скорость гидрирования, $\text{см}^3/\text{мин}$;
 $V_{\text{о}}$ - количество поглощенного водорода, см^3 ; $\Delta\phi$ – смещение потенциала, мВ.

Как показано в табл. 2, при использовании окисленной гуминовой кислоты активность катализатора 0,8%Pd–1%ГтК/Б–094 в реакции гидрирования ПНДА при 40°C повышается незначительно, а при 60°C в 1,5 раза.

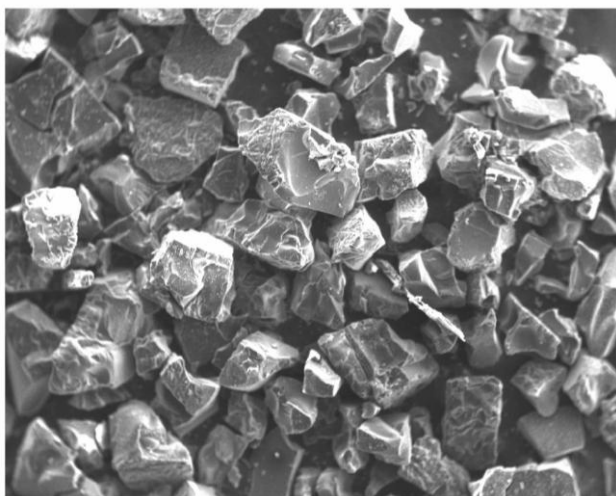
При гидрировании ОНФК на 0,8%Pd–1%ГтК/Б–094 катализаторе, при приготовлении которого использовалась окисленная гуминовая кислота, наблюдается повышение скорости реакции в 2,5 раза, по сравнению с катализатором, который готовили из неокисленной гуминовой кислоты.

Смещение потенциалов катализатора, приготовленного из неокисленной гуминовой кислоты, составляет 210–370 мВ, что свидетельствует об умеренной адсорбции ПНДА/ОНФК на поверхности катализатора. Скорость реакции лимитируется активацией водорода. А смещение потенциалов катализатора, приготовленного из окисленной гуминовой кислоты, составляет 420–520 мВ. Известно [9], что такое смещение характерно для органических соединений типа хинонов, которые присутствуют в данных образцах ГКО [10]. В процессе гидрирования хиноновые соединения занимают поверхность катализатора и отнимают от нее электрон, образуя анион-радикал, который способен перейти в раствор и реагировать с любой формой водорода на поверхности и даже с ионом водорода H^+ в растворе. Лимитирующая стадия связана с передачей электрона и температурный коэффициент близок к нулю.

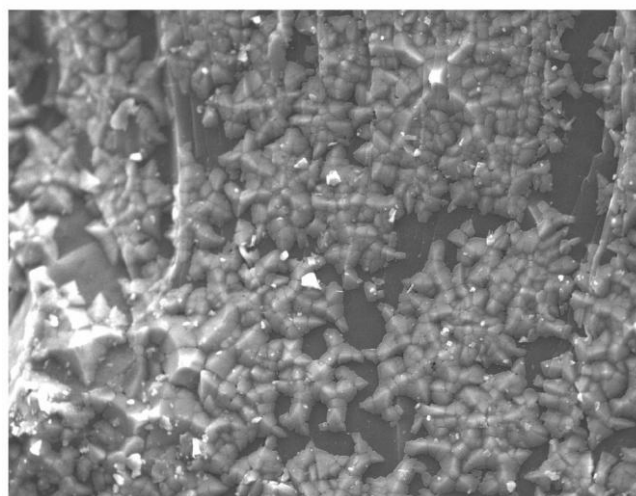
Из табл. 2 следует, что активность катализатора на основе нанесенного полимерметаллического комплекса зависит не только от способа его приготовления, но и от типа гуминовой кислоты, которой модифицируют катализатор. Так, наибольшую активность в реакциях гидрирования ПНДА и ОНФК проявляет катализатор, приготовленный на основе окисленной гуминовой кислоты. Скорость реакции на этом катализаторе по сравнению с катализатором, приготовленным при помощи исходной гуминовой кислоты, в 1,5 (ПНДА) - 2,5 раза (ОНФК) выше.

Повышение активности нанесенных полимерметаллических катализаторов на основе палладия и окисленных гуминовых кислот, по-видимому, можно объяснить их более

выраженными сорбционными свойствами, которые обсуждались в работе /8/, и их более упорядоченной структурой (рис. 1).



1 – гуминовая кислота, полученная из
исходного угля



2 – гуминовая кислота, полученная из
окисленного угля

Рисунок 1 – Микрофотографии гуминовых кислот

Как видно из микрофотографий, размеры частиц окисленной гуминовой кислоты более мелкие и имеют упорядоченную структуру, частицы представлены одинаковой фигурной формой, в то время как исходные кислоты представляют собой более крупные частицы, различающиеся как по размеру, так и по форме.

По результатам данной работы можно сделать следующий вывод: на активность нанесенных полимерметаллических катализаторов влияют: во-первых, способ приготовления катализаторов; во-вторых, вид используемой гуминовой кислоты. Таким образом, наиболее активным 0,8%Pd–1%ГтК/Б–094 катализатором является тот, который готовили методом совместного осаждения (Pd и ГтК) на Б–094, используя окисленную гуминовую кислоту.

Литература

1. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Под ред. Э.Б. Стайзла. Москва: Химия, 1991.
2. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // Рос.хим.журн., 2006, т.1, №4 – стр. 140 – 153.
3. Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О., Саменова Г.А., Рябкин Ю.А. Исследование нанесенных катализаторов на основе палладий – гумат калия методом ЭПР // Вестник КазНУ. Алматы, 2006 г. – с. 268-271.
4. Кишибаев К.О. Синтез и каталитические свойства иммобилизованных катализаторов палладий – гумат калия: дис. ... канд. хим. наук. – Алматы, 2007. – 115 с.
5. Каирбеков Ж.К., Сманова Б.С., Саменова Г.А., Ли Д. Повышение выхода гуминовых кислот путем окисления бурых углей // IV Межд. симпоз. Физика и химия углеродных материалов. Нанотехнология. Алматы, 2006. – с. 296-298.
6. Каирбеков Ж.К., Жубанов К.А., Ешова Е.Т., Каирбеков А.Ж. Методические указания к лабораторной работе «Синтез гуминовых кислот и их солей из бурых углей». Алматы, 2003. -20с.
7. Молдыбаев А.Б., Кричевский Л.А. Применение методики рационального планирования эксперимента в процессе окисления бурого угля Майкубенского месторождения // ХТТ, 1981, №6 – с. 34–36.
8. Ж.К. Каирбеков, К.О. Кишибаев, М.З. Есеналиева Кислотные и сорбционные свойства углей и гуминовых кислот // Вестник КазНУ. Серия химическая. №1 (49). Алматы. 2008 г. – с. 125-128.
9. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. А.: Наука, 1979. – 364 с.
10. Каирбеков Ж.К., Саменова Г.А., Кишибаев К.О., Омарова Р.А., Алдабергенов М.К. Особенности спектральных характеристик бурых углей и гуминовых кислот // Вестник КазНУ. Серия химическая. №1 (49). Алматы. 2008 г. – С. 158-162.
- 11.

Поступила 17 января 2010 г.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ CO₂-ЭКСТРАКЦИЯ ТРАВЫ ВЕРБЛЮЖЬЕЙ КОЛЮЧКИ КИРГИЗСКОЙ (*Alhagi kirghisorum Schrenk*)

Калиев А.Т., Ескалиева Б.К., Бурашева Г.Ш.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, химический факультет, gauharbur@mail.ru

В статье приводятся сведения об использовании сверхкритической флюидной (СКФ) CO₂-экстракций, для выделения биологически активных веществ из надземной части верблюжьей колючки киргизской, в результате варьирования технологических параметров получены четыре экстракта, методом газо-жидкостной хроматографии с применением масс-спектро스코пий изучены составы экстракт. Используя сверхкритическую флюидную (СКФ) CO₂-экстракцию получен экстракт с биологически активным комплексом.

Введение

Внедрение в фармацевтическую практику прогрессивных химико-технологических процессов, позволяющих комплексно и рационально использовать энергетические и материальные ресурсы, является *актуальной задачей*. К числу высокотехнологичных и перспективных методов, способных повысить эффективность производства фитопрепаратов и их качество, относится обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами. Применительно к некоторым видам фенолсодержащего сырья данная технология рассматривается как дополнительный и даже альтернативный метод промышленной переработки растительных объектов.

Если параметры давления и температуры будут превышать параметры так называемой критической точки, то газ при этом переходит в сверхкритическое состояние. Из принципиально применимых газов наибольший интерес представляет углекислый газ. Его применение в качестве растворителя имеет следующие преимущества:

- CO₂ физиологически не вызывает опасений. Он находится в содержащих углекислоту напитках и в ряде случаев является конечным продуктом обмена веществ организма человека;

- CO₂ не горюч и не является взрывчатым веществом, следовательно, в технологическом цикле нет необходимости в специальных устройствах против возгорания и взрыва;

- CO₂ обладает сольватирующей способностью жидкости, что позволяет ожидать большую реакционную способность растворенных в нем веществ и должно приводить к эффективной экстракции из образцов.

Сверхкритические газы обладают высокой экстрагирующей способностью и при соответствующих условиях достаточной селективностью, простое изменение параметров давления и температуры, как во время экстракции, так и при процессе отделения позволяет регулировать концентрацию веществ в экстракте. А возможность применения в процессе экстракции модификатора, позволяет значительно увеличить растворяющую мощность при сохранении, а в некоторых случаях - и увеличении селективности [1-2].

Немаловажным обстоятельством является и то, что все процессы проводятся при щадящем температурном режиме (до 90°C), что предотвращает процессы распада веществ. Именно сверхкритические (или даже околоскритические) параметры резко меняют селективность диоксида углерода как растворителя, что позволяет небольшими изменениями температуры и давления регулировать процесс сверхкритической экстракции, обеспечивая наиболее полное извлечение БАВ при экстрагировании природного сырья растительного происхождения.

Из литературы известно, что методом докритической CO₂-экстракцией можно получить диглицириды, фосфолипиды, токоферолы; сверхкритической - выделяют органический кислоты, алкалоиды, сложные эфиры, спирты, альдегиды, кетоны; а для выделения дубильных веществ, фенольных соединений и гликозидов необходимо использовать сверхкритическую CO₂-экстракцию с со-растворителем. В последнее время появились точные данные о возможности сверхкритического CO₂ растворять аминокислоты (при давлении 950-1200 атм). А обычные рабочие параметры экстракции, применяемые сегодня,

находятся в пределах от 250 до 800 атм (в зависимости от вида обрабатываемого сырья и требованиями к конечному экстракту (или его фракциям) [3,4].

Результаты и обсуждение

Объектам наших исследований является верблюжья колючка киргизская (*Alhagi kirghisorum Schrenk*), собранная в фазу цветения в Балхашском районе Алматинской области (РК).

Растения рода *Alhagi* относятся семейству бобовые. В роде встречаются 5 видов (*Alhagi canescens*, *Alhagi pseudoalhagi*, *Alhagi kirghisorum Schrenk*, *Alhagi maurorum*, *Alhagi persarum*), из них 4 вида произрастают в Казахстане, а *Alhagi kirghisorum Schrenk* растет только в Казахстане. В траве содержатся флавоноиды и их гликозиды, сапонины, углеводы, дубильные вещества, витамины С, К и группы В, каротин, урсоловая кислота, эфирное масло, красящие вещества, смолы [5-7].

По общепринятым методикам XI издания, ГОСТ 24027.1-80; 2407.1-80; 2237-75 была определена доброкачественность сырья: потеря в массе при высушивании, общая зола, количественное содержание дубильных веществ, флавоноидов и аминокислот [8].

Сухое растительное сырье (верблюжья колючка киргизская) собрано летом 2009 г. и было подвергнуто обработке и удалению механических примесей, сушке в тени при комнатной температуре, затем измельчению до мучного состояния.

Далее сухое измельченное сырье подвергли сверхкритической флюидной экстракции, варьируя технологические параметры.

Из 1 кг измельченного до 5-7 мм сырья, вложенного в капроновый мешок, CO₂-экстракцией на лабораторном экстракторе СКФ-CO₂ (производства ТНАР) при давлении **100 bar**, со-растворитель - 10% этиловый спирт при температуре 40°C, скорость со-растворителя 10 г/мин, получен светло-желтый экстракт в количестве 1,5 литра. Экстракт имел запах травы. Экстракт (АК-1) сконцентрирован на роторном испарителе при 40°C при пониженном давлении водоструйного насоса и получен коричневый концентрат, который подвергнут анализу методом газо-жидкостной хроматографией с применением масс-спектрометрии. Хроматограмма экстракта АК-1 приведена на рисунке 1.

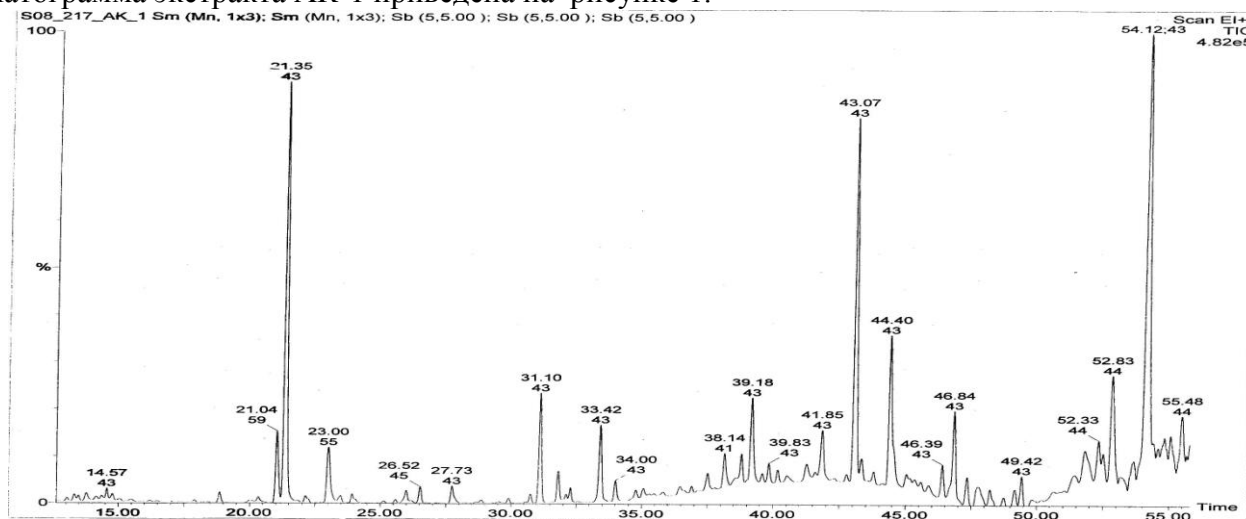


Рисунок 1 - Газо-жидкостная хроматограмма с применением масс-спектрометрии экстракта АК-1

Результаты анализа указывают, что в экстракте содержатся 23 веществ, из которых в достаточном количестве обнаружены углеводороды, кислоты жирного ряда, одноатомные и двухатомные спирты.

При CO₂-экстракции сырья при давлении **150 bar** при прочих аналогичных параметрах получен желто-зеленый экстракт (АК-2), который сконцентрирован на роторном испарителе и подвергнут анализу (рис. 2). Результаты анализа указывают, что в экстракте содержатся 19 веществ, преобладающими являются альдегиды, кетоны, сложные эфиры.

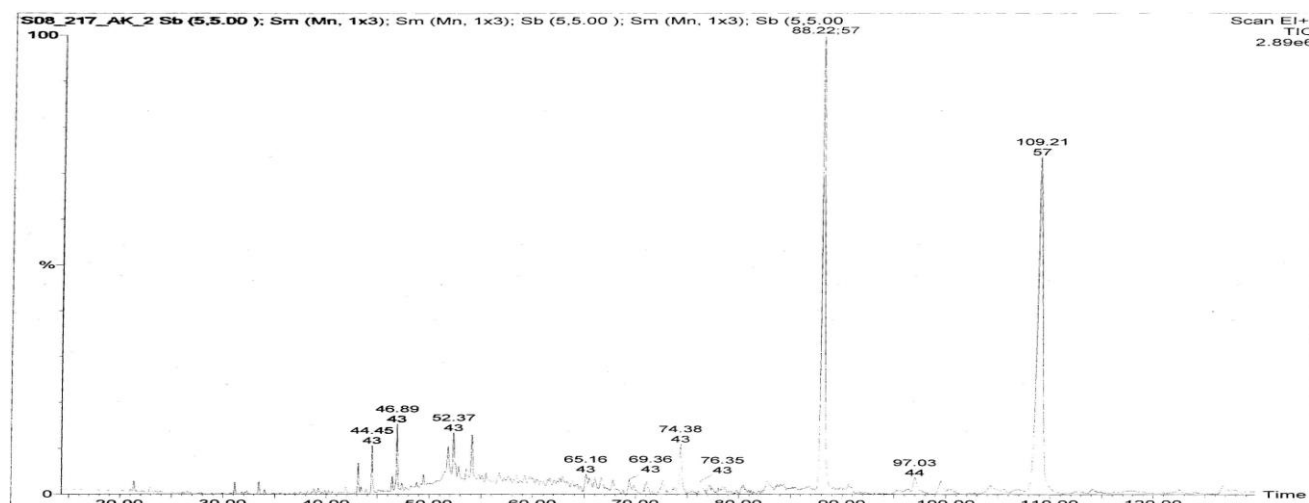


Рисунок 2 - Газо-жидкостная хроматограмма применением масс-спектропии экстракта АК-2

CO₂-экстракция при давлении **200 bar** позволила получить темно-зеленый экстракт (АК-3), газо-жидкостная хроматограмма концентрата приведена на рисунке 3.

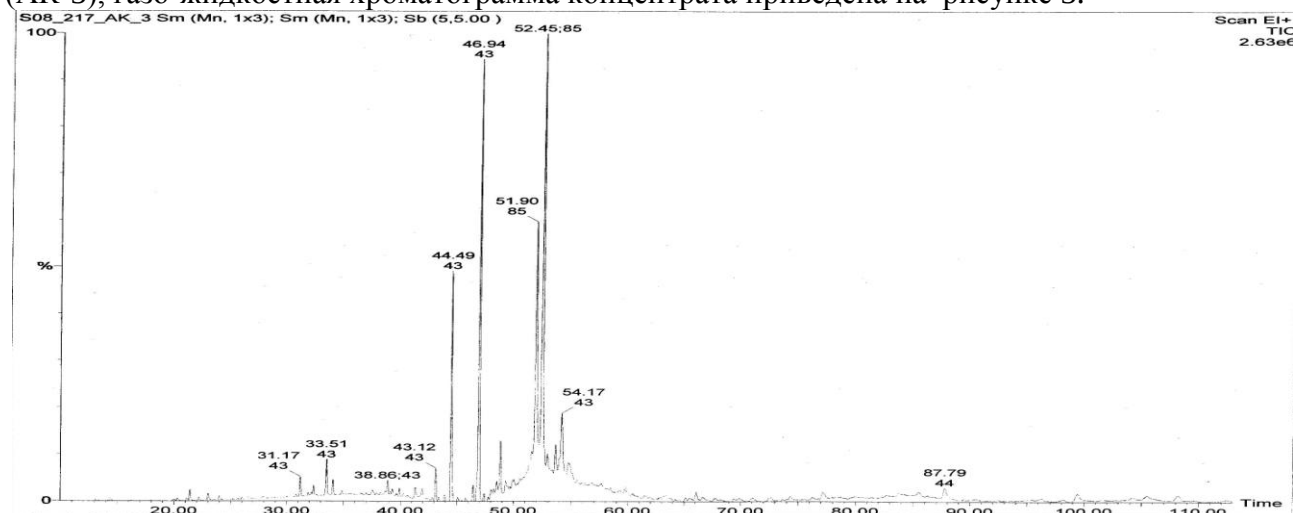


Рисунок 3- Газо-жидкостная хроматограмма с применением масс-спектрометрии экстракта АК-3

В экстракте АК-3 содержатся 23 веществ, в полученной смеси в основном содержатся гексил-октиловый эфир, нанодекан и 1-октадецен.

Далее, изменяя процент и скорость со-растворителя (5% этиловый спирт, скорость со-растворителя 15 г/ мин), а также варьируя давление, при 40°C нами получен коричневый экстракт. Коричневый экстракт с аммиаком с ЖАК-ом дал положительную реакцию на полифенолы. При использовании двумерной бумажной хроматографии в двух системах растворителей: бутанол-уксусная кислота-вода (40:19,5:29) и 6% уксусная кислота (проявители: 1% спиртовый раствор AlCl₃, 1% раствор ванилина в соляной кислоте) изучен качественный состав экстракта. Судя по коричневой окраске в УФ спектре и интенсивно желтой окраске в парах концентрированного аммиака (NH₃), вещества предварительно отнесены к фенольной природе. Далее экстракт был сконцентрирован и проведен его сравнительный фитохимический анализ на основные группы БАВ: при влажности 10,3 % в экстракте обнаружены 26,75 % аминокислот, 7% дубильных веществ и 2% флавоноидов.

Результаты двумерной бумажной хроматографии указывают, что при определенном режиме СКФ-CO₂-экстракции позволяет проэкстрагировать флавоноиды верблюжьей колючки киргизской (вещества – с желтым цветом) и небольшую часть дубильных веществ конденсированного ряда (вещества – темно-красного цвета). Затем полученный экстракт был обработан хлороформом. Из хлороформной вытяжки выпал белый осадок, в котором газо-жидкостной хроматографией с применением масс-спектрометрического детектора

обнаружены 17 веществ, основными компонентами являются: фенолы, сложные эфиры, высшие спирты и альдегиды.

Выводы

1. Впервые используя сверхкритическую флюидную CO₂-экстракцию нами проведены работы по подбору условий экстракций биологически активных веществ из верблюжьей колючки киргизской.

2. На лабораторном экстракторе СКФ-CO₂ при давлении **100 bar** с со-растворителем 10% этиловым спиртом (скорость 10 г/мин) и 40°C получен светло-желтый экстракт, содержащий углеводороды, кислоты и спирты.

3. CO₂-экстракция при давлении **200 bar** с со-растворителем 10% этиловым спиртом (скорость 10 г/мин) и 40°C позволяет получить темно-зеленый экстракт, к которому преобладают гексил-октиловый эфир, нанодекан и 1-октадецен.

4. Изменив процент и скорость со-растворителя (5% этиловый спирт, скорость со-растворителя 15 г/мин), а также повысив давление, при 40°C удается получить экстракт с полифенолами.

Литература:

1. Зилфикаров И.Н., Алиев А.М. «Сравнительное фитохимическое исследование эфирного масла и сверхкритического флюидного CO₂ экстракта из листьев эвкалипта прутовидного». Журнал «сверхкритические флюиды. Теория и практика.» 2008.- Том 3, - № 2. – С. 43-51.
2. Lee S.J., Chun B.S., Wilkinson G.T., Weber A., Proceeding of the 8th Meeting on Supercritical Fluids. University Bordeaux 1. 2002. - Т. 2. – Р. 879-884.
3. Зилфикаров И.Н., Челомбитко В.А., Алиев А.М. «Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами». Пятигорск, 2007.
4. Budich M., Brunner G.J., Supercritical Fluids. 2003. - Vol. 25. - P. 45.
5. Бурашева Г.Ш. Диссертация на соискание доктора наук, 2004.
6. Бурашева Г.Ш., Мухамедьярова М.М., Чумбалов Т.К. Полифенолы *Alhagi kirgisorum Schrenk* // Хим. природ. соедин. - 1975. - №2. - С. 254.
7. Бурашева Г.Ш., Мухамедьярова М.М., Чумбалов Т.К. Полифенолы *Alhagi kirgisorum Schrenk* // Хим. природ. соедин. - 1977. - №2. - С. 280.
8. Государственная Фармакопея СССР, Т. XI, Часть 1.

Поступила 01 марта 2010 г.

ПАССИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КАТОДАХ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ ЛИТИЙ – ТИОНИЛХЛОРИД

Курбатов А.П.

КазНУ им. аль-Фараби, ЦФХМА, г.Алматы, Казахстан
e-mail: kurbatov@nursat.kz

Методом разряда макетов и хронопотенциометрии определены параметры пассивации катода элементов литий – тионилхлорид в процессе работы.

Установлено положительное влияние на разряд элементов введения в электролит сильных апротонных кислот и веществ, обеспечивающих разрыхление структуры солевых отложений в порах катода при восстановлении тионилхлорида.

Среди гальванических элементов с высокой удельной энергией, предназначенных для разряда большими токами, наибольшее применение получили элементы на основе хлористого тионила, как наиболее эффективные.

Главной проблемой при создании элементов повышенной мощности является сохранение удельной энергии в этих условиях разряда. Для достижения этой

целиприменяются различные приемы, направленные, прежде всего, на уменьшение пассивации катода.

Одним из способов депассивации катода является повышение растворимости продуктов восстановления, прежде всего хлорида лития. Так, в работе [1] показано, что при плотности тока более 5 мА/см^2 осаждение хлорида лития происходит не по всей глубине катода, а на фронтальной поверхности, что вызывает скорую пассивацию.

Наиболее часто употребляемым для таких целей депассиватором является хлорид алюминия [2-5]. Наиболее подробно влияние AlCl_3 на процессы в резервных химических источниках тока $\text{Li} - \text{SOCl}_2$ рассмотрено в работе [4], где приведены данные исследования влияния концентрации хлорида алюминия на удельные характеристики при разных значениях толщины катода и концентрации LiAlCl_4 . Для кислого электролита предложена математическая модель, объясняющая на основе учета процесса растворения хлорида лития избытком хлорида алюминия влияние концентрации AlCl_3 , толщины катода, плотности тока [6]. Уменьшение пассивации при модифицировании структуры катода связано в значительной степени с геометрическим фактором. В работе [7], показано, что каждой скорости разряда соответствует оптимальное значение размера пор.

Существует несколько работ, в которых исследованы и оптимизированы технологии изготовления катодов для мощных химических источников тока $\text{Li} - \text{SOCl}_2$ [8-10]. Введение в катодную массу полимеров с сопряженными двойными связями значительно увеличивает удельную мощность. Так, введение полиацетилена в катодную массу увеличивает ток короткого замыкания с 300 мА/см^2 до 6000 мА/см^2 [10].

Как правило, катализаторы электровосстановления вводятся в катодную массу. Существует множество предложенных катализаторов, начиная с платиновой черни и металлоорганических соединений [11], повышающих удельную мощность на 15%, кончая макрогетероциклическими соединениями, среди которых, в первую очередь, следует отметить фталоцианины. Фталоцианины кобальта, ванадия, марганца, никеля и меди увеличивают разрядную емкость элементов более чем в полтора раза [12].

Введение катализатора не только повышает емкость, но и несколько увеличивает разрядное напряжение. Для улучшения разрядных характеристик мощных химических источников тока системы Li-SOCl_2 первостепенное значение имеет проводимость электролита, что, прежде всего, определяет равномерность распределения процессов в катоде по глубине.

По результатам исследования максимум электропроводности в системе Li-SOCl_2 находится в области концентрации хлоралюмината лития, равной $1,8 \text{ Моль/л}$ [14] или по уточненным данным – $1,65 \text{ моль/л}$ [15]. Что соответствует тому, что оптимальная концентрация для мощного химических источников тока резервного типа находится, как правило, в интервале значений $1,5-1,8 \text{ моль/л}$ [16]. Для увеличения проводимости электролита используется введение различных добавок, таких как: галогениды металлов – сильные апротонные кислоты, среди которых следует отметить хлорид галлия [5].

Кроме перечисленных основных путей улучшения характеристик, практикуются также добавки в электролит дополнительных окислителей, таких как, бром, сульфурилхлорид, межгалогидные соединения [17]. Такие добавки, как правило, повышают значения удельной энергии. Для некоторых систем разрядная кривая становится двухступенчатой.

Подбор добавок в электролит, содержащий $1,5 \text{ Моль/л}$ тетрахлоралюмината лития в хлористом тиониле, осуществляли, исходя из необходимости уменьшения пассивации катода. Задача решалась по четырем направлениям:

- Введение комплексообразующей добавки, продукт взаимодействия которой с образующимся при восстановлении хлоридом лития растворяется в тионилхлориде. В качестве такой добавки использовался хлорид алюминия и пентахлорид сурьмы.

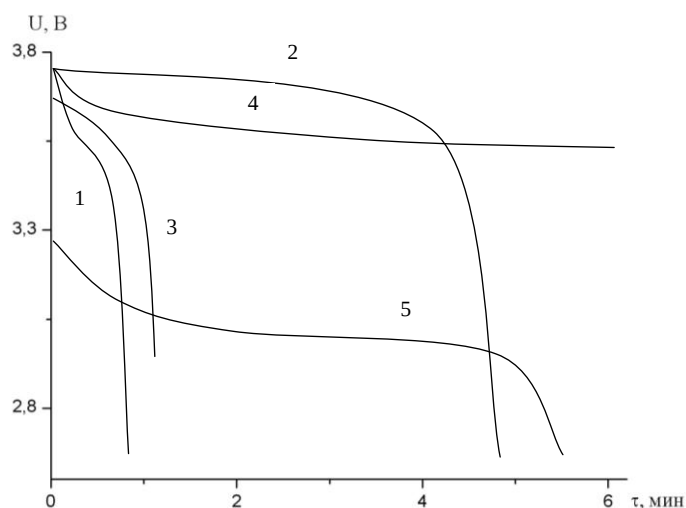
- Введение добавки, которая участвовала бы в реакциях, сопровождающих восстановление тионилхлорида, тормозя при этом образование хлорида лития. Были выбраны для испытания ICl_3 , ICl , SCl_2 , Br_2 , I_2 .

- Введение добавки, меняющей механизм катодного процесса таким образом, что на катоде образуется не только хлорид лития. При этом перенос заряда в растворе должен осуществляться иным, чем Li^+ -ионом. С этой целью опробована добавка тетраэтиламмония бромистого.

- Введение добавки, увеличивающей проводимость электролита и уменьшающей вязкость, вследствие чего увеличивается время разряда из-за более равномерного распределения осадка по глубине катода.

Для оценки пассивации графитового электрода при электровосстановлении тионилхлорида были сняты хронопотенциограммы на стеклографитовом электроде относительно литиевого электрода сравнения (рис. 1).

На основании этих измерений определено влияние концентрации добавки на время, по истечению которого наступает пассивация катода. Минимальная пассивация по этим данным наблюдается в области концентрации добавки 6-7% мол. Сама же пассивация полностью определяется катодом, поскольку литиевый электрод не дает существенного вклада в поляризацию пары Li -графит вследствие значительной скорости его анодного растворения.

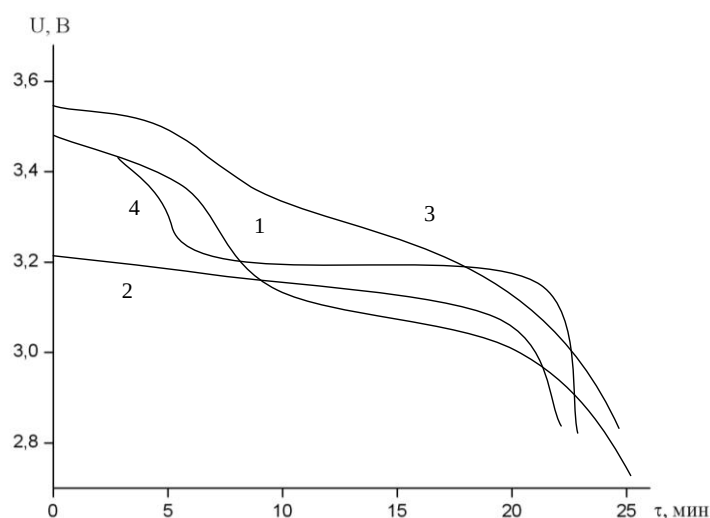


1 – 6% мол. Br_2 , 10 % мол. LiAlCl_4 , $i = 3 \text{ мА/см}^2$, 2 – 6% мол. Br_2 , 10 % мол. LiAlCl_4 , $i = 1 \text{ мА/см}^2$, 3 – 9% мол. Br_2 , 10 % мол. LiAlCl_4 , $i = 3 \text{ мА/см}^2$, 4 – 9% мол. SbCl_5 , 10 % мол. LiAlCl_4 , $i = 3 \text{ мА/см}^2$, 5 – 5% мол. SCl_2 , 10 % мол. LiAlCl_4 , $i = 3 \text{ мА/см}^2$

Рисунок 1 – Хронопотенциограммы на стеклографитовом электроде в растворах различного состава

Были отобраны для испытаний в макетах химических источников тока электролиты, содержащие Br_2 , I_2 , SCl_2 и SbCl_5 , а также электролиты с межгалогидными соединениями ICl_3 , ICl . Разрядные кривые при плотности тока 15 мА/см^2 представлены на рис. 2 и 3. Как видно из сопоставления гальваностатических кривых на стеклоуглероде с кривыми разряда, отсутствует четкая корреляция между ними, хотя спад напряжения при разряде определяется пассивацией пористого катода, как и стеклоуглеродного.

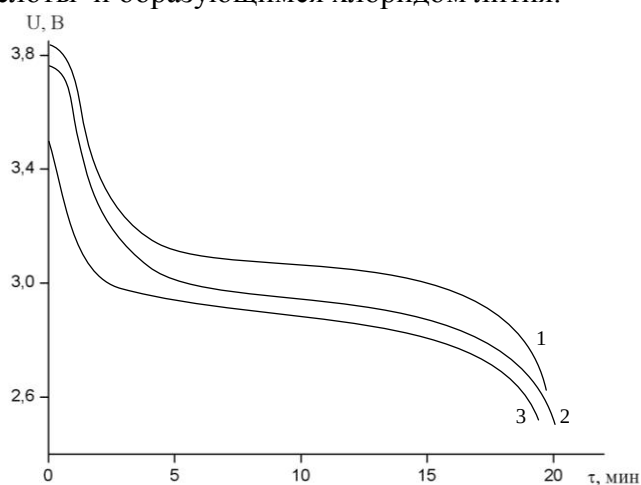
Наиболее вероятным объяснением этому может быть различие в размерах зоны реакции, поскольку в ячейке для хронопотенциометрии толщина слоя свободного электролита была 0,3 см, что на несколько порядков превышает размеры пор и улучшает массоперенос.



1 - 7% мол. Br_2 , 10 % мол. LiAlCl_4 , 2 - 2% мол. I_2 , 10 % мол. LiAlCl_4 , 3 - 8% мол. ICl_3 , 10 % мол. LiAlCl_4 , 4 - 7% мол. ICl , 10 % мол. LiAlCl_4

Рисунок 2 – Разрядные кривые макетов

Наибольшей Э.Д.С. и начальным разрядным напряжением обладают системы, содержащие сильные кислоты, такие как трихлорид алюминия и пентахлорид сурьмы (рис. 3), что обусловлено наличием в этих системах значительной концентрации SOCl^+ катионов. Такие системы, однако, обладают одним существенным недостатком, заключающимся в значительном падении разрядного напряжения во времени, связанным с нейтрализацией избытка апротонной кислоты и образующимся хлоридом лития.



1 - 6% мол. SbCl_5 , 10 % мол. LiAlCl_4 , 2 - 7% мол. AlCl_3 , 10 % мол. LiAlCl_4 , 3 - 7% мол. SCl_2 , 10 % мол. LiAlCl_4

Рисунок 3 – Разрядные кривые макетов

Системы, содержащие бром, имеют немонотонную разрядную кривую. Наличие ступени на разрядных кривых в системах с бромом, скорее всего, связано со значительной разностью в кислотных свойствах тионилхлорида и добавки.

Электролиты, содержащие межгалогидные соединения, также имеют ступенчатую кривую разряда, приближаясь по своим характеристикам к электролитам с бромом (рис.2).

Исследование физико-химических характеристик растворов показало, что растворы электролита, содержащие бром, отличаются повышенной плотностью ($1,9 \text{ г/см}^3$) и вязкостью ($2,43 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) при сохранении удельной электропроводности, близкой к таковой для стандартного раствора ($1,53 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Введение алкиламмониевой соли в электролит привело только к ухудшению разрядных характеристик.

Литература

1. Сивожелезов Н.Б., Данилов В.Г., Кучаев В.И. Тез.докл. 7 Всес.конф. по электрохимии 10-14 окт., 1988. Т.1 Пленар.докл.- Черновцы, 1988, с84-85
2. Reserv type lithium-thionyl chloride cells (extended abstract)/ Eichinger G/, Semrau G. // J.Power Sourcts/- 1989/-26, N 3-4. p.435-437
3. Klindinst K.A., Domeniconi M.J. High rate dischrage characteristics of Li/ SOCl₂ cell. "J. Electrochem.Soc.", 1980, - 127- N 3. p.539-544
4. Hanumanthiya V., Venkatasetty, (Honeuwe 11 Inc.), Official gazette 1008, N3,- 1981.07.21
5. Mathematical modeling of the lithium, thionyl chloride static cell.11. Acid electrolyte. Tsaur Keh-Chang, Pollard Richard. "J. Electrochem.Soc.", 1984, 131, N5, 984-990.
6. Studies on carbon electrodes in Li/SOCl₂ cell: Effect of pore size distribution on cell effiencie and in situ monitoring by microsensor array/ Sun H.W.,Chen S.- C// "J. Electrochem.Soc.", - 1989.-136. N3. p.109
7. Desing cjsiderations for high rate lithium-thionyl chloride cells. 3 Int. Meet.Batteries, Kuoto, Halpert G. 27-30 May, 1986 Extended Abstr.S1- 1986. p.9-12
8. Performance characteristics of high rate Li/SOCl₂ D cell. Krehi P.W., Danner D.A. "21st Intersoc. Energy Convers.Eng Conf.: Abv. Technol.Breakout Energy Contvers.,San Diego, Calif.,Aul. 25-29, 1986. Vol. 1. Washington, D.C.,1986,p.1581-1586
9. Electrochemical cell. McDonald Robert C., Wang Wie-Tao, Cukor Peter, Rubner Michaiel F., GTE Communication Products Corp. Пат.США, Заявл.18.07.83 № 4514729, опубли.10.09.85. МКИ Н 4/36, НКИ 429/105
10. Lithium-thionyl chloride battery design concerts for maximized power application. Kane P., Marincin N. "21st Intersoc energe Convers. Conf.; Aud. 25-29, Vol.3". Washington, D.C.,1986,p.1578-1580
11. Studies of advanced catalysts for Li/SOCl₂ cell/ Abraham K.M., Alanegir M.,Kilroy W.P.// J.Power Sources.- 1989.- 26. N 3-4. p 597-602
12. The kinetics of the reduction of thionyl chloride/ Schlaikjer C.R.// J.Power Sources. - 1989. - 26. N1-2. p.161-177
13. Venkatasetty H.V.,Saathoff D.C.- J.Electrochem.Soc. 1981- 128, N4, p.773-777
14. Ибраева Э.М., Ивашкевич А.Н., Грудянов И.И., Костфнюк В.П. «Химия и применение невод.р-ров». Тез.докл. 1 Всес. конф., Иваново, 11-13 нояб., 1986. Иваново,1986,190
15. Desing considerations for high rate lithium-thionyl chloride cell. Halpert Gerald. 3 Int. Lithium Batteries, Kuoto., 27-30 May, 1986 Extended Abstr.S.1- 1985. p.9-12
16. Some chemistry in the Li/SOCl₂+BrCl cell./ Abraham K.M., Alanegir M., Perotti S.J.// J.Electrochem.Soc.- 1988.- 135,N 11, p.2686-2691
17. Electrolyt fur ktivierbare Li- Zellen: Заявка 3733812 ФРГ «МКИ» Н 01 м 6/32/ Gunter Eichinger, Gunter Semrau; Sonneshein Lithium GmbH. - N 37338129; Заявл.07.10.87. Опубли.15.06.89

Поступила 03 февраля 2010 г.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРЯМОЙ, ОБРАТНОЙ И ОБМЕННОЙ РЕАКЦИЙ ФАВОРСКОГО

Литвиненко Г.С., Исакова Т.К.

г. Алматы, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

e-mail: tynyshtyk53@mail.ru

Предложены принципиальные энергетические схемы процессов, протекающих при прямой и обменной реакциях Фаворского.

Ранее было отмечено, что реакция Фаворского – взаимодействие карбонильных соединений с ацетиленом и его монозамещенными в присутствии КОН - экзотермична и поэтому идет, по крайней мере с незатрудненными кетонами, при низкой температуре до конца. Так, при взаимодействии ацетилена с метилэтилкетонам [1], циклогексаном [2], 2-метилциклогексаном [3], ацетофеноном [4], *p*-метоксибензофеноном [5] в присутствии КОН при 0–20°C выходы ацетиленовых спиртов достигают 96–98% от теоретического.

При повышении температуры, согласно принципу Ле-Шателье, глубина реакции уменьшается, что было показано, например, при исследовании взаимодействия ацетона с ацетиленом [6]: максимальная конверсия ацетона падает с 95% при 25°C до 23% при 85°C.

Проведенные нами исследования позволяют представить энергетические схемы, проходящих процессов. Поскольку внутренняя энергия образующихся соединений ниже, чем

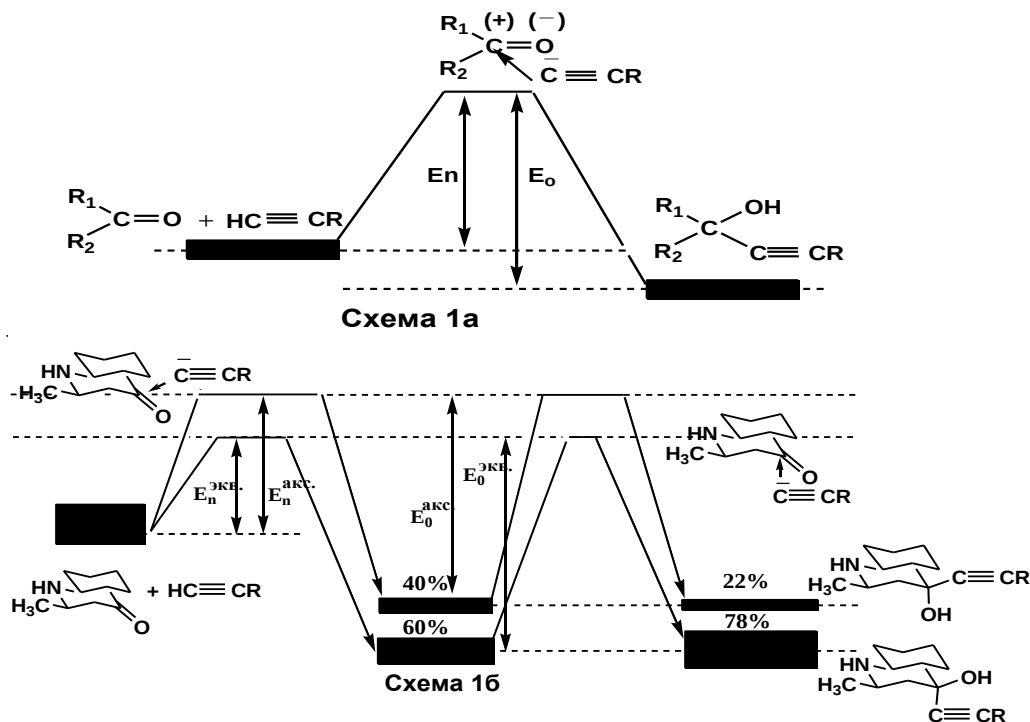
у исходных компонентов, энергия активации обратной реакции Фаворского выше, чем энергия активации прямой реакции, поэтому для осуществления реакции со значительной скоростью необходима более высокая температура – обычно 80–90°C и выше. Но даже при этих температурах равновесие сдвинуто вправо и чтобы осуществить протекание реакции влево до конца необходимо применять отгонку карбонильной и ацетиленовой компонент, кипящих ниже продукта их конденсации - ацетиленового спирта.

При низких температурах (ниже 20 °С) идет практически только прямая реакция Фаворского, при температурах выше 20°С (обычно 40–80°) имеет место обратимая реакция Фаворского (при 20°С равновесие устанавливается очень медленно, в течение многих часов, дней и даже недель). При очень высоких температурах (90–200°) при отгонке карбонильной и ацетиленовой компонент идет обратная реакция Фаворского.

Энергетическая схема 1а отвечает простейшему случаю, когда процесс не осложнен образованием изомеров ацетиленовых спиртов. Схемы 1б и 1в соответствуют более сложным случаям, когда ацетиленовые спирты образуются в виде пространственных изомеров, при этом схема 1б соответствует случаю кетонов с незатрудненной карбонильной группой α -аксиально и α -экваториально, β -экваториально и γ -аксиально, и γ -экваториально, замещенные шестичленные карбо- и гетероциклические кетоны), а схема 1в - случаю кетонов с затрудненной карбонильной группой (β -аксиально замещенные циклические кетоны).

Кетоны с незатрудненной карбонильной группой дают главным образом (60–80%) экваториальные ацетиленовые спирты. Так ведут себя исследованные нами 4-метилциклогексанон, 2е-метил-4-кето-транс-декагидрохинолин, 1,2е,5е-триметил-4-пиперидон. Кетон с затрудненной карбонильной группой – 2а-метил-4-кето-транс-декагидрохинолин - дает почти исключительно (более 90%) ацетиленовый спирт с аксиальной гидроксильной группой.

Образование изомеров ацетиленовых спиртов означает, что в переходном состоянии ацетиленовый анион может ориентироваться с разных сторон карбонильной группы, образуя два различных активных комплекса. Комплекс с аксиальной ориентацией аниона переходит в экваториальный ацетиленовый спирт, комплекс с экваториальной ориентацией аниона - в аксиальный ацетиленовый спирт.



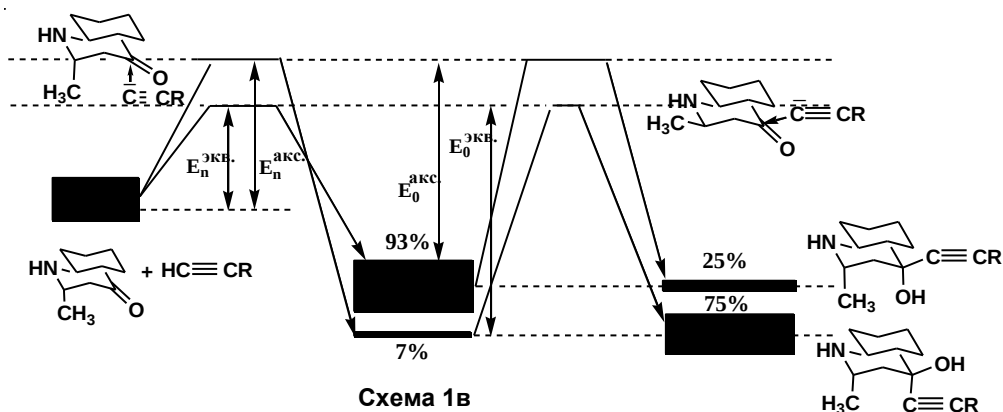


Рисунок. Энергетические схемы прямой и обменной реакций Фаворского

Схема 1а. – Без образования изомерных ацетиленовых спиртов;

Схема 1б. – Образование изомерных ацетиленовых спиртов из кетонов с пространственно незатрудненной карбонильной группой;

Схема 1в. – образование изомерных ацетиленовых спиртов из кетонов с пространственно затрудненной группой;

$E_n^{\text{экв.}}$, $E_n^{\text{акс.}}$, $E_0^{\text{экв.}}$, $E_0^{\text{акс.}}$ – энергии активации соответственного синтеза и обмена (изомеризации) экваториального и аксиального ацетиленовых спиртов.

Стереохимический результат реакции зависит от того, энергия образования какого комплекса ниже. В случае незатрудненных кетонов меньшую энергию активации имеет комплекс с аксиально ориентированным ацетиленовым анионом, и поэтому, больше скорость образования, а, следовательно, и выход экваториального ацетиленового спирта - схема 1б. В случае затрудненных кетонов, меньшую энергию активации имеет комплекс с экваториальной ориентацией ацетиленового аниона, поэтому быстрее, а, следовательно, с большим выходом образуется аксиальный ацетиленовый спирт - схема 1в. На схемах в качестве типичных примеров незатрудненных и затрудненных кетонов изображены исследованные нами 2е-метил-4-кето-транс-декагидрохинолин (незатрудненный кетон, схема 1б) и 2а-метил-4-кето-транс-декагидрохинолин (затрудненный кетон, схема 1в). Выходы ацетиленовых спиртов приведены на стрелках, отвечающих образованию ацетиленовых спиртов при синтезе (для наглядности энергетические уровни изомеров ацетиленовых спиртов показаны в виде зачерненных прямоугольников, ширина которых отвечает выходам изомеров).

При прямой реакции Фаворского стереохимический результат синтеза определяется энергией активации того или иного переходного комплекса, которая, в свою очередь, определяет скорость протекания реакции по тому или другому стереохимическому направлению, т.е. действует только кинетический фактор. Эта зависимость, как показано нами, в чистом виде имеет место только при низкой температуре, когда обменная реакция (изомеризация) практически не идет. С повышением температуры выше 20°C начинается также и обменная реакция, которая, с одной стороны, приводит к некоторому смещению равновесия влево, как это описано выше на схеме 3а, а, с другой стороны, к уравниванию стереоизомерных ацетиленовых спиртов в соответствии с разностью их свободных энергий. Последнее равновесие позволяет полагать, что энергия активации изомера с большей внутренней энергией меньше, и поэтому он быстрее превращается в свой эпимер, чем изомер с меньшей внутренней энергией. Эти процессы отражены на вторых половинах схем 1б и 1в.

Из схемы 1б видно, что в случае кетонов с незатрудненной карбонильной группой в стадии прямой реакции, в условиях действия только кинетических факторов, преобладает изомер с экваториальной гидроксильной группой с меньшей свободной энергией. В условиях обменной реакции Фаворского (вторая половина схемы 1б) устанавливается термодинамическое равновесие между изомерами и оно имеет качественно тот же порядок

(78% экв.ОН : 22% акс.ОН), что и при кинетическом контроле реакции (60% экв.ОН : 40% акс. ОН).

В случае кетонов с затрудненной карбонильной группой (схема 1в) положение принципиально иное. При прямой реакции (первая половина схемы) образуется в преобладающем количестве изомер с аксиальной гидроксильной группой (93%) с большей внутренней энергией, т.к. энергия активации его переходного комплекса ниже, чем энергия активации переходного комплекса с экваториальной ориентацией гидроксильной группы. Но в условиях обменной реакции Фаворского соотношение изомеров меняется на обратное: так как аксиальный ацетиленовый спирт имеет меньшую энергию активации, он быстрее превращается в экваториальный спирт, чем экваториальный в аксиальный. В результате соотношение экваториального и аксиального ацетиленовых спиртов становится обратным 75% экв.ОН : 25% акс.ОН (при кинетическом контроле 7% экв.ОН : 93% акс.ОН).

Оказалось, что используя кинетический и термодинамический контроль, можно направить реакцию по тому или иному стереохимическому направлению.

В проведенном нами исследовании показано, что при низкой температуре (ниже 20°C) идет только практически прямая реакция Фаворского и стереохимическую направленность синтеза ацетиленовых спиртов определяют только кинетические факторы, при 40–80° идет быстрая обменная реакция (изомеризация) и уже через 0,5–2 часа устанавливается равновесие, соответствующее термодинамическому контролю реакции. При промежуточной температуре (~20°C) идет быстрая прямая реакция (порядка нескольких часов) и очень медленная изомеризация (от многих часов до недель), поэтому в этой области температур стерический результат реакции может отражать совместное действие, как кинетических, так и термодинамических факторов.

Кроме того, следует отметить, что скорости прямой и обратной реакций Фаворского зависят от активности карбонильной и ацетиленовой компонент и также от природы растворителя. Так, при взаимодействии 2е-метил-4-кето-транс-декагидрохинолина (незатрудненный кетон) с фенилацетиленом при 20°C в бензоле, диоксане и тетрагидрофуране идет быстрый синтез ацетиленовых спиртов при глубине реакции 90% и практически отсутствует обмен. При взаимодействии 2а-метил-4-кето-транс-декагидрохинолина (затрудненный кетон) с фенилацетиленом при 20°C в бензоле идет медленный синтез ацетиленовых спиртов (за 8 часов в реакцию вступает 60% кетона) и медленная изомеризация, та же реакция в диоксане - более быстрый синтез (за 5 ч вступает в реакцию 70% кетона) и медленная, но более быстрая, чем в бензоле, изомеризация. Та же реакция при 50°C в диоксане - очень быстрый синтез ацетиленовых спиртов (около 20 мин), но меньшая глубина реакции (реагирует около 30% кетона), и очень быстрый обмен (равновесие между изомерами достигается через 30 мин).

Таким образом, хотя невозможно указать точных температурных границ действия кинетических и термодинамических факторов, но можно определенно утверждать, что на холоде контроль кинетический, при температуре выше комнатной (40–80°) - термодинамический. В любом случае, вопрос о том, какие факторы определяют стереохимический результат реакции, соотношение изомеров может быть однозначно решен путем аналитического контроля хода реакции.

Литература

1. Пат. Англии №813490. Production of tertiary acetylenic alcohols.
2. Lacey R.N., Jowitt H. // РЖХим. 1960. №8. С.31767.
3. Назаров И.Н., Котляревский И.Л., Рябченко В.Ф. // Ж. общ. химии 1953. Т.23. Вып. II. С.1900-1904.
4. Назаров И.Н., Котляревский И.Л., Рябченко В.Ф. // Изв.АН СССР. Отд.хим.наук. 1956. №8. С.960-966.
5. Назаров И.Н., Рябченко В.Ф. // Изв.АН СССР. Отд.хим.наук. 1956. №11.-С.
6. Chodkiewicz W., Cadiot P., Willemart A. // C.r.Acad.Sci. 1955. V.241. P.212-214.
7. Юфит С.С., Есикова И.А., Кузьмичев А.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т.25. Вып.2. С.272-278.

Поступила 19 января 2010 г.

НОВЫЙ СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РАБОТЫ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СКВАЖИН КОМПЛЕКСОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Мамытбеков Г.К., Раимханов А.Е., Смайлов Е.К., Кожакметов С.К.

Институт высоких технологий, г. Алматы

mamytbekov@mail.ru

Предлагается новый способ механо-химической обработки закольматированных геотехнологических скважин на основе применения гидродинамического кавитационного устройства в комплексе с химическими реагентами при подземном выщелачивании урана.

Эффективность эксплуатации месторождений способом подземного выщелачивания, (ПВ) напрямую зависит от состояния призабойной зоны откачных скважин, определяющей их производительность и продуктивность.

Одной из причин выхода геотехнологических скважин из строя является зарастание фильтров и прифильтровой зоны продуктами химической и механической кольматации, в результате чего производительность скважин снижается ниже допустимых пределов, требуемых технологией добычи. Масштаб этого влияния варьируется в различной степени по месторождениям.

Известно [1], что промышленный гидрогеологический процесс ПВ протекает в результате введения в рудную залежь растворителей, окислителей и прочих специфических химических реагентов. Однако, несмотря на то, что геохимические условия не являются решающим фактором, в то же время они играют определенную роль при обработке залежей, что следует учитывать при проектировании гидрогеохимического режима работы.

При ПВ приходится сталкиваться с различными начальными гидрохимическими условиями. Химический состав подземных вод разных месторождений и водоносных горизонтов широко варьирует, причем характер действия его на урановые соединения в естественных условиях не всегда благоприятно для технологического процесса. Это прежде всего касается общей минерализации.

В минералогическом составе песков заметную роль играют 25-30 минералов. Некоторые из этих минералов содержатся в песках более 10 % и тогда называются «основными минералогическими компонентами» песка, другие играют роль примесей или являются редкими минералами.

Существует множество разнообразных методов проведения ремонтно-восстановительных работ закольматированных скважин: физические (дренирование, пневмоимпульс, гидроудар и т.д.), химические (обработка специальными химическими реагентами, растворяющими твердые отложения (сульфаты, гидроксиды, сульфиды) и их комбинации [2-5]. Однако, отмеченные способы уменьшения количества взвешенных частиц за счет физических и химических методов обработки механизированных скважин недостаточно эффективны. Поэтому, перспективным направлением решения проблемы является дальнейшее совершенствование методов, направленных на минимизацию и устранение количества взвешенных частиц в ПЗП с учетом экономической рентабельности.

В данной статье рассматривается новый способ раскольматации геотехнологических скважин, основанный на применении гидродинамического кавитационного эффекта в сочетании с химическими реагентами.

Кавитацией (от лат. *cavitas* — пустота), называется образование в капельной жидкости полостей в зонах разрежения (так называемых кавитационных пузырьков, или каверн) [6-8]. Кавитационные пузырьки образуются в тех местах, где давление в жидкости становится ниже некоторого критического значения $p_{кр}$. Если понижение давления происходит вследствие больших местных скоростей в потоке движущейся капельной жидкости, то кавитацию называют гидродинамической, а если вследствие прохождения акустических волн — акустической.

В действительности давление, при котором начинается кавитация, существенно зависит от физического состояния жидкости. Если жидкость содержит большое количество растворенного воздуха, то уменьшение давления приводит к выделению воздуха из жидкости и образованию газовых полостей (каверн), в которых давление выше, чем давление насыщенных паров жидкости. При наличии в жидкости микроскопических, не видимых глазом пузырьков кавитация может возникать при давлениях, превышающих давление насыщенного пара. Каждый кавитационный пузырек, формируясь из ядра, растет до конечных размеров, после чего схлопывается. Весь процесс происходит в течение нескольких миллисекунд. Пузырьки могут появляться друг за другом настолько быстро, что кажутся одной каверной [6].

При схлопывании кавитационного пузырька выделяется кинетическая энергия, которая превращается в энергию активации различных реакций:

$$W_{кин} 2\pi\rho U^2 R^4 \int_R^\infty \frac{dr}{r^2} = 2\pi\rho U^2 R^3 \quad (1)$$

где U - скорость сферической стенки; R – мгновенный радиус захлопывающейся сферы. Скорость определяется по следующей формуле:

$$U = \sqrt{\left(\frac{2}{3}\right)\left(\frac{P}{\rho}\right)\left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1\right)} \quad (2)$$

где R_0 - первоначальный радиус сферы.

Расчетных значений энергии, выделяющейся при схлопывании кавитационной полости, вполне достаточно, чтобы разорвать химические связи веществ.

Кавитационная обработка жидкости способствует ее активации, изменяет ее физико-химические свойства, интенсифицирует химико-технологические процессы. Для усиления кавитационного воздействия на жидкость, необходимо комплексное многофакторное воздействие на обрабатываемую жидкость. Для этих целей, используются гидродинамические, электродинамические, пьезоэлектрические, магнитострикционные генераторы кавитации [9, 10].

В момент схлопывания наблюдаются следующие эффекты [11]:

1. шум;
2. локальные броски давления до нескольких сот мПа;
3. местное развитие температуры до 4000 К.
4. свечение жидкости (сонолюминисценция).
5. изменение физико-химических свойств в виде изменения рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) среды.

Воздействие кавитации на воду и водные растворы сводится к единственному процессу – расщеплению молекул воды в кавитационных пузырьках.

Многочисленные исследования процесса кавитации позволяют сделать единственный вывод: *природа первичной активации молекул внутри пузырька является электрической.*

Выделяющейся в процессе схлопывания пузырька энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул H_2O , газов и веществ с высокой упругостью пара внутри кавитационной полости.

Любой из присутствующих газов является активным компонентом, участвуя в передаче энергии возбуждения, перезарядке и других процессах. Действие ультразвука на вещества, проникающие в полость, является непосредственным, прямым.

При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы $H^\bullet$, $OH^\bullet$, ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекул H_2O и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичной рекомбинации, а также, метастабильные молекулы H_2O^* .

Эти активные частицы после, переходя в раствор, сольватируются и реагируют с растворенными веществами. Здесь осуществляется, так называемое, косвенное действие акустических колебаний.

При отсутствии в растворе веществ с высокой упругостью насыщенного пара, способных проникать в кавитационный пузырек, внутри него независимо от природы растворенных веществ находятся лишь два компонента: пары воды и растворенный газ.

Нестационарность поля давления [10], обусловленная пограничным слоем, влияние ядер и геометрии тела приводят к тому, что $\sigma_{кр}$ не является постоянной величиной. Значение $\sigma_{кр}$ существенно меняется от объекта к объекту и зависит от газосодержания, масштабных эффектов и т. д. Тем не менее, в первом приближении, использование этого параметра для характеристики потока жидкости весьма целесообразно.

Энергия, затрачиваемая на образование кавитационного пузырька, заполненного паром, определяется как:

$$E_o = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 (P_0 + P_n) \quad (3)$$

В первом приближении принимается $P_0 = P_i$.

Энергия сжатия кавитационного пузырька, определяется по формуле

$$E_c = \frac{4}{3} \pi P (r_{\max}^3 - r_{\min}^3) \approx \frac{4}{3} \pi P \cdot r_{\max}^3 \quad (4)$$

При образовании в воде пузырька радиусом 1 мм при температуре $t = 10^\circ \text{C}$, давлении насыщенного пара $P_n = 1,25 \cdot 10^3 \text{ Па}$, поверхностном натяжении $\sigma = 7,28 \cdot 10^{-4} \text{ Н / м}$, энергия образования пузырька равна $E_o = 1,995 \cdot 10^{-5} \text{ Дж}$. Энергия сжатия пузырька жидкостью, находящейся при атмосферном давлении $P = 10^5 \text{ Па}$, равна $E_c = 4,189 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}$. Таким образом, энергия сжатия пузырька более чем в 20 раз превышает энергию его образования.

Энергия сжатия кавитационного пузырька увеличивается линейно в зависимости от давления в окружающей жидкости. При увеличении температуры воды и, соответственно, давления насыщенных паров, отношение энергии сжатия и энергии образования кавитационных пузырьков уменьшается. При увеличении давления в жидкости, величина отношения энергии сжатия к энергии образования кавитационного пузырька увеличивается.

Время, на протяжении которого частица жидкости находится в области низкого давления, зависит от скорости течения жидкости и размеров тела. Поэтому, при малых скоростях потока, когда такая частица пребывает в зоне пониженного давления дольше, чем в случае больших скоростей, вероятность возникновения кавитации выше (пузырьки имеют больше времени для роста).

Высокая величина статической диэлектрической проницаемости неактивированной воды связана с высокими значениями дипольных моментов кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$. Уменьшение ϵ воды в тонком слое влечет понижение ориентационной восприимчивости кластеров в частичное «замораживание» в приповерхностных областях результирующих дипольных моментов кластеров некомпенсированных кулоновскими силами [12].

Сравнительная оценка количества тепла, эквивалентного работе механоактивации, и тепла, потребного для нагревания воды в указанных температурных интервалах, позволяет сделать вывод о наличии дополнительного тепловыделения в процессе механоактивации.

Приведенные особенности возникновения кавитационных гидродинамических явлений, а именно, создание непрерывной гидроударной волны с выделением значительного количества кинетической энергии. И тепловая энергия, как результат схлопывания кавитационных пузырьков может служить теоретической предпосылкой целевого использования кавитационных воздействий при проведении ремонтно-восстановительных работ малодебитных откачных скважин по всей ее длине, включая фильтровую и прифильтровую зоны, а также отстойник с перспективой выхода с использованием специальных химических реагентов в забойную зону продуктивного пласта.

В настоящее время в отечественной и мировой практике наиболее распространены методы раскольматации (ремонтно-восстановительные работы (РВР)) геотехнологических скважин, использующие колебательные эффекты высоконапорных струй жидкости.

Существует значительное количество методов гидродинамического генерирования колебаний. Однако, при всей перспективности и обнадеживающих результатах виброволновых обработок скважин, их внедрение происходит редко, в большей степени из-за недостаточно высокой успешности и эффективности предлагаемых технических средств и технологических решений. Главной причиной этого следует считать необоснованность применяемых расходно-напорных и амплитудно-частотных характеристик воздействия и, соответственно, параметров устройств, генерирующих колебания, а также технологических режимов (к примеру, большинство компаний проводят обработки скважин всего одним типоразмером генераторов колебаний вне зависимости от глубины скважин (12-700 м) и, соответственно, величин противодействия, и потерь давления в высоконапорных рукавах). Для реализации рациональных технологий обработок требуется всестороннее аналитическое и экспериментальное изучение процессов, происходящих при волновом воздействии.

Не так давно на месторождениях урана в южных регионах Казахстана прошли апробацию ряд способов РВР геотехнологических скважин методами виброимпульсного воздействия, заключающихся в прокачке через фильтр жидкости в направлении, обратном направлению фильтрации продуктивной жидкости, в импульсном режиме с амплитудой больше максимальной депрессии. Согласно изобретению гидроимпульсы создаются на забое скважины при прохождении жидкости через шланг высокого давления, соединенный гидроимпульсным излучателем, затем через этот же шланг подают сжатый воздух [13].

Для упрощения конструкции установки, повышения эффективности РВР и снижения трудоемкости процесса раскольматации, предложена установка для комплексной обработки призабойной зоны геотехнологических скважин [14], основанная на использовании гидроударника или аналоговых устройств. Установки для комплексной обработки призабойной зоны технологических скважин содержат транспортную базу с платформой, на которой размещены компрессор сжатого воздуха, насос для промывочного раствора, соединенные с трехпозиционным краном, лебедка, опора с направляющим роликом и гидроударник. В качестве гидроударника используют гидроимпульсный излучатель, который соединен шлангом высокого давления, проходящий через ролик опоры, шлангоукладчик и намотанный на барабан лебедки, с трехпозиционным краном, соединенным с вертлюг-сальником, при этом вертлюг-сальник установлен на полом вала барабана лебедки, который соединен со шлангом высокого давления через промежуточный шланг.

Предлагался способ [15] декольматации фильтров и прифильтровой зоны скважин при их эксплуатации, включающем обработку фильтра и прифильтровой зоны скважины соляной кислотой с последующей прокачкой скважин сжатым воздухом. Для осуществления обработки через устье в скважины засыпают техническую поваренную соль, затем заливают серную кислоту, при этом объемы соли и раствора серной кислоты подбирают из стехиометрии химической реакции образования соляной кислоты. После чего, продавливают образовавшийся столб жидкости, путем подачи маточных растворов и выдерживают скважину в этом режиме 24-36 часов. Техническим результатом является увеличение дебита и производительности скважин в 2-2,5 раза.

В результате проведения специалистами нашего предприятия экспериментальными и опытно-промышленными исследованиями особенностей генерирования гидродинамической кавитации для интенсификации процессов гидродинамической очистки геотехнологических скважин от различных отложений было установлено, что на степень развития кавитации в высоконапорных струйных потоках, ее эрозионную способность и колебательные эффекты, сопровождающие течение в условиях развитой кавитации, значительное влияние оказывает конфигурация проточной части генераторов кавитации.

Для повышения эффективности обработок, направленных на реанимацию бездействующих и интенсификацию производительности действующих геотехнологических скважин были проведены аналитические, экспериментальные и натурные скважинные исследования. В результате разработана технология обработки скважин, основанная на использовании эффектов гидродинамической кавитации, а также устройство, реализующее указанную технологию. Депрессия на пласт создается прикрепленным к буровому снаряду кавитатором с изменяемой в процессе обработки производительностью в зависимости от режима работы бурового насоса НБ-32.

Гидродинамическая кавитация способствует интенсифицированию фильтрации жидкости в пласт и инициирует вынос из призабойной зоны колюматизирующего материала, в результате чего очищаются естественные поровые каналы в забое пласта, увеличивается гидропроводность и пьезопроводность, что в сумме способствует увеличению дебита продуктивных растворов. Принципиальная схема работы установки представлена на рис. 1.

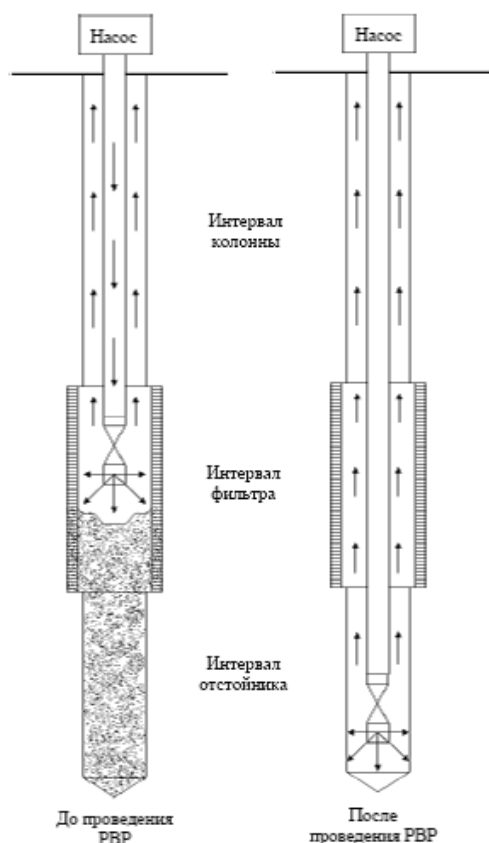


Рисунок 1 - Принципиальная схема расколюматации откачных скважин с применением кавитационного устройства

Кавитатор предусматривает специальные съемные защитные экраны, которые служат в качестве распределительного механизма гидродинамического потока (рисунок 8). В частности, если задача расколюматации скважин сводится только к очистке фильтровой зоны откачных или закачных скважин, то экран направляет гидродинамический поток строго в тангенциальном направлении в сторону фильтров. Для обработки фильтровой зоны скважины, а также отстойника, предусмотрена возможность распространения фронта гидродинамического кавитационного потока, как тангенциально, так аксиально, причем последний идет с некоторым опережением и может распространяться от 2 до 5 м, в зависимости от давления подаваемого от бурового насоса и диаметра щели в экране. Такое опережение способствует решить задачу по разрыхлению твердых осадков и вовлечь их в конвективный поток внутри ограниченного объема в забое

скважины, следствием чего является их дополнительное дробление на более мелкие части.

Кавитационное устройство спускается в забой скважины с выдерживанием определенного интервала по высоте его ствола в зависимости от степени заколюматированности и природы колюматантов. В начале работы производится спуск кавитатора на глубину 20-30 % от общей глубины геотехнологической скважины. Скважина промывается технической водой, работа продолжается до тех пор, пока выносимая на устье скважины промывочная жидкость не будет содержать твердых мехвзвесей.

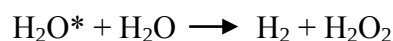
После предварительной промывки, периодически повторяя эту же операцию, кавитационное устройство заглубляется до забоя и, далее перемещается в отстойник скважины. Критерием «чистоты» скважины считается отсутствие твердых выносов на устье, стабильность рН и температуры откачиваемой промывочной жидкости. Водородный показатель, соответствующий таковому пластовой среды (продуктивного раствора), может свидетельствовать о расколюматации

фильтров скважины от твердых осадков, появлением каналов для всасывания откачным насосом продуктивного раствора и пьезопроводность.

Обработка интервалов скважин производится в динамических условиях при непрерывной подаче гидродинамической струи со скоростью 0,3 – 0,7 м/с. Через определенный промежуток времени по мере осветления выносимого на устье скважины промывочного раствора, проводится отбор проб жидкости с фиксацией pH среды и наличия в нем содержания твердых взвесей.

Указанные эффекты имеют место и в случае неподвижного положения генератора колебаний (кавитатора) во время обработок, когда он устанавливается на 1-2 м выше продуктивного интервала, следовательно, вынос кольматанта нельзя объяснить только гидродинамической очисткой поверхности обсадной колонны и фильтра. Следует принять во внимание развитие шумовых (акустических) эффектов в ультразвуковой области волновых колебаний во время возникновения и разрушения каверн, выносимых из гидродинамической кавитационной установки, что интенсифицирует процесс разрушения твердых осадков, то есть речь идет о заметной роли звуковых волновых колебаний для очистки призабойной зоны пласта.

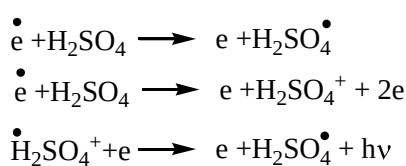
По литературным данным [16,17], распад молекулы воды в возбужденном состоянии на радикалы $\text{H}^\bullet$ (кислая форма) и радикалы $\text{OH}^\bullet$ (основная форма) становится наиболее вероятным, когда молекула воды находится в паровой фазе. В кавитационной полости происходит возбуждение молекул воды до различных энергетических уровней с образованием начальных продуктов сонолиза непосредственно внутри паровой полости:



Внутри этой полости H_2O диссоциируется на H^+ и OH^- . Водород в присутствии O_2 , дает радикал $\text{HO}_2^\bullet$, который ускоряет реакции окисления.

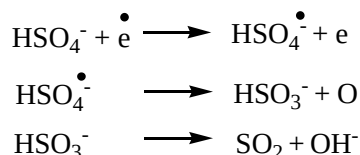
Кроме этого, процесс схлопывания кавитационных пузырьков может сопровождаться свечением (сонолизом), которое может служить дополнительным источником интенсификации процесса декольматации скважин, так как при этом возможны образование, как радикалов, так и ионизированных молекул, либо продуктов их расщепления.

Авторами [18] на примере растворов серной кислоты различной концентрации показано, что при электрическом пробое кавитационного пузырька происходят процессы возбуждения и ионизации:

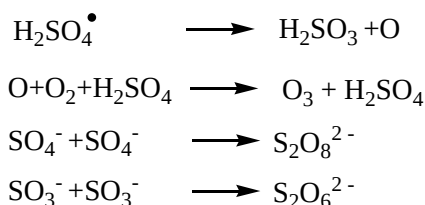


где $\dot{e}$ - электроны, ускоренные при электрическом разряде.

В разбавленных растворах серной кислоты сонолизу могут подвергаться и фрагменты (ионы) молекул кислоты, проникающие в кавитационные полости:



Возможно также, возбуждение эмиттеров происходит вследствие передачи энергии от электронно-возбужденных молекул воды или серной кислоты. Кроме этого, образуются продукты расщепления серной кислоты в виде мононадсерной и надсерной кислот, пероксид водорода и озон, которые являются сильными окислителями, и тем самым, могут интенсифицировать процесс ПВ урана.



Таким образом, можно заключить, что явления сонолюминисценции и акустические вибрации также вносят определенный вклад в процесс активации частиц кольматантов, как результат протекания окислительно-восстановительных реакций и ионизации жидкой среды.

Какую систему выбрать для очистки ствола от фильтрационной корки, зависит от забойных условий и условий образования корки. С точки зрения повышения производительности скважин, оптимальная промывочная жидкость для вскрытия продуктивного пласта должна содержать только такие компоненты, которые легко растворяются и диспергируются при освоении скважины. Тем не менее, необходимо учитывать, что фильтрационная корка ведет себя иначе, чем жидкость для вскрытия пластов, и может не растворяться и не диспергироваться.

Варианты химической очистки ПЗС могут отличаться от способа заканчивания характеристик пласта и типа промывочной жидкости. Растворы брекеров (жидкости химической обработки) реагируют не только с фильтрационной коркой, но также с породой коллектора и его насыщающими флюидами, оборудованием в стволе скважины. В то же время эти «дополнительные» реакции способны привести к снижению качества вскрытия продуктивного пласта и заканчивания скважины в целом. Таким образом, все эти факторы необходимо учитывать при проектировании и оптимизации программы очистки ПЗС. Обычно химическая обработка используется для удаления фильтрационной корки, когда компоновка оборудования заканчивания уже находится в стволе скважины. Поэтому, оборудование должно обеспечивать контакт растворов очистки с фильтрационной коркой. Это может быть специальное промывочное устройство (труба), гибкая или обычная НКТ, осуществляющая изоляцию остального оборудования с помощью промывочных манжет, которые позволяют разместить жидкость очистки в необходимом месте.

Целью обработки является разрушение фильтрационной корки и предотвращение закупорки оборудования заканчивания остатками реакций жидкости очистки. Химические реагенты могут реагировать с полимерами, которые связывают твердые частицы, чтобы разрушить и полимеры и структуру, образованную твердой фазой корки.

Одним из наиболее перспективных направлений науки и практики совершенствования процесса разрушения является запрограммированное изменение свойств и состояния пласта рудовмещающего горизонта [18]. Эффективным инструментом такого управления, может быть использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), действие которых основано на адсорбционном понижении поверхностной энергии тел (эффект Ребиндера). Поверхностно-активные вещества широко используются во многих областях промышленности. Однако в горном деле, особенно в процессах разрушения пород ударом и взрывом, их применение носит весьма ограниченный характер.

Немногочисленные работы в этом направлении не выходят, как правило, за рамки экспериментальных исследований.

В зависимости от химической природы твердого тела и среды, условий деформирования и разрушения и структуры твердого тела эффект Ребиндера может проявляться в различных формах: адсорбционного пластифицирования (облегчения пластического деформирования), адсорбционного понижения прочности или самопроизвольного диспергирования структуры твердого тела. Несмотря на разнообразие форм проявления, можно выделить ряд общих особенностей, характерных для эффекта Ребиндера:

1) действие сред весьма специфично: на каждый данный тип твердого тела действуют лишь некоторые определенные среды.

- 2) изменение механических свойств твердых тел можно наблюдать сразу после установления контакта со средой,
- 3) для проявления действия среды достаточно весьма малых ее количеств.
- 4) эффект Ребиндера проявляется лишь при совместном действии среды и механических напряжений.
- 5) наблюдается своеобразная обратимость эффекта: после удаления среды механические свойства исходного материала полностью восстанавливаются.

В этих особенностях и состоит отличие эффекта Ребиндера от других возможных случаев влияния среды на механические свойства твердых тел, в частности, от процессов растворения и коррозии, когда разрушение тела под действием среды может происходить и в отсутствие механических напряжений. В последнем случае необходимо воздействие значительных количеств агрессивной среды.

Необходимо отметить, что для успешного использования ПАВ в процессах динамического разрушения рудовмещающих пород требуется решение ряда научных задач, важнейшими из которых являются совершенствование методики выбора оптимальной для конкретных условий поверхностно-активной среды и разработка системы прогнозных оценок эффективности применения ПАВ в указанных процессах. Все выше изложенное определяет актуальность темы данных исследований.

Для снижения гидростатического давления на пласт при выполнении технологических операций, удерживания во взвешенном состоянии раздробленных при кавитационной обработке твердых частиц и снижения их удельного веса для легкого выноса на устье скважины за счет снижения контактной прочности твердых материалов (кольматантов) применялся раствор поверхностно-активного вещества – сульфонол – с концентрацией от 0,01 до 0,1 вес. % в составе промывочной жидкости. В результате проведенных экспериментов было показано, что наличие ПАВ в растворе способствует интенсификации процесса очистки, как фильтровой зоны пласта, так и эффективному разрушению раздробленных при кавитационной обработке твердых мехвзвесей, причем, последние переходят во взвешенное состояние в виде легкофлотируемых микрочастиц и выносятся на устье скважины в составе пены. Помимо этого, ПАВ при наличии именно гидродинамической струи способствуют тщательной промывке ствола скважины от посторонних налипаний, которые также выносятся на устье скважины.

По нашему мнению и мнению авторов [19, 20] механизм возникновения кавитационной каверны на забое глубоких скважин заключается в следующем: в промывочных растворах, применяемых очистке или освоении скважин, присутствует множество зародышей кавитации в виде мельчайших пузырьков газа, гидрофобизированных твердых частиц и газовых включений в их микротрещинах. Появлению кавитации на поверхности стенки скважины способствуют пузырьки природных газов в трещинах и порах породы. Кавитация легко возникает на границах раздела сред, отличающихся волновым сопротивлением. Молекулы ПАВ, которых обычно много в промывочных растворах, адсорбируясь полярной частью в сторону дисперсионной среды, облегчает осуществление разрыва сплошности жидкости на границе раздела фаз.

Скорость диффузии молекул газа из пузырька в жидкость и обратно при кавитации обычно невелика, но в условиях значительных гидростатических давлений в скважинах может существенно вырасти и усилить кавитационные процессы. В растворе, содержащем множество органических соединений, должны существовать свободные пузырьки газа определенных размеров даже при больших гидростатических давлениях, которые не растворяются в жидкости из-за наличия пленок из монослоя органических молекул, придающих пузырькам жесткость на сжатие. Но в условиях хаотического характера динамики потоков отдельных слоев жидкости, нарушается равномерность обжатия пузырька. Он деформируется, устойчивость его теряется и в местах пережимов оболочки его стенки стремительно сближаются, порождая при соударении высокоскоростные микротечения и ударные микроволны [21]. Но уже на расстоянии два радиуса пузырька от центра его

схлопывания, величина давления ударной микроволны уменьшается более чем на порядок. Поэтому, разрушающее действие такая волна оказывает только на близкие к пузырьку объекты.

Интенсивные пульсации кавитационных полостей сопровождаются также значительным выделением тепла в околопузырьковую область, при этом температура может достигать десятки и сотни градусов [54, 57]. Под воздействием колебаний давления и навигационных процессов у поверхности загрязненной породы возникают звукокапиллярные явления, сопровождающиеся аномально высокой мгновенной фильтрацией дисперсионной среды промывочного раствора через капиллярные каналы в слой коьматации, что вызывает разупрочняющее действие на него расклинивающего давления пленок жидкости и ПАВ, образуемых на поверхности частиц коьматанта и породы. Эти пленки играют роль смазки между частицами, породой и частицами, ослабляющей структурно-механическую устойчивость коьматационных пробок и адгезионную связь их с поверхностью породы. При схлопывании кавитационных пузырьков у входа в поровый канал возникает эффект «фокусировки» ударной микроволны, пробивающей коьматирующие тромбы.

Колебания давления и депрессия на пласт могут вызвать расшатывание крупных частиц в коьматирующем тромбе, уменьшение сил их сцепления. Вследствие этого происходит отделение и вымывание таких частиц. В каркасе тромба возникают дефекты упаковки частиц, теряется его устойчивость. Дальнейшее разрушение тромба идет уже лавинообразно.

В качестве микродобавок в промывочные жидкости вводились производные гуминовых кислот, которые играют роль полифункциональных высокомолекулярных ПАВ, способствующие созданию каналов в пластовой среде и улучшению его фильтрационных параметров, что требует дополнительного специального рассмотрения и изучения.

Использованный в работе сульфол, помимо снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз между твердым телом (коьматантом) и промывочной средой, в силу своей природы обладает отличными вспенивающими характеристиками.

Особенностью формирования и течения пены при последовательно - циклической закачке в пористую среду пенообразующего раствора и газа является циклический переход пены в газожидкостную смесь (водный раствор поверхностно - активного вещества с пузырьками газа) при закачке раствора с последующим восстановлением пенной системы при закачке газа, а также развитие нестационарных режимов многофазного фильтрационного течения.

Время образования пены составляет секунды – десятки секунд в зависимости от приложенного перепада давления. Если давление поддерживается неизменным, то «влажная» пена достаточно быстро переходит в «сухую» пену, при этом растет количество пленок пены. Процесс перехода в этом случае заключается в дополнительном вспенивании пенообразующего раствора, содержащегося в свободном виде в мелких порах и в каналах Плато, образующихся в местах соединения пленок «влажной пены». Визуально такой переход наблюдается в модели в виде вторичной волны «вспенивания», бегущей по порам с «влажной» пеной и переводящим ее в «сухое» состояние. Образовавшаяся «сухая» пена отличается более высокой плотностью и значительно более высоким гидродинамическим сопротивлением (на 2-3 порядка больше, чем у воды). При более высоких перепадах давления $\Delta P > 0,1 \text{ МПа}$ происходит быстрое (несколько секунд) вытеснение газом «влажной» пены из пористой среды без ее трансформации в «сухую».

Для химического растворения твердых осадков, такие как гипс, гидроксиды железа и пр. в состав промывочной жидкости также вводилась сульфаминовая кислота из расчета от 1 до 5 % раствора.

Преимуществом использованных химреагентов является то, что они содержат концентрацию в 5 – 12 раз меньше по сравнению с традиционными технологиями и могут частично или полностью исключить применение агрессивных и дорогостоящих минеральных кислот (соляная, серная, азотная кислоты).

Таким образом, совместное использование методов физического (непрерывный гидродинамический поток жидкости из кавитационного устройства) и химического, где каждый из компонентов реагентов выполняет определенную функцию - дробление, растворение и обладает синергетическим эффектом воздействий. Что позволяет интенсифицировать процесс реабилитации закольматированных малодебитных скважин при сохранении традиционного технологического цикла, что как минимум на порядок снижает затратную стоимость процесса ремонтно-восстановительных работ.

Литература:

1. Шмидт А.А. Повышение эффективности эксплуатации скважин осложненных содержанием мехпримесей в продукции /Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. Наук. – Уфа, 2007
2. Макарюк Н.В. Интенсификация фильтрационных процессов подземного выщелачивания урана методом сейсмического вибровоздействия //Сб. докл. IV Междунар. Конф. “Актуальные проблемы урановой промышленности”. – Алматы, 19-21 сент., 2006 г. С. 75 – 84.
3. Комплексы подземного выщелачивания /под ред. О.Л. Кедровского. –М.: Недра, 1992. – 263 с
4. Шмидт А.А. Повышение эффективности эксплуатации скважин осложненных содержанием мехпримесей в продукции /Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. Наук. – Уфа, 2007.
5. Вайншток С.М., Молчанов А.Г., Некрасов В.И., Чернобровин В.И. Подземный ремонт и бурение скважин с применением гибких труб. – М.: Изд. Акад. Горных наук, 1999. – 224 с.
6. И. Пирсол Кавитация. Пер. с англ. Ю.Ф.Журавлева. - М, 1975;
7. Г. Биркгоф, Э. Сарантонелло, Струи, следы и каверны, пер. с англ., М., 1964;
8. В.В. Рождественский. Кавитация.–Ленинград, «Судостроение», 1977.–240 с.
9. Волков А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
10. Энергия кавитации. Способ получения энергии (пат. РФ №20559110). Маркелов.
11. Патент № 2232629 РФ. Способ интенсификации химических реакций.
12. Фурмаков Е.Ф. Диэлектрические явления в каплях, пленках и нитях жидкостей. Труды отрасли, вып. 2, изд. ОЦАОНИ, М. 1988.; 2. Г.Н. Зацепина. Свойства и структура воды. Изд. МГУ. М, 1974./
13. Патент РФ №2018637, кл. Е 21 В 37/08, от 16.07.1991. Способ декольматации фильтра
14. Предпатент РК 15614, E21B6/02 (15.04.2005). Гидроударник двойного действия.
15. Предпатент РК 18644, E21 В 37/08 (2006.01). Способ ремонта геотехнологических скважин.
16. Хафизов Н.Ф. Разработка малогабаритных кавитационно-вихревых аппаратов для повышения эффективности процессов абсорбции и регенерации. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н., Уфа, 2003.
17. Шарипов Г.Л. //Вестник Башкирского ун-та. -2008. –Т.13. -№2. – С. 240253.
18. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
19. Абдрахманов А.М. Механизмы активации многопузырьковой сонолюминисценции в жидкостях с участием кислорода и суросодержащих соединений. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н., Уфа, 2007.
20. Шамов НА., Лягов А.В., Зинатуллина Э.Я., Асеев Е.Г., Бубелов А.В. Технология и технические средства улучшения гидродинамической связи скважины с пластом //Нефтегазовое дело. – 2006. Т.4, № 1. –С. 47-57.
21. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. М.-Л.: ГИТТЛ, 1961.

Поступила 03.02. 2010

СИСТЕМА ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ НОВОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Мун Г.А.¹, Сулейменов И. Э.², Семенякин Н.В.¹, Зайтова Л. И.²,
Дергунов М.А.¹, Жетписбаев Ш.Р.¹, Боранбаева Л.Е.¹**

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

²*Алма-атинский институт энергетики и связи, Алматы, Казахстан*

Показано, что фазовые переходы в растворах термочувствительных полимеров могут быть инициированы при помощи прямого нагрева переменным электрическим током. Установлено, что характерное время фазовых переходов в водном растворе поли N-изопропилакриламида и метицеллюлозы, сопровождаемых резким увеличением светорассеивающей способности (мутности) среды, делает эти физико-химические системы потенциально пригодными для использования в системах воспроизведения изображений, в частности, в

дисплейных экранах нового типа. При этом, достаточно высокая скорость фазового перехода, способна обеспечивать необходимую частоту смены кадров изображения.

Введение

Идея развития электроники на квазибиологической основе впервые была сформулирована в [1, 2], где доказывалось, что существуют предпосылки для реализации таких систем, как нанокomпьютеры, принтеры нового поколения и т.д., в которых рабочее вещество представляет собой макромолекулы, сходные с биологическими. Одно из направлений развития электроники на квазибиологической основе связано с созданием систем отображения информации нового поколения. Конечной целью работ, проводимых в данном направлении, является создание полноценного трехмерного экрана. При этом следует подчеркнуть, что создание трехмерных экранов представляет интерес далеко не только с точки зрения зрелищных эффектов. Уже на данном этапе исследования ясно, что экраны такого типа имеют решающее значение для медицинской диагностики, особенно если учесть, что с их помощью может осуществляться прямое отображение одного трехмерного объекта в другой. Такое отображение исключает трудности, неизбежно возникающие при проецировании трехмерного объекта (внутреннего органа) на плоскость, как это имеет место в классической рентгенологии и т.д.

Однако, даже ближайшая цель, т.е. создание плоского экрана на квазибиологической основе также представляет значительный интерес. А именно, принцип, заложенный в [1, 2], позволяет реализовать экраны большого размера, наносимые, скажем на стекла офисных или административных зданий. Кроме того, экраны такого типа вполне могут быть сделаны гибкими, как это доказывается уже в материалах данной работы.

Далее, такое преимущество экранов рассматриваемого типа, как прозрачность в исходном состоянии, позволяет использовать их для разработки систем целеуказания, в которых, например, местоположение цели индицируется через светящиеся точки на экране, располагаемом непосредственно перед лицом военнослужащего.

Под воздействием того или иного сигнала (совокупности сигналов) в растворе полимера, заполняющего экран, происходит фазовый переход, вследствие чего, полимер теряет прозрачность и оказывается способным рассеивать свет. Пиксели, рассеивающие свет, при боковом освещении воспринимаются, как освещенные, а остающиеся прозрачными – как темные. Использование излучения на трех длинах волн позволяет реализовать полихроматическое изображение.

Первичные применения экранов рассматриваемого типа определяют требования, предъявляемые к параметрам фазового перехода, в первую очередь, его скорости.

Современные жидко-кристаллические (ЖК) системы, являющиеся наиболее близким аналогом экранов рассматриваемого типа характеризуются временем перехода жидкого кристалла в из одного состояния в другое порядка 5 мс. Максимальное время, обеспечивающее смену кадров с частотой общепринятого стандарта, составляет 1/24 сек. т.е. около 40 мс. Учитывая затраты времени на осуществление обратного перехода (восстановление системы) максимально допустимое время фазового перехода составляет около 20 мс. Именно такой показатель был характерен для первых образцов ЖК-экранов, задействованных в портативных компьютерах.

Целью настоящей работы является выбор количественного и качественного состава среды, обеспечивающей фазовый переход с требуемой скоростью на основе экспериментальных измерений.

1. Принцип действия телеэкранов на основе гидрофильных полимеров.

Принцип работы телеэкрана, предложенный в [1, 2], основывается на явлении рассеяния света растворами, в которых, за счет того или иного внешнего воздействия, образуется частично нерастворимая фаза (рис.1).

В данной схеме раствор в определенных точках (пикселях), расположенных в среде экрана (1), теряет прозрачность при внешнем воздействии. При освещении экрана пучком

света от дополнительного источника (2) данные точки визуально воспринимаются, как освещенные, остальные – как темные. Меняя светорассеивающую способность среды, можно регулировать яркость соответствующих пикселей.

Наиболее простым примером реализации указанного принципа является экран на основе растворов термочувствительных полимеров. В настоящее время известен широкий спектр полимеров (в т.ч. сополимеров различного строения), которые обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) в воде. Такие полимеры активно изучаются на протяжении последних 25 лет казахстанскими физико-химическими школами, в частности, в КазНУ им. аль-Фараби [3-16]. К настоящему времени синтезирован исключительно широкий ассортимент полимеров, обладающих свойствами термочувствительности. Для водных растворов таких сополимеров с повышением температуры характерно фазовое разделение, сопровождающееся выпадением полимера в осадок и формированием двух фаз: обогащенной и обедненной содержанием полимера.

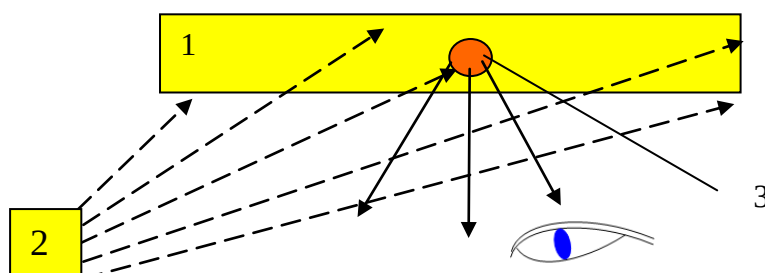


Рис.1. Общая схема воспроизведения изображений с помощью растворов стимул-чувствительных полимеров; 1 – экран, заполненный раствором, 2 – источник света, 3 – область, рассеивающая лучи

Простейшая схема экрана рассматриваемого типа включает в себя матрицу, образованную горизонтальными и вертикальными проволочными электродами, натянутыми с определенным шагом. Напряжение, подаваемое на определенный горизонтальный и вертикальный электроды, вызывает локальный нагрев среды в области, где расстояние между этими электродами является наименьшим. Соответственно, именно в данной точке имеет место фазовый переход к светорассеивающей среде. При освещении экрана сторонним источником света указанные области воспринимаются как светящиеся точки.



Рис.2.
Фотография модели экрана 32x32 электрода.

Фотография простейшей модели экрана показана на рис.2. Экран представляет собой плоскую емкость размером 1×12×12 см, заполненную раствором метилцеллюлозы (МЦ), обладающего НКРТ около 56⁰С. Использованы медные электроды, выполненные из проволоки диаметром 1 мм. Наименьшее расстояние между электродами составляло 2 мм в точке «пересечения». Использовался источник напряжения 15В. Видно, что в точки, отвечающие пересечению электродов, к которым приложено напряжение, визуальное действительно воспринимаются как освещенные.

Данная модель, несмотря на простоту, демонстрирует, наряду с работоспособностью рассматриваемого принципа, также и еще одно важное преимущество экранов

предложенного типа. А именно, в исходном состоянии среда является прозрачной, что позволяет делать экраны многослойными. В перспективе это позволяет реализовать экраны из большого числа слоев, т.е. перейти к трехмерному телевидению. Более близким, является использование прозрачности среды для реализации систем воспроизведения полноцветных изображений.

Первым шагом на пути разработки таких экранов является подбор среды, обеспечивающей необходимые технические характеристики, что и являлось целью данной работы.

2. Методика проведения экспериментальных измерений.

В работе использовалось измерительное устройство, специально сконструированное для цели записи кинетики фазового перехода с относительно высокими скоростями. Принципиальная схема устройства показана на рис.3. Устройство включает в себя аналого-цифровой преобразователь (микросхема АТМЕГА8-16PU) на 1024 выборки, работающий на интерфейсе RS232 (Com-Port). На вход АЦП подается сигнал с фоторезистора, включенного по схеме делителя напряжений.

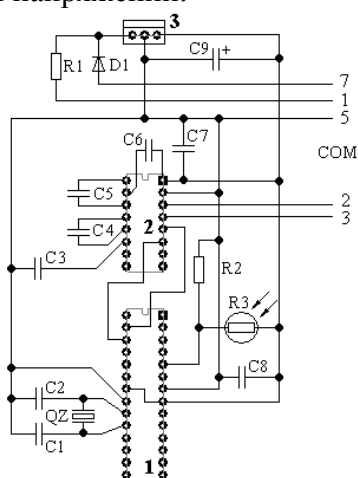


Рис.3. Принципиальная схема узла регистрации интенсивности света, включающая в себя также функции сопряжения с персональным компьютером.

Разрешающая способность устройства по времени составляет 1 мкс. Результаты измерений записываются непосредственно в персональном компьютере (ПК) в текстовом формате в виде отдельного файла. Работа интерфейса RS232 поддерживается консольной программой, алгоритм которой основан на сборе данных с Com-Port и преобразовании в текстовую форму.

В экспериментах использовались растворы МЦ и поли-N-изопропилакриламида, содержащие также хлорид натрия при различных концентрациях, для обеспечения достаточной проводимости раствора.

Для синтеза использовался мономер N-изопропилакриламид фирмы Acros. Полимер ПНИПААМ получали окислительно-восстановительной полимеризацией при 20°C. В качестве инициатора использовалась система персульфат аммония-триэтанолламин. Для обеспечения проводимости раствора использовался хлорид натрия марки ч.д.а.

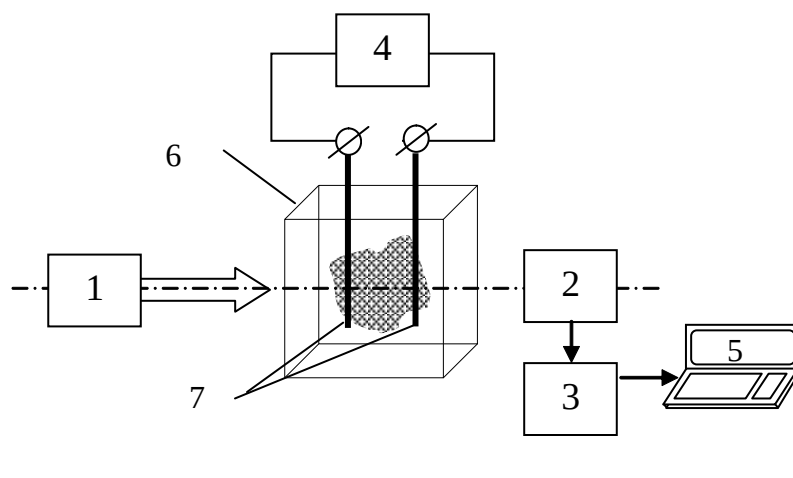
Схема экспериментальных измерений приведена на рис.4. Для снижения воздействия электролиза применялся переменный электрический ток. Электроды выполнены из платиновой проволоки диаметром 0,32 мм. Напряжение U подавалось от линейного автотрансформатора, подключаемого к сети 220 В.

В отдельных сериях экспериментов использовались также электроды, выполненные из цинка. Это доказывает возможности использования сравнительно дешевого материала для изготовления промышленно производимых экранов.

Использование цинковых электродов становится возможным, так как выделение ионов цинка в раствор, в котором уже присутствует хлорид цинка, вследствие электролиза не меняет его состав. Одно и то же количество ионов выделяется и осаждается на электродах, что, в принципе, позволяет также перейти к использованию ячеек постоянного тока.

3. Результаты экспериментальных измерений.

Пример результатов измерений для серии, выполненной с использованием платиновых электродов, показан на рис. 5, на котором показаны зависимости относительной интенсивности оптического сигнала, прошедшего через раствор для различных напряжений питания кюветы. Графики, показанные на рис.5, сдвинуты друг относительно друга по оси времен с целью избежать наложения. Видно, что все полученные зависимости могут быть аппроксимированы ломаной линией, содержащей один горизонтальный прямой участок и один наклонный. Горизонтальные участки отвечают начальному состоянию раствора, а наклонный – собственно фазовому переходу. Другими словами, кинетика фазового перехода при исследуемых условиях с удовлетворительной точностью описывается прямой линией. Следовательно, рассматриваемый фазовый переход может быть охарактеризован единственным параметром, например, его продолжительностью или иным характерным временем, которое может выбираться исходя из характера использования системы.



Зависимости характерного времени фазового перехода от условий представлены на рис.6. За $\Delta\tau$ принято время, в течение которого уровень интенсивности оптического сигнала, прошедшего через раствор, изменяется от 98 до 80%. Снижение интенсивности сигнала до 80% уже отвечает возникновению рассеяния, воспринимаемого визуально. Величину $\Delta\tau$ определяли на основе прямолинейной аппроксимации переходного участка кривой, как $\Delta\tau = 0,18/k$, где k - коэффициент, численно равный тангенсу угла наклона аппроксимирующей прямой, коэффициент 0,18 отвечает уменьшению интенсивности с 98 до 80%.

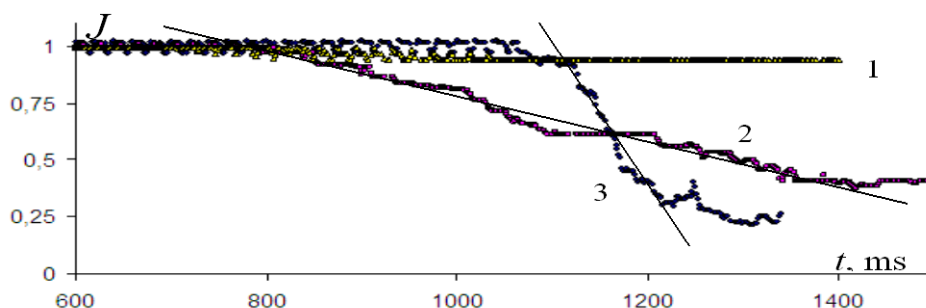


Рис.5. Зависимость относительной интенсивности J от времени нагрева; $U = 30$ (1), 100(2), 130 (3) В, временное разрешение – 1 ms, $C_{NaCl} = 0,05$ mol%, $C_{pol} = 0,1$ (моль) %.

Видно, что характерное время фазового перехода изменяется в диапазоне от 30 с до 30 ms. При этом $\Delta\tau$ уменьшается с увеличением напряжения на электродах экспериментальной

ячейки. Снижение $\Delta\tau$ происходит также при увеличении концентрации соли в растворе, что, очевидно, обусловлено повышением тепловыделения при уменьшении сопротивления ячейки.

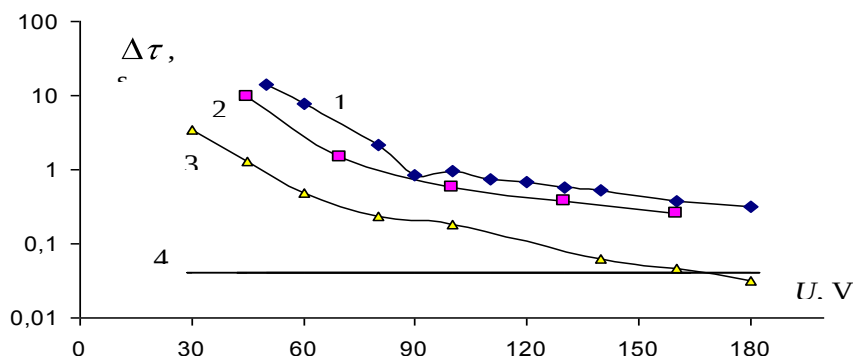


Рис.6. Зависимости характерного времени фазового перехода $\Delta\tau$ от напряжения U при различных концентрациях соли; $C_{NaCl}=0,01(1), 0,02(2), 0,05(3)$ mol%, $C_{pol}=0,1\%$; прямая 4 отвечает частоте смены кадров ($\Delta\tau = 1/24Hz$)

Количественной мерой скорости фазового перехода может быть также тангенс угла наклона линейного участка, отвечающего точками перегиба кривых, показанных на рис. 5.

Зависимость скорости фазового перехода от величины приложенного напряжения для случая электродов, выполненных из цинка, построены на основе данных полученных при концентрациях хлорида цинка 0.05% и ПНИПААМ – 2 масс.% представлена на рис. 7. Видно, что как в случае серии, выполненной с использованием платиновых электродов, полученная зависимость носит выражено нелинейный характер.

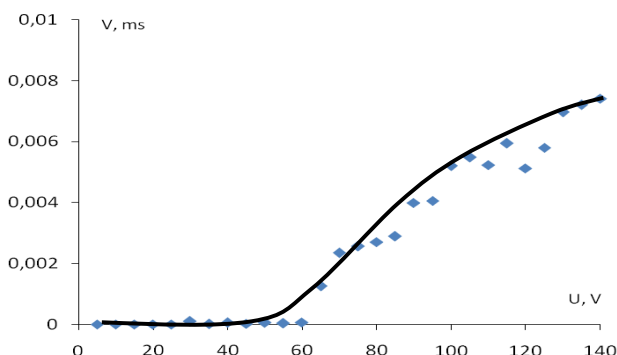


Рис.7. Зависимость скорости фазового перехода от величины приложенного напряжения для случая $C_{Zn}=0.05\%$ $C_{ПНИПААМ}=2\%$

Данная нелинейность объясняется через зависимость сопротивления раствора от величины приложенного напряжения. Пример такой зависимости показан на рис. 8 (полностью аналогичные результаты получены и для других условий). Видно, что ток, протекающий через раствор, нелинейно возрастает с ростом напряжения. Это объясняется тем, что среда, в которой уже произошел фазовый переход, имеет сопротивление, отличающееся от исходного. При этом, в зависимости от приложенного напряжения несколько изменяется размер области, в которой происходит фазовый переход. При сравнительно малых напряжениях имеет место достаточно эффективная диссипация энергии, т.е. подвод джоулева тепла нагревает не только ту область, в которой плотность тока достигает максимального значения, но и соседние, так как раствор имеет достаточно высокую теплопроводность приближенно равную теплопроводности воды.

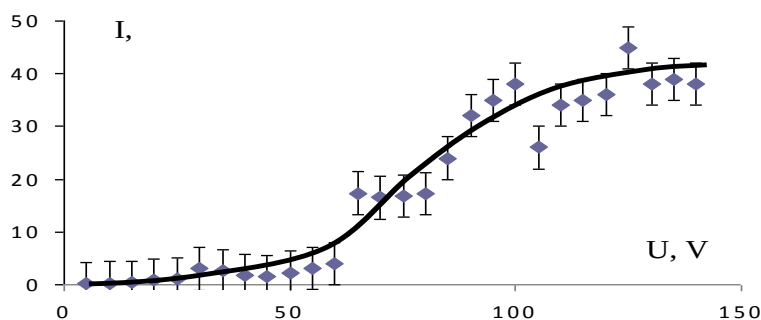


Рис. 8. Ампер-вольтовая характеристика раствора ПНИПААМ, содержащего хлорид цинка $C_{Zn} = 0.05\%$, $C_{NiPAAM} = 2\%$

При достаточно больших питающих напряжениях скорость теплоотвода остается той же, а нагрев возрастает нелинейно, что и обеспечивает более эффективное увеличение температуры именно в локальной области. Локальный характер фазового перехода подтверждают и непосредственные наблюдения за кюветой в ходе опытов.

Таким образом, наблюдаемый фазовый переход, очевидно, обусловлен локальным нагревом среды в пространстве между электродами за счет джоулева тепла, выделяющегося при протекании переменного электрического тока. Об этом свидетельствует как зависимость $\Delta\tau$ от напряжения, являющаяся близкой к линейной, так и характер зависимости этой величины от концентрации низкомолекулярной соли в растворе. Увеличение концентрации соли приводит к уменьшению сопротивления раствора, и, соответственно, увеличению вкладываемой в него мощности. Аналогичные данные получены для водных растворов МЦ.

Необходимо отметить, что более существенным результатом проведенных исследований является сам диапазон значений $\Delta\tau$. Как показывают экспериментальные данные, значения $\Delta\tau$ сопоставимы с величиной $\sim 40 \text{ ms} \approx 1/24 \text{ Hz}$. Величина 24 Hz есть общепринятый стандарт для частоты смены кадров, т.е. масштаб исследуемых процессов по времени, в принципе, делает их пригодными для использования в системах воспроизведения изображений. По крайней мере, такие скорости, являются заведомо допустимыми для устройств типа «бегущей строки», где нет безусловной необходимости использовать строчную развертку (что предъявляет намного более жесткие требования к скорости используемых переходов из одного состояния в другое).

Литература

1. Suleimenov I.E., Mun G.A. Polyelectrolytes hydrogels as a base for development of artificial neural networks. Proc. 19th Polymer Networks Group meeting, Larnaca, Cyprus, 22-26 June 2008. La 38
2. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и наноэлектронике (монография) / В серии «Библиотека нанотехнологии», Алматы-Москва: LEM, 2008, 214 с.
3. Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermukhambetova B.B., Nam I.K. Temperature-responsive swelling and deswelling of the copolymers from vinyl ether of ethylene glycol and butyl vinyl ether // Macromol.rapid Commun. - 1995. - V.16. - P. 855-860.
4. Mun G.A., Suleimenov I.E., Nurkeeva Z.S., Kudaibergenov S.E., Nam I.K., Kan V.A. Effect of the Structural Inhomogeneity of Polyelectrolyte Gels on Their Thermal Sensitivity // Polymer Science, Ser. A.- 1998.-V.40, N 3.-P.253-259.
5. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH-sensitive Amphiphilic Gels of Copolymers of Vinyl Ether of Ethylene Glycol // Polym.Adv.Technol.-1999.-V.10, N.3.-P.151-156.
6. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D., Rosiak J.M. Radiation synthesis of temperature-responsive hydrogels by copolymerization of [2-(methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammonium chloride with N-isopropylacrylamide// Radiat. Phys. Chem., 2002, 65, 1, P.67-70.
7. Nam I.K., Mun G.A., Urkimbaeva P.I., Nurkeeva Z.S. γ -Rays-induced synthesis of hydrogels of vinyl ethers with stimuli-sensitive behavior // Rad. Phys. Chem., 2003, Vol.66, P. 281-287.
8. Khutoryanskiy V.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Sergaziyev A.D., Kadlubowski S., Fefelova N.A., Baizhumanova T. Rosiak J.M. Temperature-responsive linear polyelectrolytes and hydrogels based on [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride and N-isopropylacrylamide and their complex formation with potassium hexacyanoferrates (II, III) // J. Polym. Sci., Polym. Phys., 2004, V.42 (3), P. 515-522.
9. Mun G.A., Nam I.K., Sarsengaliev R.R., Nurkeeva Z.S., Urkimbaeva P.I., Park K. Swelling behavior of amphiphilic hydrogels of copolymers of the vinyl ether of ethylene glycol and vinyl isobutyl ether, and their interaction with cationic surfactant // Colloid Polym Sci, 2004, V. 282, P. 1111-1117.
10. Shmakov S.N., Akhmetkalieva G.T., Mun G.A., Yermukhambetov A.A., Nurkeeva Z.S. Synthesis and Characterization of Novel Temperature and pH-sensitive Copolymers Based on 2-hydroxyethyl Acrylate // Eurasian Chem.Tech. J.-2004.- V.6. – No 4. - P. 293-298.
11. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Akhmetkalieva G.T., Shmakov S.N., Khutoryanskiy V.V., Lee S.C., Park K. Novel

Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymer based on 2-hydroxyethyl acrylate and Vinyl Butyl Ether and Their Interactions with Poly(acrylic acid) // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2006, V. 44, P. 195-204.

12. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Beissegul A.B., Dubolazov A.V., Urkimbaeva P.I., Park K., Khutoryanskiy V.V. Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymers Based on 2-Hydroxyethyl Acrylate and Butyl Acrylate // Macromol. Chem. Phys., 2007, V. 208, #9, P. 979-987.

13. Zhunuspayev D.E., Mun G.A., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Gueven O. Radiation-chemical Synthesis of Thermosensitive Copolymers based on the Vinylbutyl Ether and Their Complexing and Emulgating Abilities // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research B, 265 (2007) 76 –81.

14. Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // Biomacromolecules, 2008; 9 (12), 3353-3361.

15. Khutoryanskiy V.V., G.A. Mun. Developing novel temperature-responsive polymers for drug delivery // J. of Pharmacy and Pharmacology 29(2008). A-12.

16. Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Amphiphilic copolymers and hydrogels based on 2-hydroxyethylmethacrylate and 2-hydroxyethylacrylate as potential materials for pharmaceutical applications // J. of Pharmacy and Pharmacology. 101 (2008). A-41-42.

Поступила 19 февраля 2010 г.

ПЕНООБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ КЕРАТИНОВОГО СЫРЬЯ

Мусабеков К.Б., Оспанова Ж.Б., *Айдарова С.Б.,

****Замзин Н.Н., **Аманжолов М., Исахов М.О.**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

**Казахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева*

***Специальный научно-исследовательский центр пожарной безопасности и гражданской обороны*

Разработаны оптимальные условия для получения пенообразователей на основе кератинового сырья методом щелочного гидролиза. Установлена зависимость качества пенообразователей от соотношения различных компонентов в реакционной смеси.

В настоящее время пены широко применяются для пожаротушения, в производстве моющих, лекарственных и косметических средств, пищевых продуктов, используются в технологии нефтедобычи, производстве строительных материалов, флотационном обогащении руд, а также играют немаловажную роль в разнообразных химических и биохимических процессах [1, 2]. Создание высокоэффективных, дешевых с экономической точки зрения, биологически разлагаемых пенообразователей является актуальной задачей сегодняшнего дня.

Актуальность проблемы определяется также необходимостью развития прикладных направлений получения пенообразователей для пожаротушения и строительства на основе доступного отечественного сырья.

Результаты и их обсуждение

Кератины являются белками, содержащимися в волосах, щетине, рогах и копытах. По сравнению с другими белками кератины характеризуются высоким содержанием серы (2-5,6%). Кератин не растворяется в холодной и горячей воде и отличается высокой устойчивостью к внешним воздействиям (изменению температуры, свету и др.). При действии щелочей кератин гидролизует, и в раствор переходят продукты распада кератина. При этом отщепляется значительная часть серы, входящей в молекулу кератина. Существуют следующие виды гидролиза: ферментативный, кислотный, щелочной и нейтральный. Наиболее распространенным является щелочной гидролиз. В качестве реактивов для щелочного гидролиза используются КОН, NaOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, NH₄OH, а также соли, которые при растворении в воде гидролизуются с образованием щелочей: K₃PO₄, гипохлориты натрия, калия.

С целью получения качественного кератинового пенообразователя был проведен щелочной гидролиз с использованием NH_4OH рого-копытного сырья (отходов мясо-молочного производства). Предварительно сырье измельчалось и освобождалось от мусора, песка и других примесей. Синтез пенообразователей проводился на установке, аналогичной аппарату, применяемому для лабораторного получения пенообразователя ПО-6, используемого в пожаротушении [3].

По существующей технологии гидролиз ведется в течение 2-4 ч, затем охлаждение, нагрев, введение добавки (антисептика), упаривание (1 ч), охлаждение и введение добавки – стабилизатора.

При увеличении времени гидролиза полученный продукт становится вязким, и в нем появляются сгустки, что является нежелательным. С целью повышения эффективности процесса было проведено сокращение стадий: гидролиз с введением добавок при 110-160⁰С, охлаждение, нейтрализация, введение стабилизатора.

В гидротермальные бомбы из нержавеющей стали с рабочим объемом не менее 200 мл загружали 50 г кератинового сырья в смеси с водой, щелочью и мочевиной. Для гидролиза использовали 24%-ный раствор технического аммиака. Бомбы плотно затягивались, помещались в мешалку типа «револьвер», затем включали мешалку и обогрев. Температура 90-110⁰С считается началом гидролиза, по достижении которой начинали отсчет времени. При этом внутри бомб создается давление порядка 1,8-2 атм. В таком режиме проводили гидролиз в течение 5 часов. После этого прекращали нагрев и вращение мешалки. Затем, гидротермальные бомбы охлаждали до температуры 18-20⁰С, охлажденный гидролизат фильтровали и нейтрализовали 10%-ным раствором серной или азотной кислоты при энергичном помешивании. В нейтрализованный гидролизат добавляли стабилизатор пены - раствор сернокислого закисного железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) при перемешивании.

Гидролиз проводили с целью определения оптимального состава реакционной смеси на качество готового продукта при неизменных других параметрах. В таблице 1 представлены результаты исследования гидролиза рого-копытного сырья в зависимости от концентрации аммиака, а также влияние соотношения исходных компонентов на pH, устойчивость и кратность полученных пенообразователей.

Стойкость пены оценивали по времени разрушения столба пены длиной 10 см, генерированной миксером. Кратность пены рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{V_{\text{пены}}}{V_{\text{жидкость в пене}}},$$

Как видно из таблицы 1, концентрация аммиака 0,3% является наиболее оптимальной, дальнейшее увеличение концентрации аммиака не приводит к улучшению качества продукта и ведет к перерасходу компонентов.

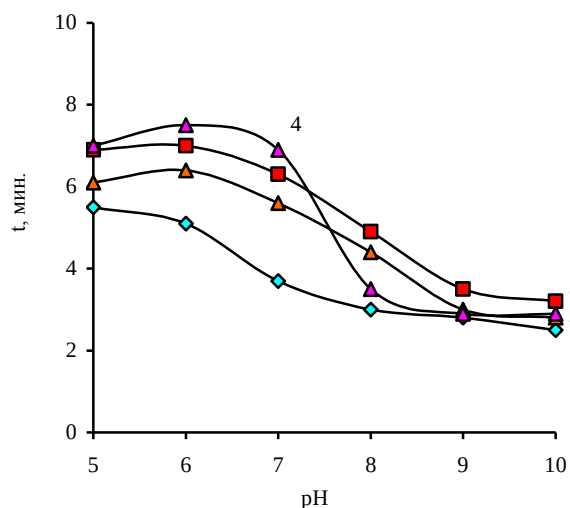
Таблица 1 – Исследование гидролиза рого-копытного сырья в зависимости от концентрации аммиака (%)

№, п/п	Концентрация раствора аммиака, %	Внешний вид продукта	pH	Стойкость пены, мин	Кратность
1	0,1	Имеются частицы сырья	6,3	7	6,3
2	0,15	Имеются частицы сырья	7,65	6,5	4,2
3	0,3	Темно-зеленый цвет	7,85	6,5	4
4	1,5	Темно-зеленый цвет	9,7	6	3,3

На стабильность и устойчивость пен оказывает большое влияние pH среды. Это обусловлено влиянием ионов водорода и гидроксидов на взаимодействие гидрофильных и

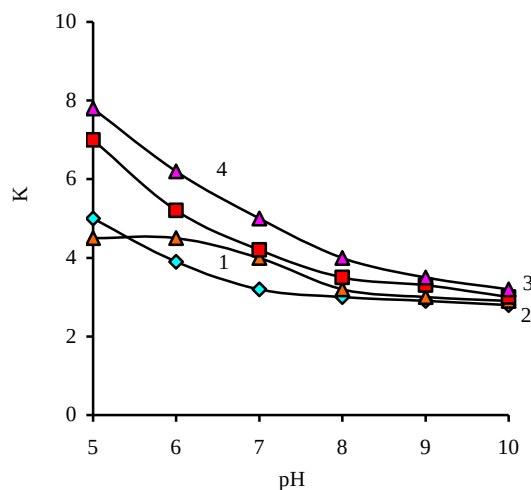
гидрофобных частей молекул, сдвигающим равновесие между адсорбцией ПАВ и мицеллообразованием в ту или иную сторону.

На рисунках 1 и 2 представлены кинетика синерезиса пен от времени и влияние концентрации аммиака в исходной смеси на начальную кратность пен при различных рН. Видно, что рН среды влияет на объем пены.



1 – 0,1%; 2 – 0,15%; 3 – 0,3%; 4 – 1,5%
Концентрация аммиака в исходной смеси

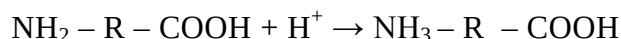
Рисунок 1 - Кинетика синерезиса пен при различных значениях рН



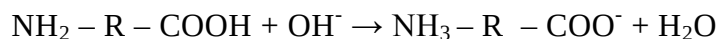
1 – 0,1%; 2 – 0,15%; 3 – 0,3%; 4 – 1,5%
Концентрация аммиака в исходной смеси

Рисунок 2 - Зависимость начальной кратности пен при различных значениях рН

В кислой среде, в результате избытка водородных ионов, где подавлено ионизация карбоксильных групп, происходит следующая реакция:



В щелочной среде, из-за большого количества находящихся в растворе гидроксильных ионов ионизация NH_3^+ – групп подавлена и в растворе протекает следующая реакция:



Как известно из литературных данных [4], наибольший максимум относительной вязкости желатины от рН среды имеет место в кислой среде. Наиболее устойчивая к синерезису пена (рисунок 1) проявляется при рН =5-6. По-видимому, в кислой среде создаются оптимальные условия для формирования высокоустойчивых пенных пленок, т.к. в результате распрямления макромолекул объем клубка увеличивается.

Как известно, в качестве добавок, улучшающих огнегасящие свойства пен, используют мочевины, высшие алифатические спирты, полиамины, органические эфиры фосфорной кислоты. Для улучшения качества пенообразователей в реакционную смесь вводили мочевины и исследовали ее влияние на стойкость и кратность пены. Результаты представлены в таблице 2.

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что наиболее оптимальная концентрация мочевины - 0,6%, а двукратное увеличение ее концентрации не приводит к улучшению качества продукта.

Таблица 2 – Исследование гидролиза рога-копытного сырья в зависимости от концентрации мочевины (%)

№, п/п	Концентрация раствора аммиака, %	Концентрация раствора мочевины, %	pH	Стойкость пены, мин	Кратность
1	0,3	0	7,85	6,5	4
2	0,3	0,6	8,8	7,5	4,2
3	0,3	1,2	9,7	6	3,9

Таким образом, в результате проведения опытов по синтезу кератинового пенообразователя установлена целесообразность увеличения времени гидролиза до 4-5 часов, что позволяет получить продукт повышенного качества с одновременным устранением операции упаривания. Отработана новая технология производства ПО-7, которая включает 5 стадий вместо 8. По новой технологии выпущена опытная лабораторная партия (4,8 л) ПО-7, устойчивость пены которого вдвое превышает минимально допустимый показатель.

Литература

1. Кругляков П.М., Ексерова Д.Р. Пена и пенные пленки.-М.: Химия, 1990.-432 с.
2. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения.-М.: Химия, 1983.-263 с.
3. ГОСТ Р 50588 – 1993. Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний: Введ. 1994-01-07. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1993. – 22с.
4. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах – М.: Химия, 1982. – 155 с.

Поступила 21 февраля 2010 г.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

Сариева Р.Б.

Институт химических наук, ул. Уалиханова 106, 050010, Алматы
labsp@ics.scinet.kz

В работе была восстановлена целостность композиционной пленки на основе алициклического полиимида с добавками органического монтмориллонита в присутствии антикоагулянта (хрупкая пленка). Целостная прозрачная пленка была получена введением хрупкого материала в качестве препрега в процесс поликонденсации полиимида при соотношении полиимид:препрег=80:20 мас.%. Пленка была идентифицирована методом ТГА, определены её механические свойства.

Применение полимерных материалов в промышленности имеет колоссальное значение. Замена природных материалов синтетическими изделиями в таких отраслях, как авиастроение, кораблестроение, космическая отрасль, высокоскоростной транспорт переоценить не возможно. Легкость и пластичность полимерных конструкций позволяет создавать материалы будущего. К ним относятся металлизированные тонкопленочные изделия. В качестве полимерной матрицы для таких материалов применяются пленки на основе полиимидов.

Полиимиды – это термопласты, которые обладают текучестью при температурах ниже температуры начала термодеструкции, или реактопласты, содержащие ацетиленовые, карбореновые или малеимидные концевые реакционноспособные группы.

Полиимиды – это полимеры, содержащие в основной цепи макромолекулы циклическую имидную группу, благодаря чему достигается высокая термостабильность полимерных материалов.

В зависимости от химического строения, примыкающих к ней радикалов, полиимиды могут быть алифатическими, алициклическими и ароматическими [1].

В настоящее время известно большое число устойчивых к температурным воздействиям ароматических полиимидов, различающихся природой и числом жестких циклов, и полигетероциклов, в том числе конденсированных, соединенных между собой в основной полимерной цепи одинарными связями или различными атомами и группами атомов. Различные синтетические методы позволяют широко регулировать жесткость макромолекул и физические свойства полиимидов [2].

В работах [3] было показано, что, варьируя химическим составом ароматических диаминов можно влиять на химические и физико-механические свойства полиимидов. Но наряду с вариациями диаминного компонента в процессах поликонденсации развивались направления с изменением в диангидридной компоненте исходных мономеров [4].

Различные сочетания «диангидридного» и «диаминного» фрагментов макромолекул полиимидов обеспечивает широкий спектр получения полимеров с заданными свойствами. Вследствие этого в полиимидах проявляются различия в морфологии полимерных материалов, они могут быть аморфными, частично кристаллическими и кристаллическими по своей структуре.

Полиимиды также используются для приготовления препрегов (реактопласты, представляющие собой волокнистые наполнители, пропитанные термореактивной смолой – связующим), введение которых улучшают характеристики композитов, а именно повышают величину энергии межслоевого разрушения, увеличивают трещиностойкость композиционного материала [5]. Разработанная фирмой «Ethyl Corporation» группа полиэфиримидов относится к категории полимеров, которые обладают высокими прочностными характеристиками (Eumyd 20 и Eumyd 30), их получают на основе 2,2'-бис-[4-(4-аминофеноксифенил)] гексафторпропана с диангидридами 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и пиромеллитовой кислоты соответственно и широко используются в качестве препрегов [6]. Температура стеклования этих полимеров составляет 310° (Eumyd 20) и 350°С (Eumyd 30) [7].

Для оценки совместимости компонентов смесей значение T_g является определяющим фактором – термодинамическим параметром смешения.

Это обусловлено, тем, что вблизи T_g происходят релаксационные процессы, которые связаны с подвижностью полимерных сегментов. Релаксационная подвижность обуславливает в свою очередь такие процессы, как переход стекло-каучук; процесс, связанный с заторможенными вращениями боковых групп; процессы, протекающие в неупорядоченных областях полимеров [8]. Температура стеклования с точки зрения теории стеклования (в теории свободного объема) – это та температура, при которой свободный объем становится постоянным и при охлаждении полимера ниже T_g больше не уменьшается. Ниже этой температуры подвижность пустот ограничивается, и движение имеет место только в занятом объеме. Все эти факторы влияют на диффузионные процессы смешения в полимерах и их сродство друг к другу, что в конечном случае отражается на термодинамической совместимости композиционных материалов (КМ).

Вследствие относительно высоких значений температуры стеклования и низкой текучести расплава линейных ароматических высокомолекулярных полиимидов, процесс получения КМ, связанный с диспергированием армирующего наполнителя (например, волокна), обычно проводят в растворе на стадии образования форполимера – полиамидокислоты. Стадию имидизации проводят при дальнейшей сушки и термической

обработке препрегов. Однако, большое количество летучих продуктов, из-за остаточного растворителя и выделяющейся в процессе имидизации воды, приводит к пористости КМ и понижению его прочностных свойств.

Смолы NR-150 пригодны для приготовления препрегов пропиткой наполнителя раствором или расплавом полимера. При этом пустоты, которые возникают при испарении летучих веществ, могут быть устранены при использовании давления с одновременным нагреванием получаемого КМ при температуре T_g [9]. Так, например, полиимидные смолы NR-150 B2, армированные углеродными волокнами «Геркулес магнит-НМС» и «Геркулес магнит-46», приобретают уникальную способность сохранять свои характеристики при повышении температуры. Более высокая скорость потери массы углепластиков на основе волокна «Геркулес магнит-46» обусловлена более низкой окислительной стабильностью этого волокна.

Аналогичный прием, а именно, использования препрегов в процессах поликонденсации полиимидов, нами был использован для восстановления целостности пленки на основе алициклического полиимида с добавками, дважды обработанного органического монтмориллонита (алкилированный ММ, обработанный 3-амнопропилтриметилэтоксисилоном = обр.ММ). Первоначально полученная композиционная пленка на основе ПИ с добавками обр. ММ в присутствии антикоагулянта (пептизатора) при высыхании теряла целостность. Опираясь на вышеизложенный опыт работы с композиционными материалами на основе полиимидов, использовали данный материал в качестве препрега. Целостность полиимидной композиционной пленки была восстановлена при соотношении ПИ:препрег=80:20 мас.% методом реакционного смешения. Оптимизированы условия получения композиционной пленки.

Полученная, восстановленная пленка была идентифицирована ТГА методом (рис. 1,2). Из представленных рисунков видно, что наряду с сохранением всех функциональных групп в полиимидной композиции, пленка проявляет большую термическую стабильность по сравнению с исходным ПИ. А именно, скачок термического разложения образца при 50% потери массы пленки происходит при 640°C , тогда как для исходного ПИ аналогичный скачок происходит при 600°C . Это свидетельствует о введении частиц ММ в композиционный материал, термические свойства которого превышают аналогичные свойства исходного алициклического ПИ.

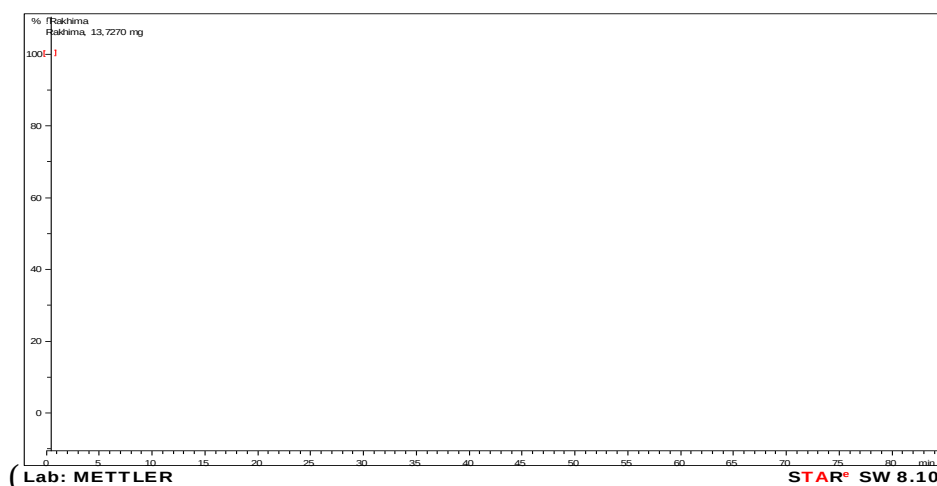


Рис. 1 Дериватограмма пленки на основе алициклического ПИ и препрега [ПИ-(обр. ММ+пептизатор)] при соотношении ПИ:препрег=80:20 мас.%.

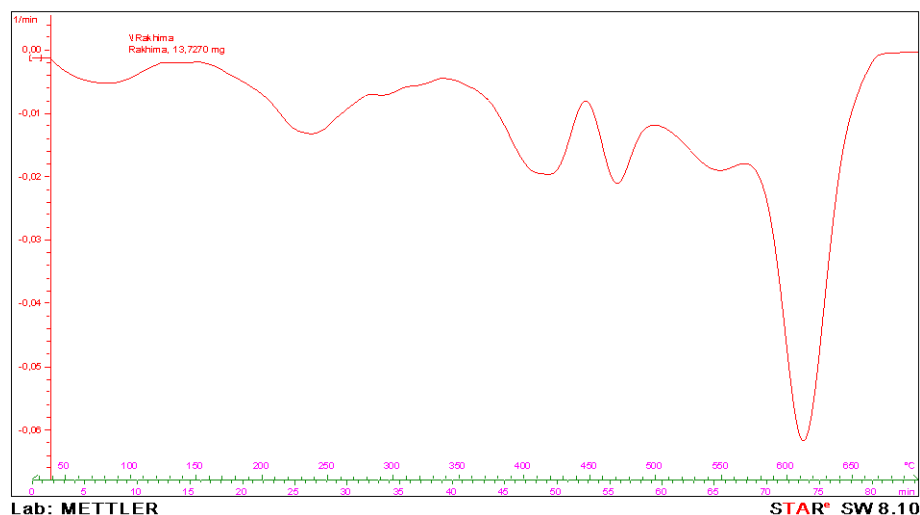


Рис. 2 Дифференциальная кривая ТГА пленки на основе алициклического ПИ и препрега [ПИ-(обр.ММ+пептизатор)] при соотношении ПИ:препег=80:20 мас. %.

Для восстановленной пленки размером 60 x 10 мм³ были определены её механические свойства, которые проводили на разрывной машине Com-Ten Testing Equipment (USA), образцы и тест проведены в соответствии со стандартом 1509001. Прочность на разрыв и относительное удлинение образца с 0 значения для хрупкого материала (композит на основе ПИ и обр. ММ+пептизатор) увеличилась до 50 МПа, а относительное удлинение до 3,5 %.

Таким образом, в работе была восстановлена целостность композиционного материала на основе алициклического ПИ с добавками обработанного ММ в присутствии пептизатора в качестве антикоагулянта. Полученная прозрачная (термодинамически совместимая) композиционная пленка обладает улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным полиимидом.

Литература:

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, 1974. Т.1,2.
2. Адлова Н.А., Бессонов М.И., Лаус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
3. Котон М.М. // Журн. прикл. химии. 1969. Т.42, № 8. С. 1841-1851.
4. Котон М.М. // Высокомолекул. соед. 1979. Т.А 21, № 11. С. 2496-2505.
5. Fridrich K. // App. Of Fracture Mech. to Compos. Mater. / Ed bu Fridrich K. Amsterdam: Oxford; New York; Tokyo Elsevier. 1989. P. 441-446.
6. O' Guinn A.N. // Polyimide Symp. Reno: Nevada, 1987. P.212.
7. Scola D.A., Vontell I.H. // J. Chem. Tech. 1989. Vol. 19, №2. P 112-116.
8. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. шк., 1981. 654 с.
9. Gibbs H.Y. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1979. Vol.35. P. 207-211.

Поступила 30 ноября 2009 г.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1,4-ДИГИДРОКСИАНТРАХИНОНА

Харламова Т.В., Габдракипов В.З.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

В статье приводятся результаты квантово-химического исследования молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарина). С использованием квантово-химических расчетных методов AM1, PM3, RM1 определены основные геометрические параметры молекулы и ее энергетические характеристики.

Антрахиноны – важнейшие органические соединения с широким спектром практического использования. Они представлены в различных группах технической классификации красителей, используются в качестве мономеров, гербицидов, фунгицидов, антиоксидантов, обладают различными видами биологической активности и входят в состав многих лекарственных средств [1-5].

Молекула хинизарина (1) обладает большим потенциалом для химической модификации его структуры и является удобным синтоном в органическом синтезе для получения новых производных, а также представляет интерес, как полупродукт для синтеза более сложных соединений путем вторичной модификации его структуры с целью получения веществ с потенциальной биологической активностью.

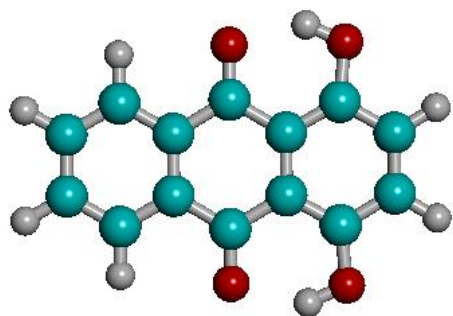
Квантово-химическое изучение хинизарина (1) проводилось различными методами. Для расчета был использован простой метод Хюккеля [6,7], однако ввиду его недостаточной точности он не нашел широкого применения. Для интерпретации спектров поглощения антрахинонов широкое применение получил метод ППП (Паризера–Парра–Поппа). Различные варианты метода были использованы для квантово-химического расчета спектров поглощения ряда гидроксиантрахинонов [8-11], включая и хинизарин. Он также был использован для расчета суммарных эффективных зарядов групп C=O и C-OH молекул [12]. Описано применение методов INDO и IDSO/s для расчета спектров поглощения гидроксиантрахинонов и комплексов с металлами [13-20]. Исследование хинизарина (1.3) и его комплексов было проведено методом DFT (методом функционала плотности), MNDO [21,22]. Ряд перечисленных полуэмпирических методов имели определенные ограничения и не давали хорошего соответствия с результатами метода *ab initio*, поэтому была предложена серия методов, которая и используется в настоящее время наиболее интенсивно.

Работа посвящена квантово-химическому исследованию молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1) с применением полуэмпирических квантово-химических расчетных методов AM1, PM3, RM1.

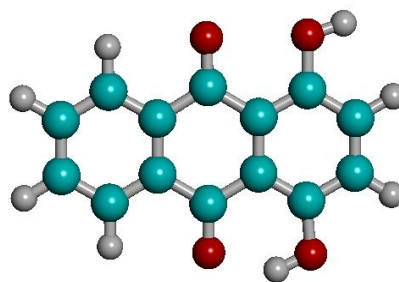
Результаты и их обсуждение.

Методы квантовой химии получили широкое распространение в органической химии, поскольку являются важным методом химических исследований и позволяют сделать оценку геометрического строения молекул, определить и рассчитать энергетические характеристики, заряды и другие свойства молекул [23,24]. Кроме геометрии и теплот образования, эти методы позволяют вычислить потенциалы ионизации и дипольные моменты молекул, а также геометрию переходных состояний и энергии активации и другие характеристики.

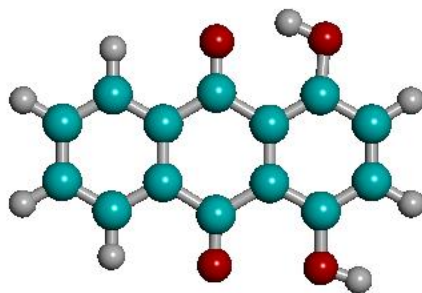
Квантово-химическое исследование молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1) проводилось полуэмпирическим методом AM1, PM3, RM1 с полной оптимизацией геометрии. Были рассчитаны оптимизированные геометрические параметры молекулы, проведены расчеты электронного строения и энергетические характеристики молекулы. Для молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1) были построены различные молекулярные модели, конформации которых представлены на рисунке 1.



Конформация А



Конформация АВ



Конформация В

Рисунок 1 – Конформации оптимизированной геометрии молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1)

Конформация А, конформация АВ и конформация В отличаются взаимным расположением α -гидроксильных групп. При этом во всех конформациях (А, АВ, В) антрахиноновый фрагмент молекул – плоский.

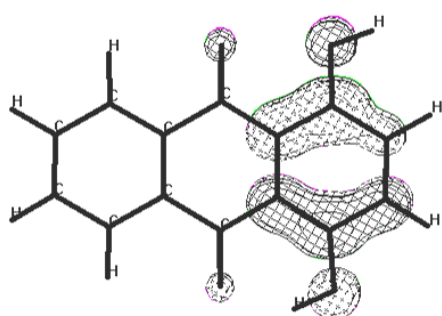
Известно, что теплоты образования и другие энергетические характеристики молекул являются фундаментальными термодинамическими величинами. Однако, их значение для многих органических соединений неизвестны, поэтому квантовохимические расчеты этих величин представляют большой интерес с точки зрения органической химии.

В таблице 1 приведены вычисленные значения энтальпии образования и другие энергетические характеристики для молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1) с использованием расчетных методов AM1, PM3, RM1 для каждой конформации (конформации А, АВ, В).

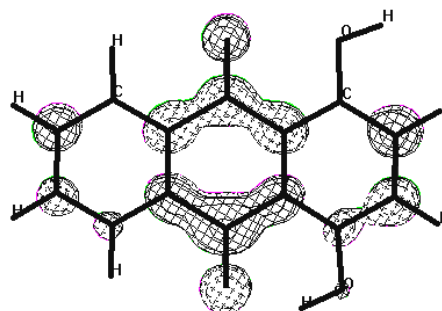
Из полученных данных следует, что наличие водородной связи накладывает отпечаток на стабильность конформера, его структуру и геометрию молекулы. Как видно из данных таблицы, расчеты энергетических характеристик, как методом AM1, так и методом PM3 показали, что наиболее устойчивой является молекула в проекции АВ. Сравнение энергетических параметров исследуемых проекций, как по методу AM1, так и PM3 показало общие закономерности их изменения в зависимости от расположения гидроксильных групп по отношению к карбонильной группе в 9 положении антрахиноновой системы. Так, различия по теплоте образования ΔH (ккал/моль) по методу AM1 между проекциями А и АВ составляет 5,26 (ккал/моль), по методу PM3 показали, соответственно, значение 7,93 (ккал/моль), а по методу RM1 – 5,12 (ккал/моль). Учитывая ряд работ, посвященных исследованию энергетических параметров органических молекул следует отметить, что метод PM3 и RM1 более адекватно, по сравнению с методом AM1, описывает энтальпию образования [25].

Реакционная способность молекул во многом определяется распределением электронов (волновой функции) на граничных молекулярных орбиталях - верхней занятой (ВЗМО) и нижней свободной (НСМО). ВВС влияют и на потенциал ионизации (ВЗМО) и,

следовательно, на реакционную способность. Распределения электронной плотности на ВЗМО и НСМО в молекуле хинизарина (1), представлены на рисунках 1,2. Эти распределения определяют направление электрофильной атаки (ВЗМО) и нуклеофильной атаки (НСМО) реагента.



ВЗМО



НСМО

Рисунок 2 – Распределение электронов на ВЗМО и НСМО в молекуле хинизарина (1) рассчитанные методом RM1

Таблица 1. Значения теплоты образования и другие энергетические характеристики 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1) рассчитанные методом AM1, PM3, RM1

Рассчитанные значения	1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1)					
	МЕТОД AM1		МЕТОД PM3		МЕТОД RM1	
	Конформация А	Конформация АВ	Конформация А	Конформация АВ	Конформация А	Конформация АВ
ΔH , ккал/моль	-90,12	-95,38	-92,37	-100,30	-111,06	-116,18
E_{el} , eV	- 18387,38198	- 18380,27143	- 17999,69334	- 18021,89544	- 18529,57840	- 18552,98346
E_{core} , eV	15204,33307	15196,99459	15044,36348	15066,22157	15398,61986	15421,80271
E_{total} , eV	-3183,0489	-3183,2768	-2955,3299	-2955,6739	-3130,9585	-3131,1807
PI , eV	-9,0567	9,0705	9,0610	9,0072	8,8370	8,8300
НСМО, eV	-1,4687	-1,6148	-1,2702	-1,4887	-1,262	-1,449
μ , D	0,408	1,792	2,563	0,314	0,326	2,411

*Примечание - в таблице 1 значения для продукта (1) в проекции А совпадают со значениями для проекции Б.

ΔH , ккал/моль - теплота образования

E_{el} , eV - полная электронная энергия

E_{core} , eV - энергия ядер-ядерного отталкивания

E_{total} , eV - полная энергия

PI , eV - потенциал ионизации

НСМО, eV - нижняя свободная молекулярная орбиталь

μ , Debye - дипольный момент

Наиболее энергетически выгодная конформация молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарин) (1) (AB) была выбрана для расчета геометрических параметров и других

характеристик. Результаты расчета межатомных расстояний в молекуле хинизарина (1) представлены в таблице 2. Здесь же приведены экспериментальные данные рентгено-структурного анализа (РСА).

Таблица 2 - Межатомные расстояния (Å) в молекуле 9,10-антрахинона и 1,4-дигидроксиантрахинона

№ атомов	9,10-антрахинон	1,4-дигидроксиантрахинон			
C1-C2	1,381	1,403	1,4199	1,4199	1,4199
C2-C3	1,388	1,361	1,3698	1,3698	1,3698
C3-C4	1,390	1,399	1,4200	1,4200	1,4200
C4-C12	1,393	1,392	1,4009	1,4009	1,4009
C12-C10	1,472	-	1,4784	1,4784	1,4784
C10-C13	1,495	-	1,4852	1,4852	1,4852
C13-C5	1,380	-	1,3962	1,3962	1,3962
C5-C6	1,381	-	1,3916	1,3916	1,3916
C6-C7	1,388	1,385	1,3887	1,3887	1,3887
C7-C8	1,390	1,371	1,3915	1,3915	1,3915
C8-C14	1,383	1,398	1,3961	1,3961	1,3961
C14-C9	1,472	1,472	1,4850	1,4850	1,4850
C9-C11	1,495	1,455	1,4783	1,4783	1,4783
C11-C1	1,380	1,390	1,4009	1,4009	1,4009
C11-C12	1,403	1,424	1,4157	1,4157	1,4157
C13-C14	1,403	1,395	1,4020	1,4020	1,4020
C9-O9	1,213	1,237	1,2299	1,2299	1,2299
C10-O10	1,213	1,236	1,2298	1,2298	1,2298
C1-O1	-	1,351	1,3564	1,3564	1,3564
O1-O9	-	2,576			
O9-H (O1)	-	1,790			
Источник данных	[26,27]	Данные РСА	Метод AM1	Метод PM3	Метод RM1

Из литературных данных известно, что молекула 9,10-антрахинона имеет плоское строение и состоит из двух бензольных колец соединенных С=О группами, длины связей в крайних кольцах по данным РСА [26,27] составляют 1,391-1,404Å. Как видно, рассчитанные значения длин связей в соединении (1) для кольца А лежат в пределах 1,3887-1,4020 Å, а для кольца С - 1,3698-1,4157 Å. Как видно из полученных результатов, значения длин связей в молекуле хинизарина, рассчитанных различными квантово-химическими методами хорошо коррелируют с известными данными рентгено-структурного анализа, что позволяет на основании расчетов судить о распределении связей в тех химически модифицированных производных хинизарина, для которых нет экспериментальных рентгеноструктурных данных.

Методом RM1 были рассчитаны значения порядков связей для молекулы 1,4-дигидроксиантрахинона (1) значения которых представлены на рисунке 3.

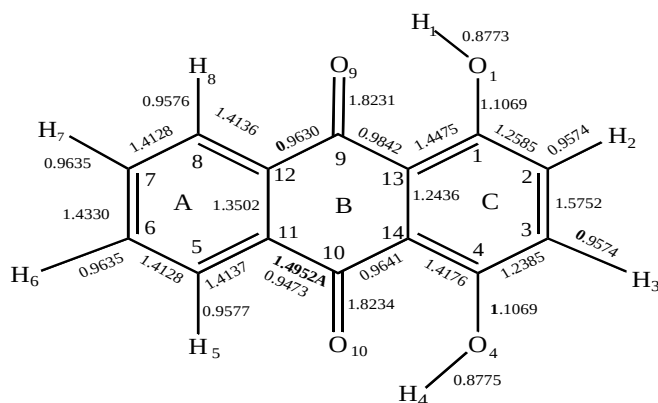


Рисунок 3 – Значения порядков связей в молекуле 1,4-дигидроксиантрахинона рассчитанные методом RM1

Как известно, порядок π -связи связан с величиной заряда связи, то есть делокализацией электронов принадлежащим атомам. Как видно из рисунка 4, в молекуле наблюдается наличие большого отрицательного заряда на атомах кислорода в $C=O$ группах (-0.335). Такое перераспределение приводит к тому, что в молекулах хинонов порядок связи в ($C=O$) оказывается самым высоким в молекуле и составляет: 1.8231 (C-9), 1.8234 (C-10).

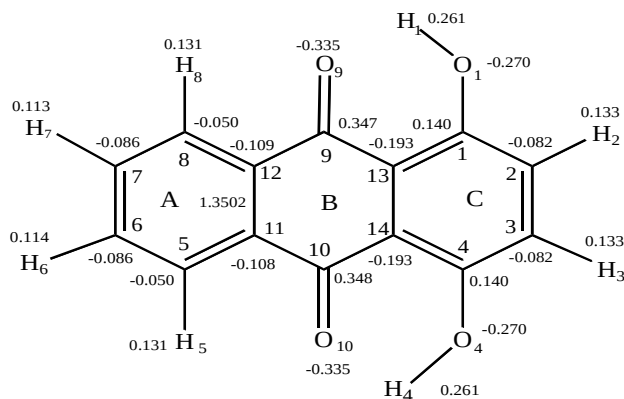


Рисунок 4 – Значения эффективных зарядов на атомах в молекуле 1,4-дигидроксиантрахинона, рассчитанные методом RM1

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование 1,4-дигидроксиантрахинона позволяет использовать полученные данные в качестве одного из физико-химических методов исследования при анализе экспериментальных данных, а также помочь в изучении реакционной способности молекулы и установлении структуры его химических модифицированных производных.

Экспериментальная часть

Квантово-химические расчеты проводились полуэмпирическими методами МО ЛКАО Хартри-Фока в вариантах приближения пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (ПДДП, NDDO), реализованным в виде методов AM1, PM3 и RM1 с помощью программ MOPAC6 и MOPAC2007. Полная оптимизация геометрии производилась с помощью метода орбитального следования. Из перечисленных, наибольшую точность (~6 ккал/моль в энтальпиях образования) обеспечивает метод RM1. Эти методы, в отличие от более ранних MINDO/3 и MNDO, хорошо описывают водородные связи.

Литература

1. Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных.- М.: Химия, 1983. 296 с.
2. Файн В.Я. 9,10-Антрахинон и его применение.- М.: Центр фотохимии РАН, 1999. 92с.
3. Регистр лекарственных средств. Энциклопедия лекарств / Под ред. Крылова Ю.Ф. - М.: РЛС, 2000. - 1520 с.
4. Носов А.М. Лекарственные растения официальной и народной медицины. - М.: Эксмо, 2005. - 800 с.
5. Меньшикова З.А., Меньшикова И.Б., Попова В.Б. Энциклопедия лекарственных растений. - М.: Эксмо, 2007. - 496 с.
6. Ташута Г.Н., Габдракипов В.З., Блох В.Ш., Бабенко Н.Л. Квантово-имических расчет электронной структуры окси- и аминокислотных производных 9,10-антрахинона //Комплексн. использ. минер. сырья. - 1991. - № 12.- С. 1285-1297.
7. Стихин В.А., Баньковский А.И. Химическое изучение антраценпроизводных содержащихся в препарате «Экстракт марены» //В сб.: Поиски и химическое изучение биологически активных веществ. - М.: ВИЛР, 1973. - Вып.6. - С. 96-109.
8. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И. Электронные спектры некоторых производных антрахинона //Оптика и спектроскопия. - Т. XXVIII, № 4. - С. 808-809.
9. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Скороход Е.Г., Волкова Е.А. О механизме взаимодействия ионов металлов со слабыми органическими кислотами //Докл. АН СССР. - 1970. - Т. 190, №3. - С. 607-609.

10. Пальчевский В.В., Семенов С.Г., Тулуб А.А. Экспериментальное и теоретическое исследование электронных спектров ализарина // Докл. АН СССР. - 1980. - Т. 254, № 5. - С. 1166-1168.
11. Луцкий А.Е., Веретенченко Б.А., Ромоданов И.С., Преждо В.В. Аномальная дисперсия постоянной Керра и электронная природа полос поглощения // Журн. прикладной спектроскопии. - 1975. - Т. XXIII, № 2. - С. 338-339.
12. Myrvold B.O., Klæeboe P. Ultraviolet and visible spectrophotometric studies of anthraquinone derivatives in nematic solvents // Acta Chem. Scand. - 1985. - Vol. 39, № 10. - P. 733-747.
13. Георгиевский В.П. Количественная оценка условий титрования оксиантрахинонов в неводных растворителях // Хим. природн. соед. - 1979. - № 3. - С. 303-308.
14. Аношин А.Н., Гаспилов Е.Н., Некрасов В.В., Нурмухаметов Р.Н., Шигорин Д.Н. Экспериментальное определение сил осцилляторов, симметрии электронных переходов и расчет спектра молекул 5,8-диокси-1,4-нафтохинона и 1,4-диокси-9,10-антрахинона // Журн. физ. химии. - 1983. - Т. 57, № 6. - С. 1439-1444.
15. Гаспилов Е.Н., Аношин А.Н., Шигорин Д.Н., Рябой В.М. Локальность электронного возбуждения в некоторых α -оксипроизводных хинонов // Журн. физ. химии. - 1984. - Т. LVIII, № 2. - С. 396-400.
16. Гаспилов Е.Н., Аношин А.Н., Рябой В.М. Об орбитальной природе электронных состояний 1,4,5,8-тетраоксиантрахинона и изменении углов молекулы в возбужденном электронном состоянии // Журн. физ. химии. - 1980. - Т. LIV, № 10. - С. 2446-2450.
17. Королькова Н.В., Гаспилов Е.Н. Спин-орбитальные взаимодействия в α -дигидроксипроизводных антрахинона // Журн. физ. химии. - 1997. - Т. 71, № 6. - С. 1060-1064.
18. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. Метод пропорционального отклика для отнесения π_1 - π^* полос поглощения ионизированных гидроксидантрахинонов // Журн. физ. химии. - 2003. - Т. 77, № 3. - С. 563-565.
19. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. Квантово-химическое изучение прототропной таутомерии 1-гидрокси-9,10-антрахинонов // ЖОХ. - 2003. - Т. 73, № 4. - С. 657-663.
20. Файн В.Я., Зайцев Б.Е., Рябов М.А. Электронные спектры поглощения и структура лиганда в комплексах металлов с хинизарином // Координационная химия. - 2003. - Т. 29, № 5. - С. 395-400.
21. Rodriguez J. Semiempirical study of compounds with intramolecular O-H...O hydrogen bonds. II. Further verification of a modified MNDO method // J. Comput. Chem. - 1994. - Vol. 15, № 2. - P. 183-189.
22. Frank J., Marx D., Parrinello M. Structure and electronic properties of quinizarin chemisorbed on alumina // J. Chem. Phys. - 1996. - Vol. 104, № 20. - P. 8143-8150.
23. Кларк Т. Компьютерная химия. - М.: Мир, 1990, 382с.
24. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических реакций. М. 1986, 156с.
25. Баскин И. И., Палюлин В. А., Зефирова Н. С. Прогнозирование энтальпии образования алифатических полинитросоединений. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42. № 6. С. 387-389.
26. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1926-1970 гг. М.: Наука, 1980, 646 с.
27. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971-1974 гг. М.: Наука, 1982, 511 с.

Посупила 09 февраля 2010 г.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОДУКТАМ ТРАНСФОРМАЦИИ ЖИДКОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Шилина Ю.А., Сайлауханулы Е., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К.

г. Алматы, Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби

E-mail: Nechipurenkos@mail.ru

Целью исследований является изучение процессов сорбции продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина углеродсодержащими сорбентами на основе растительного и углерод-минерального сырья Казахстана. В результате проделанной работы была доказана перспективность использования исследуемых материалов для сорбции продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на примере 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразон формальдегида.

Развитие ракетно-космической деятельности является одной из наиболее актуальных и приоритетных задач, которую ставит для себя Республика Казахстан в XXI веке. Однако наряду с этим в РК остро стоит проблема загрязнения значительных территорий

Центрального Казахстана токсичными компонентами ракетного топлива, что приводит к ухудшению экологической ситуации в данном регионе [1].

В качестве топлива для ракетносителей среднего и тяжелого классов, запускаемых с космодрома «Байконур», используется несимметричный диметилгидразин (НДМГ), являющийся веществом первого класса опасности.

НДМГ, попадая в почву, воду и другие объекты окружающей среды, под влиянием природно-климатических условий подвергается трансформации с образованием различных веществ, некоторые из которых не уступают по токсичности самому загрязнителю. Многочисленные исследования показали, что одним из основных продуктов трансформации НДМГ является 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТ) [2]. Его концентрация в почве районов падения 1-х ступеней ракетносителей может достигать до 100 мг/кг. Таким образом, применение адсорбционных технологий в процессе очистки природных вод от продуктов трансформации жидкого ракетного топлива является актуальной задачей.

Объектом исследования в данной работе является изучение процессов сорбции 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразин формальдегида (ДМФ) на трех углеродсодержащих сорбентах: активированный уголь и гидролизный лигнин на основе щепы саксаула [3], а также сорбент на основе шунгитовых пород Казахстана [4]. Определение концентрации выбранных продуктов трансформации осуществляли методом ВЭЖХ. Исследована зависимость сорбции от времени контакта сорбента с раствором в статическом режиме. Соотношение твердой и жидкой фаз составило 1:100, что соответствует оптимально выгодным условиям использования сорбционного материала. Для определения сорбционной способности использовались модельные растворы с известным содержанием исследуемых веществ. При приготовлении модельных растворов использовались химически чистые реактивы 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразин формальдегида. Для установления зависимости сорбции 1-метил-1Н-1,2,4-триазола были использованы три раствора с концентрацией 4,27; 9,09; 17,53 мг/л. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Зависимость сорбции 1-метил-1Н-1,2,4-триазола от времени контакта сорбента с раствором

Исходная концентрация, мг/л	Время контакта сорбента с р-ром	Равновесная концентрация, мг/л		
		Активный уголь	Лигнин	Шунгит
4,27	20 мин	1,57	2,93	2,00
	40 мин	1,09	2,62	1,91
	60 мин	0,98	3,16	1,82
	80 мин	1,08	3,04	1,60
	100 мин	0,86	3,28	1,90
	24 ч	0,21	2,08	1,7
	48 ч	0,07	1,94	1,22
9,09	20 мин	2,73	6,09	5,74
	40 мин	4,07	6,82	5,87
	60 мин	4,12	6,93	6,08
	80 мин	5,35	6,53	5,35
	100 мин	3,77	6,65	5,96
	24 ч	1,46	5,89	5,85
	48 ч	0,89	5,49	4,09
17,53	20 мин	9,78	12,04	14,79
	40 мин	8,14	12,56	15,35
	60 мин	7,25	11,94	13,07
	80 мин	7,15	10,34	13,09
	100 мин	7,04	11,46	13,32
	24 ч	2,18	11,59	10,92
	48 ч	1,69	11,52	10,12

Согласно полученных экспериментальных данных (табл. 1), для всех трех видов сорбентов наблюдается значительное снижение концентрации 1-метил-1Н-1,2,4-триазола из модельных растворов во всем интервале времени. Однако, наилучший результат наблюдается при использовании активного угля, так для всех трех концентраций при времени контакта равном 100 мин наблюдается 60-80% сорбции анализируемого соединения. При увеличении времени контакта до 48 ч, 1-метил-1Н-1,2,4-триазол сорбируется активным углем в количестве 90-98%, в то время как для шунгита и лигнина процент сорбции напрямую зависит от увеличения концентрации и в среднем составляет 36-64%.

Для установления зависимости сорбции диметилгидразон формальдегида были использованы три раствора с концентрацией 4,87; 9,23; 16,76 мг/л. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Зависимость сорбции диметилгидразон формальдегида от времени контакта сорбента с раствором

Исходная концентрация, мг/л	Время контакта сорбента с р-ром, мин	Равновесная концентрация, мг/л		
		Активный уголь	Лигнин	Шунгит
4,87	20 мин	1,14	4,92	4,01
	40 мин	0,98	4,73	3,83
	60 мин	0,76	4,17	3,52
	80 мин	0,33	4,04	3,32
	100 мин	0,08	3,28	3,96
	24 ч	0,05	2,35	1,22
	48 ч	0,01	1,05	0,56
9,23	20 мин	0,74	7,16	6,78
	40 мин	0,61	6,57	6,92
	60 мин	0,56	6,73	5,09
	80 мин	0,34	6,52	5,38
	100 мин	0,08	5,64	4,93
	24 ч	0,07	2,73	2,45
	48 ч	н/о	2,54	1,17
16,76	20 мин	11,15	17,05	15,88
	40 мин	8,78	15,38	14,42
	60 мин	5,25	14,97	12,62
	80 мин	3,01	13,38	11,35
	100 мин	1,59	11,02	10,27
	24 ч	1,28	8,56	3,12
	48 ч	0,72	5,47	2,05

Как видно из полученных данных, зависимость извлечения диметилгидразон формальдегида изучаемыми углеродсодержащими сорбентами незначительно отличается от зависимости сорбции 1-метил-1Н-1,2,4-триазола. Как и в случае с 1-метил-1Н-1,2,4-триазолом, лучшие результаты по сорбции диметилгидразон формальдегида показал активный уголь на основе саксаула черного. Так при концентрациях исходного раствора 4,87, 9,23 и 16,76 мг/л равновесная концентрация при времени контакта активного угля с раствором 100 минут составляет 0,08, 0,08 и 1,59 мг/л соответственно, в то время как при тех же условиях для сорбента лигнин равновесная концентрация составляет 3,28, 5,64 и 10,27 мг/л соответственно.

Такая тенденция сорбционной активности изучаемых углеродсодержащих сорбентов обусловлена их удельной поверхностью и пористостью. Величина удельной поверхности уменьшается в ряду Активный уголь>Шунгит>Лигнин (обезвоженный).

Таким образом, проведенные исследования показывают перспективность применения исследуемых материалов для сорбции продуктов трансформации жидкого ракетного топлива в частности 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и диметилгидразон формальдегида.

Литература

- 1 Касимов Н.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Проскуряков Ю.В. Поведение ракетного топлива в почве, воде и растениях // Почвоведение. – 1994. - №9. - С. 110-120.
- 2 Кенесов Б.Н. Разработка хроматографического определения 1,1-диметилгидразина и 1-метил-1Н-1,2,4-триазола: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Алматы, 2007.
- 3 Шилина Ю.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение гидролизного лигнина на основе щепы саксаула черного и определение его физико-химических параметров // Мат-лы V-й Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов». - г.Харьков, Украина, 2008 г. – С. 143-146.
- 4 Нечипуренко С.В., Шилина Ю.А., Вафин Р.А. и др. Комплексная переработка Казахстанских шунгитовых пород // Вестник КазНУ им. аль-Фараби, серия химическая. – 2007. - №5(49). С. 163-169.

Поступила 13 февраля 2010 г.

РЕФЕРАТЫ

Bayeshov A.B., Myrzabekov B.E., Sarbayeva G.T.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ALUMINIUM AT POLARIZATION BY INDUSTRIAL SINGLE-PHASE AND THREE-PHASE ALTERNATING CURRENT IN THE NEUTRAL MEDIUM

Electrochemical properties of aluminium at polarization by industrial single-phase and three-phase alternating current in solution of sodium sulphate was investigated. Influence of various parameters of electrolysis (alternating current density, concentration of solution) on current efficiency of formation of aluminium trivalent ions in neutral medium was considered. For the first time it is shown that aluminium at polarization by industrial alternating current in the neutral medium is dissolved with relatively high current efficiency.

Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Сарбаева Г.Т.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ОДНОФАЗНЫМ И ТРЕХФАЗНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Исследованы электрохимические свойства алюминия при поляризации промышленным однофазным и трехфазным переменным током в растворе сульфата натрия. Рассмотрено влияние различных параметров электролиза (плотность переменного тока, концентрация раствора) на выход по току образования трехвалентных ионов алюминия в нейтральной среде. Впервые показано, что алюминий при поляризации промышленным переменным током в нейтральной среде растворяется с относительно высоким выходом по току.

Батырбеков Е. О., Рахимбаева Д. Ж., Акылбекова Т. Н., Майшинова М., Мусабеков К. Б., Жубанов Б. А. **ПРОЛОНГИРОВАННОЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ВИНКРИСТИНА ИЗ МИКРОЧАСТИЦ ГЕЛЯ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ**

Проведена иммобилизация противоопухолевого препарата циклофосфида на микрочастицах геля альгината кальция. Исследована динамика высвобождения лекарственного вещества из полимерных микрочастиц. Показана возможность использования сферогелей альгината для создания систем с пролонгированным высвобождением циклофосфида.

Батырбеков Е. О., Рахимбаева Д. Ж., Акылбекова Т. Н., Майшинова М., Мусабеков К. Б., Жубанов Б. А.

КАЛЬЦИЙ АЛЬГИНАТЫ ГЕЛІНІҢ МИКРОБОЛШЕКТЕРДЕН ВИНКРИСТИНІҢ УЗАҚ ӘСЕРЛІ БОСАП ШЫҒУЫ

Кальций альгинаты гелінің микроболшектеріне ісікке қарсы дәрі винкрестин препаратын иммобилизациялау жүргізілді. Полимерлі микроболшектерін дан дәрілік препаратын босатылу динамикасы зерттелген. Альгинат сферогельдерін винкрестиннің узак әсерлі босап босан жүйесін жасауға қолдану мүмкіндігі корсетілген.

Bortnikova K., Asilchanov J., Ratnikova I., Kurmankulov N., Yerzhanov K.

ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF 2,6-DIARYLSUBSTITUTED PIPERIDIN-4-ONES AND ITS DERIVATIVES (review)

In the clause have brief review blighty and foreign literature presented about biological activity of 2,6-diarylsubstituted piperidin-4-ones and its derivatives.

Бортникова К.А., Асылханов Ж.С., Ратникова И.А., Құрманқұлов Н.Б., Ержанов Қ.Б.

2,6-ДИАРИЛОРЫНБАСҚЫШЫ БАР ПИПЕРИДИН-4-ОНДАР ЖӘНЕ ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ АНТИБАКТЕРИАЛДЫ БЕЛСЕНДІЛІГІ (шолу)

Мақалада 2,6-диарилорынбасқан пиперидин-4-ондар және оның туындыларының биологиялық активтілігіне отандық және шетелдік әдебиеттерден қысқаша шолулар жүргізілген.

Botabekova T. K., Batyrbekov E. O., Akylbekova T. N., Maishinova M., Zhurgumbaeva G. K., Meermanova Zh. B., Zhubanov B. A.

APPLICATION OF POLYMERS FOR TREATMENT OF VITREOUS DETACHMENT

Possibility of application of natural and synthetic polymers for treatment of vitreous detachment was shown.

Ботабекова Т. К., Батырбеков Е. О., Акылбекова Т. Н., Майшинова М., Жургумбаева Г. К., Меерманова Ж. Б., Жубанов Б. А.

ШЫНЫТҮРІНДЕГІ ДЕНЕЛЕРДІҢ ҚАТПАРЛАНУЫН ЕМДЕУ ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІСІН ҚОЛДАНУ

Шы нытүріндегі денелердің қатпарлануын емдеу үшін табиғи және синтетикалық полимерлердің қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

Jumadilov T.K., Bekturov E.A., Torebekov O.T.

PECULIARITIES OF FORMATION OF MICROPARTICLE OF TRANSITIVE METALS ON VINYL POLYMER MATRIX

The influence of a metal on the microarticle in presence of polyvinylpyrrolidone (PVPD) and polyvinyl alcohol (PVA) is studied.

Жұмаділов Т. Қ., Бектұров Е.Ә., Төребеков О.Т.

АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАР МИКРОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ВИНІЛДІ ПОЛИМЕРЛЕР МАТРИЦАСЫНДА ҚАЛЫПТАСУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Поливинилпирролидон (ПВПД) және поливинил спирт (ПВС) қатысында микробөлшектердің қалыптасуына металл табиғатының әсері зерттелді.

Ergozhin E.E., Kalieva B.K., Bektenov H.A., Kabulova G.K., Nikitina A.I.

SORPTION IONS OF MERCURY (II) NEW PHOSPHATE CATION EXCHANGES ON THE BASIS OF VEGETATIVE RAW MATERIALS

Sorption ions of mercury (II) new phosphate cation exchanges on basis of a clap, wheaten straw and a cane is investigated.

Ергожин Е.Е., Қалиева Б.Қ., Бектенов Н.Ә., Кабулова Г.К., Никитина А.И.

ӨСІМДІК ТЕКТІ ШИКІЗАТ НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ФОСФОРҚЫШҚЫЛДЫ КАТИОНИТТЕРДІҢ СЫНАП (II) ИОНДАРЫН СІңІРУІ

Мақта, бидай сабаны және қамыс негізіндегі жаңа құрамында фосфор бар катиониттердің сынап (II) иондарын сіңіруі зерттелді.

Zhakitova G.U.

SYNTHESIS OF CALCIUM SILICOPHOSPHATES IN CONDITION OF GETEROCOAGULATION

In condition of geteroocoagulation calcium silicates and silicaphosphates were synthesized in systems « $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{MSiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ » and « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{MSiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ». The phase and molecular structure of thermal treatment products was determined by IRS and X-ray powder analysis. It is established that preparing of the crystalline materials in researched systems depends on the nature of calcium salts and the module of primary silicate.

Жакитова Г.Ұ.

**КАЛЬЦИЙ СИЛИКОФОСФАТТАРЫН ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИЯ
ЖАҒДАЙЫНДА СИНТЕЗДЕУ**

« $\text{CaCl}_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{MSiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ » және « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{MSiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ » жүйелерде гетерокоагуляция жағдайында кальцийдің силикаттары мен силикофосфаттары синтезделген. ИҚС және РФА әдістері арқылы термоөңделген өнімдердің фазалық және молекулалық құрамдары анықталып, зерттелген жүйелерде кристалдық материалдардың түзілуі кальций тұзының табиғаты мен бастапқы силикаттың модуліне тәуелділігі анықталған.

Zhubanov B. A., Batyrbekov E. O., Rakhimbaeva D. Zh., Musabekov K. B.,

POLYMERIC MICROPARTICLES WITH PROLONGED ANTICANCER ACTION

In the short review article polymeric microparticles with prolonged anticancer action were considered.

Жұбанов Б. А., Батырбеков Е. О., Рахимбаева Д. Ж., Мусабеков К. Б.

УЗАК УАҚЫТТЫҚ ІСІККЕ ҚАРСЫ БАР ПОЛИМЕРЛІК МИКРОБОЛШЕКТЕР

Бұл шолу мақалада узак уакыттык ісікке қарсы бар полимерлік микроболшектер карастырылган.

Жунусбекова Н.М.

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК
ГИДРОКСИМЕТАКРИЛАТА И 2-ГИДРОКСИАКРИЛАТА ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

2-

Изучены синтез и характеристика взаимопроникающей сетки и гидрогелей на основе 2-гидроксиакрилата и 2-гидроксиметакрилата. Проведена иммобилизация порфирина и авидина на модифицированных образцах полимера.

Жүнісбекова Н.М.

**ДЕНЕДЕГІ ТЕРІ ИНЖЕНЕРИЯСЫНА 2-ГИДРОКСИМЕТАКРИЛАТЫҢ ЖӘНЕ
2-ГИДРОКСИАКРИЛАТЫҢ ПОЛИМЕРЛІК ТОРЛАРЫҢ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ СИПАТТАУ**

2-гидроксиметакрилатың және 2-гидроксиакрилатың полимерлік торларың синтездеу және сипаттау зерттелді. Модифицирленген полимердің үлгілерінде порфиринің және авидиннің иммобилизациялануы жүргізілді.

Kabdraisova A.Zh., Kanitar K., Yu V.K., Praliyev K.D., Baytursynova A.P.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SOME ETHERS OF 1-(2-ETHOXYETHYL)-4-PHENYLETHYNYL-4-HYDROXYPIPERIDINE

Synthesis of methoxyethyl, phenoxypropyl and phenoxybutyl ethers of 1-(2-ethoxyethyl)-4-phenylethynyl-4-hydroxypiperidine had been carried out by interaction of phenyl acetylene alcohol with methoxy- phenoxyalkyl bromides in presence of mixture of KOH, K_2CO_3 and catalyst TBAB at MW radiation for 2-5 min.

Кабдраисова А.Ж., Канитар К., Ю В.К., Пірәлиев Қ.Ж., Байтурсынова Г.П.

**1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-ФЕНИЛЭТИНИЛ-4-ГИДРОКСИПИПЕРИДИННІҢ КЕЙБІР ЖӘЙ
ЭФИРЛЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫСЫ МЕН СИНТЕЗІ**

2-5 Мин аралығында микротолқын жарығында ТБАБ межфазалық катализатор және КОН, K_2CO_3 қатысында фенилацетиленді спирттің метокси- және феноксиалкилбромидпен әрекеттесуінен 1-(2-этоксидтил)-4-фенилэтинил-4-гидроксипиперидиннің жай метоксиэтилді және феноксипропилді және феноксибутил эфирлердің синтезі жүзеге асырылды.

Kabulova G.K., Nikitina A.I., Ergozhin E.E., Bektenov H.A.

**SORPTION PROPERTIES OF CATIONITES ON A BASE OF GLYCIDYLMETHACRYLATE AND
SUNFLOWER-SEED OIL IN RELATION TO NICKEL (II) IONS**

Sorption properties of new carboxylic and phosphate cationites on a base of glycidylmethacrylate and sunflower-seed oil in relation to Ni^{2+} ions have been studied.

Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ерғожин Е.Е., Бектенов Н.Ә.

ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ ЖӘНЕ КҮНБАҒЫС МАЙЫ НЕГІЗІНДЕГІ КАТИОНИТТЕРДІҢ НИКЕЛЬ (II) ИОНДАРЫ БОЙЫНША СІҢІРУ ҚАБІЛЕТТІЛІКТЕРІ

Глицидилметакрилат және күнбағыс майы негізіндегі жаңа карбоксилді және фосфорқышқылды катиониттердің Ni^{2+} иондарын сіңіруі зерттелді.

Kairbekov Zh.K., Malibekova G.A., Kishibayev K.O., Ermoldina E.T.

INFLECTED POLYMER-METALLIC CATALYST ON BASE OF PALLADIUM – POTASSIUM HUMAT

Various synthesis' methods of on base of palladium – potassium humat inflected polymer-metallic catalysts were discussed in this work. On these catalysts hydrogenization activities depending on prepare methods, type and properties of potassium humat.

Қайырбеков Ж.Қ., Малибекова Г.А., Кишибаев Қ.О., Ермолдина Э.Т.

ПАЛЛАДИЙ МЕН ГУМАТ КАЛИЙ НЕГІЗІНДЕГІ ОТЫРҒЫЗЫЛҒАН ПОЛИМЕРМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЛАР

Бұл жұмыста палладий мен гумат калий негізіндегі отырғызылған полимерметалдық катализаторлардың әртүрлі синтездеу әдістері қарастырылған. Осы катализаторларда гидрлеу реакциялар белсенділіктерінің оларды дайындау әдісінен және қолданылған калий гуматтарының түрі мен қасиеттеріне тәуелдіктері қарастырылған.

Kaliev A.T., Yeskaliyeva B.K., Burasheva G.Sh.

SUPERCritical FLUID EXTRACTION WITH CO₂ OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENTS FROM *Alhagi kirghisorum Schrenk*

Some facts about the use of the supercritical fluid extraction with CO₂ for the isolation of biologically active components from the *Alhagi kirghisorum Schrenk* are given in this paper. Four extracts the compositions of which were identified by the method of gas-liquid chromatography with mass-spectroscopy were obtained as the result of the variation of technological parameters. The extract with biologically active complex was obtained using supercritical fluid extraction with CO₂.

Қалиев А.Т., Есқалиева Б.Қ., Бурашева Г.Ш.

ҚЫРҒЫЗДЫҚ ЖАНТАҚ ШӨБІН (*Alhagi kirghisorum Schrenk*) ЖОҒАРҒЫКРИТИКАЛЫҚ ФЛЮИДТІ СО₂-ЭКСТРАКЦИЯЛАУ

Бұл мақалада жантақтың жер беті бөлігінен биологиялық белсенді заттар алу үшін жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) СО₂-экстракцияны қолдану туралы мәліметтер келтірілген, технологиялық параметрлерді өзгерту нәтижесінде төрт экстракт алынып, олардың құрамдары масс-спектроскопияны қолдана отырып газ-сұйық хроматографиясы әдісімен анықталды. Жоғарыкритикалық флюидті (ЖКФ) СО₂-экстракцияны қолдана отырып биологиялық белсенді кешені бар экстракт алынды.

Kurbatov A.P.

PASSIVATING PROCESSES ON THE CATHODES OF LITHIUM-THYONYLCHLORIDE SYSTEM ELEMENTS

The method of the category of breadboard models and хронопотенциометрии certain The parameters of cathode passivation of lithium - thyonylchloride current sources is determined by discharge of models and by chronopotentiometry.

Positive influence on the category of elements of introduction in electrolyte strong aprotonic acids and the substances providing loosening structures of salt adjournment in interstic of the cathode at restoration thyonylchloride is established.

Курбатов А.П.

ПАССИВАЦИЯСЫНЫҢ ЭЛЕМЕНТТЕР ЖҮЙЕ ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИД КАТОДЫНЫҢ ПРОЦЕСІ

Жұмыс кезінде элемент литий-тионилхлорид катодының пассивациясының қасиеттері хронопотенциометрия және үлгілердің жасандыруы әдістерімен анықталды. Тионилхлоридті тотықсыздандыру кезінде катодтың порларында пайда болатын түзді шөгінділерінің құрылыстарын қопсытатын күшті апротонды қышқылдарды және заттарды электролитке қосу арқылы элементтің жасандыруына жақсы әсер беретіні анықталды.

Litvinenko G.S, Iskakova T.K.

THE ENERGETICAL SCHEME OF DIRECT, REVERSE AND EXCHANGE FAVORSKY REACTION

The energetical scheme of direct, reverse and exchange Favorsky reactions were suggested.

Литвиненко Г.С., Ысқақова Т.Қ.

ФАВОРСКИЙДІҢ ТУРА, КЕРІ ЖӘНЕ АЛМАСУ РЕАКЦИЯЛАРЫНЫҢ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ СХЕМАЛАРЫ

Фаворскийдің тура және алмасу реакциясы кезіндегі жүретін процестердің энергетикалық принципиялық схемалары келтірілген.

Mamytbekov G.K., Raimkhanov A.E., Smailov E.K., Kozhakhmetov S.K.

NEW METHOD OF INTENSIFICATION OF GEOTECHNOLOGICAL WELLS AT IN-SITU LEACHING

A new method of mechanical and chemical processing of colmatated geotechnological wells by hydrodynamic cavitation device in combination with the chemicals at in-situ leaching is proposed.

Мамытбеков Г.Қ., Райымханов А.Е., Смайлов Е.Қ.

ГЕОТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҚҰБЫРЛАР ЖҮМЫСЫН ИНТЕНСИФИКАЦИЯЛАУДЫҢ ЖАҢА ТӘСІЛІ

Бітелген геотехнологиялық құбырларды қайта жөндеудің жаңа гидродинамикалық кавитация әдісі ұсынылды.

Mun G.A., Suleymenov I.E., Semenyakin N.V., Zaitova L.I., Dergunov M.A., Zhetpisbayev Sh.P., Boranbayeva L.E.

NOVEL TYPE OF IMAGING SYSTEM BASE ON THERMOSENSITIVE POLYMERS

It is shown that phase transitions in solutions of thermosensitive polymers can be initiated with help of direct heating by alternate electric current. It was established that characteristic time of phase transitions in aqueous solution of poly-N-isopropylacrylamide and methylcellulose, which followed by sharp increasing of light-scattering ability (turbidity) of medium, makes these physicochemical systems potentially useable for application in imaging systems, particularly in new type of display screens. At the same time sufficiently high speed of phase transition is able to provide required frame rate of imaging.

Мун Г.А., Сүлейменов И.Э., Семенякин Н.В., Зайтова Л.И., Дергунов М.А., Жетпісбаев Ш.Р., Боранбаева Л.Е.

ТЕРМОСЕЗІМТАЛ ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ КЕСКІНДІ БЕЙНЕЛЕУ ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ ЖАҢА ТҮРЛЕРІ

Термосезімтал полимерлер ерітінділеріндегі фазалық ауысуларды ауыспалы электр тоғының көмегімен тікелей қыздыру арқылы инициирлеу мүмкіндігі көрсетілген. Ортаның жарықшашырату

қабілеттілігінің (лайлылығы) күрт артуы арқылы жүретін поли-N-изопропилакриламидтің және метилцеллюлозін сулы ерітінділеріндегі фазалық ауысуларға тән уақыт бұл физика-химиялық жүйелерді кескіндерді бейнелеуге, атап айтқанда, жаңа типті дисплейлі экрандарда қолдануға мүмкіндік береді. Бұл кезде фазалық ауысудың жоғары жылдамдығы кескіндердің кадрларының қажетті ауысу жиілігін қамтамасыз етуге қабілетті болады.

Musabekov K.B., Ospanova Zh.B., Aidarova S.B., Zamzin N.N., Amanzholov M., Isachov M.O.

THE FOAM FORMERS BASED ON KERATIN RAW MATERIAL

The optimal cause worked on for reception foam formers based on keratin alkali hydrolysis. Dependence quality foam formers of interrelation separate component settled in reactionary blend.

Мұсабеков Қ.Б., Оспанова Ж.Б., Айдарова С.Б., Замзин Н.Н., Аманжолов М., Исахов М.О.

КЕРАТИН НЕГІЗІНДЕГІ КӨБІК ТҮЗГІШТЕР

Кератин негізіндегі көбіктүзгіштер сілтілік гидролиз әдісімен алынудың оңтұмалды жағдайлары өңделген. Көбіктүзгіштердің сапасы реакциялық қоспасындағы әр түрлі компоненттердің қатынасымен анықталған.

Sarieva R.B.

REDUCTION OF COMPOSITE FILM ON THE BASIS OF ALICYCLIC POLYIMIDE

In the work the intaction of composite film on the basis of alicyclic polyimide with additives of organic montmoryllonge in presence of anticoagulant (fragile film) has been reduced. The intacting transparent film was obtained by introduction of fragile material as prepreg into polycondensation process at ratio polyimide:prepreg=80:20 mas %. The film was characterized by TGA method, mechanical properties were determined.

Сариева Р.Б.

АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТЕР НЕГІЗІНЕН АЛАНҒАН КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ПЛЕНКАЛАРДЫҢ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

Бұл жұмыста алициклді полиимидтерге монтмориллонит және антикоагулянт қосу арқылы композициялық пленканы толық тотықсыздандру нәтижесінде термиялық қасиеттері жақсартылған пленка алінді. Пленканы ТГА арқылы идентификациялап және механикалық қасиеттері толық зерттелді.

Kharlamova T.V., Gabdrakipov V.S.

QUANTUM-CHEMICAL RESEARCH OF THE MOLECULE 1,4-BISHYDROXY9,10-ANTHRAQUINONE

In article results of quantum-chemical research of a molecule 1,4-bishydroxyanthraquinone are resulted. With use of quantum-chemical settlement methods AM1, PM3, RM1 parameters of a molecule and its characteristics are determined.

Харламова Т.В., Габдракипов В.З.

1,4-ДИГИДРОКСИАНТРАХИНОННЫҢ КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

Жұмыста 1,4-дигидроксиантрахинонның молекуласының кванттық-химиялық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Байланыстардың реттілігі мен ұзындығына, атомдағы зарядтарына есептеулер жүргізілді. Молекуланың негізгі энергетикалық сипаттамалары есептелді.

Shilina Y.A., Sailaukahanuly Y., Kabulov A.T., Nechipurenko S.V., Nauryzbayev M.K.

STUDY OF PROPERTIES OF CARBON CONTAINING MATERIALS IN RELATION TO TRANSFORMATION PRODUCTS OF LIQUID ROCKET FUEL

The purpose of this work is to study sorption process of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine by using carbon content sorbents on the basis of vegetative and carbon minerals of Kazakhstan. As the result of this work, the efficiency of using the materials being investigated for sorption of unsymmetrical dimethylhydrazine transformation products taking 1-methyl-1H-1,2,4-triazole and formaldehyde dimethylhydrazone as an example has been proved.

Шилина Ю.А., Сайлауханұлы Е., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Наурызбаев М.К.

СҰЙЫҚ ЗЫМЫРАН ОТЫННЫҢ ТРАНСФОРМАЦИЯ ӨНІМДЕРІНЕ ҚАТЫСТЫ КӨМІРТЕК ҚҰРАМДЫ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Жұмыстың мақсаты - Қазақстанның өсімдік текті және көміртек минералды шикізат негізіндегі көміртек құрамды сорбенттермен симметриялы емес диметилгидразиннің трансформация өнімдерінің сорбциялану процестерін зерттеу. Жүргізілген жұмыстардың нәтижесінде симметриялы емес диметилгидразиннің 1-метил-1H-1,2,4-триазол және диметилгидразон формальдегид мысалындағы трансформация өнімдерін сорбциялауға зерттелетін материалдардың қолдану перспективтілігі дәлелденген.

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

17 марта 2010 г. исполнилось 70 лет известному ученому нашей страны в области IT-технологий **Когай Галине Давыдовне**.

КОГАЙ ГАЛИНА ДАВЫДОВНА
кандидат технических наук, профессор,
член-корреспондент Международной Академии информатизации
Казахстана, заслуженный работник КарГТУ



В 1963 г. Когай Г.Д. окончила Карагандинский государственный педагогический институт с присвоением квалификации «Физика и общетехнические дисциплины». После окончания института работала в Карагандинском НИУИ в лаборатории вычислительной техники. С 1967 г. работает в Карагандинском политехническом институте (КарПТИ, в настоящее время КарГТУ) ассистентом, старшим преподавателем, доцентом, профессором, заведующей кафедрой «Вычислительная техника и программное обеспечение» КарГТУ. За период работы в вузе проводила лекционные, практические и лабораторные занятия по курсам: «Информатика», «Теория принятия решений», «Математические основы информатики», «Теория вероятностей и математическая статистика», «Статистические методы», «Математические методы оптимизации», «Экспертные системы», «Теория принятия решений».

В 1979 г. защитила кандидатскую диссертацию в Рижском политехническом институте на тему: «Исследование и оптимизация имитационным моделированием подразделения в структуре управления производственного объединения (на примере объединения Карагандагормаш)».

Имеет 157 печатных трудов, 6 монографий, более 25 учебных пособий, электронных учебников, слайд-, видео- и мультимедийные лекции.

Когай Г.Д. принимает участие в разработке новых форм и методов проведения учебных занятий. На кафедре ВТ и ПО по дистанционному обучению ею разработаны электронные учебники по дисциплинам "Информатика", "Математические основы информатики", «Теория вероятностей и математическая статистика», «Экспертные системы», «Математические методы оптимизации».

Когай Г.Д. является председателем методического бюро факультета информационных технологий. Ведет большую учебно-методическую работу. За активную научно-педагогическую деятельность имеет ряд благодарностей с занесением в трудовую книжку, награждена Почетной грамотой за высокие показатели в научно-исследовательской работе и в связи с Днем науки, награждена медалью "Ветеран труда", за выдающиеся заслуги перед университетом присвоено звание «Заслуженный работник КарГТУ». В 2009 г. награждена Почетной грамотой Акимата Карагандинской области за активное участие в общественно-политической жизни области.

НТО «КАХАК» от всей души поздравляет **Галину Давыдовну**
с Юбилеем – 70-летием со дня рождения,
и желает крепкого здоровья, новых научных побед и талантливых учеников!!!

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

1. Журнал «Известия НТО «Кахак» публикует написанные на русском, казахском, английском, корейском языках оригинальные статьи, обзоры. Журнал дает информацию, связанную с деятельностью общества под рубрикой «ХРОНИКА НТО «Кахак».
2. В оригинальных статьях могут рассматриваться результаты как теоретических, так и прикладных НИР.
3. Авторы, желающие опубликовать обзорную статью, должны предварительно согласовать ее тематику, представив аннотацию на 1-2 стр. В обзорах следует освещать темы, представляющие достаточно общий интерес по выбранной тематике или отражающие какой-либо важный аспект применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Допускается обобщение результатов многолетних исследований научных коллективов.
4. Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4. Статья должна начинаться с введения. В нем должны быть даны: содержательная постановка рассматриваемого в статье вопроса, краткие сведения по его истории, отличие предлагаемой задачи от уже известных, или преимущество излагаемого метода по сравнению с существующим. Основная часть статьи должна содержать формулировку задачи и предлагаемый метод ее решения, заключительная часть – краткое обсуждение полученных результатов и, если возможно, пример, иллюстрирующий их эффективность и способы применения.
5. К статье прилагается АННОТАЦИЯ с названием статьи, ФИО авторов, названием организации на русском, казахском и английском языках.

Требования к оформлению рукописей

Статьи представляются в электронном виде (в текстовом редакторе MS WinWord 97 (95), формулы набираются с помощью редактора MS Equation 3.0 (2.0) или Chem.Draw.

Шрифт Times New Roman (Сут) 12 pt. Интервал 1. Поля: верхнее - 2.0 см, нижнее - 2.0 см, левое – 2 см, правое – 2.0 см. Абзац – красная строка – 1 см.

Статья представляется в одном экземпляре и на электронном носителе, подписывается авторами с указанием сведений об авторах: имени, отчества, почтового домашнего и служебного адресов, места работы и телефонов.

Образец оформления статьи:

РАЗРАБОТКА ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА

Тен В.Б., Даулетьярова А.С., Канатбаев С., Михалев А.Н.

Научно-исследовательский ветеринарный институт

saule.daugalieva@mail.ru

В статье приводится методика изготовления препарата, предназначенного для лечения и профилактики бруцеллеза животных и результаты его испытания на лабораторных животных.

Создание новых препаратов осуществляется путем синтеза перспективных соединений, модификаций молекул широко известных препаратов и путем разработки комплексных препаратов.

Литература:

Ten V.B., Dauletyarova A.C., Kanatbaev C., Mihalev A.N.

DEVELOPMENT OF THE CHEMOTHERAPEUTIC PREPARATION

In article the technique of manufacturing of the preparation intended for treatment and preventive maintenance brucellosis of animals and results of his test for laboratory animals is resulted.

Тен В., Даулетьярова А.С., Канатбаев С., Михалев А.Н.

ХИМИОТЕРАПИЯЛЫҚ ПРЕПАРАТТЫ ӨНДЕУ

Мақалада жануарларды бруцеллезден емдеу және алдың алуға арналған препараттың өндеу әдістемесі және оны зертханалық жануарларда тексеру нәтижелері келтірілген.

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Подписано в печать 02.04.2010 г.
Печать трафаретная. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Тираж 500 экз.