

ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2016, № 4 (55)

Алматы, 2016

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2016 г., № 4 (55)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Пак И.Т. – заслуженный деятель науки и техники РК,
доктор технических наук, профессор

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Бияшев Р.Г. – доктор технических наук, профессор; **Кан В.М.** – доктор сельскохозяйственных наук; **Ким Н.Х.** – кандидат технических наук, профессор; **Мукашев Б.Н.** – доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК; **Мун Г.А.** – доктор химических наук, профессор, *заместитель главного редактора*; **Сон Э.Е.** – доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Москва, РФ); **Цой О.Г.** – доктор медицинских наук, профессор; **Цой С.В.** – доктор технических наук, профессор; **Khatskevich V.Kh.** – доктор технических наук, профессор (Нью-Йорк, США); **Kim Byung-Soo** – PhD (Сеул, Республика Корея); **Park Kinam** – PhD, профессор (Уэст Лафейетт, США); **Ю В.К.** – доктор химических наук, профессор, *ответственный секретарь*; **Югай О.К.** – кандидат химических наук, *зам. ответственного секретаря*.

EDITOR-IN-CHIEF

Pak I.T. - Honored Worker of Science and Technology of Kazakhstan,
Doctor of Technical Sciences, professor

THE EDITORIAL BOARD:

Biyashev R.G. – Doctor of Technical Sciences, professor; **Kan V.M.** – Doctor of Agricultural Sciences; **Kim N.Kh.** – Candidate of Technical Sciences, professor; **Mukashev B.N.** – Doctor of Physico-mathematical Sciences, professor, NAS RK academician; **Mun G.A.** – Doctor of Chemical Sciences, professor, *Deputy Chief Editor*; **Son E.E.** – Doctor of Physico-mathematical Sciences, professor, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation); **Tsoy O.G.** – Doctor of Medical Sciences, professor; **Tsoy S.V.** – Doctor of Technical Sciences, professor; **Khatskevich V.Kh.** – Doctor of Technical Sciences, professor (New-York, USA); **Kim Byung-Soo** – PhD (Seoul, Republic of Korea); **Park Kinam** – PhD, professor (West Lafayette, USA); **Yu V.K.** – Doctor of Chemical Sciences, professor, *Managing Editor*; **Yugay O.K.** – Candidate of Chemical Sciences, *Deputy Managing Editor*

Учредитель: Научно-техническое общество «КАХАК»

Издается с 1998 г.

Выходит 4 раза в год.

Свидетельство о регистрации издания № 1561-ж от 3 ноября 2000 г.

Выдано Министерством культуры, информатики и общественного согласия
Республики Казахстан

Подписной индекс: 74838

Подписку можно оформить в отделениях связи АО «Казпочта».

Подписка продолжается в течение года.

Адрес редколлегии и редакции:

050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 108.

телефон 8-(727)-2727902, 2916069

e-mail: izv.ntokahak@mail.ru

Сайт: www.ntokahak.kz

ISSN-1682-0533

ОБЗОР

УДК 541.64:661.857

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Бектуров Е.А.¹

¹Казахский Национальный педагогический университет им. Абая,
Алматы, Республика Казахстан
e-mail: ebekturov@mail.ru

В статье приведен обзор исследований в области полимерных наноразмерных объектов. Это – звездообразные полимеры, состоящие из центра с ветвями. Это – мицеллы на основе блоксополимеров в селективных растворителях. Это – макромолекулярные щетки, содержащие привитые на основу ветви. Это – древовидные молекулы-дендримеры. Это – многослойные структуры полимер-полимер и полимер-низкомолекулярные соединения. Это – наногели-густосшитые наноразмерные полимерные сетки.

Ключевые слова: Наночастицы, полимерные звезды, мицеллы, щетки, дендримеры, мультислои, наногели.

Мақалада полимерлі наноөлшемді нысандарды зерттеуге шолу жасалған. Бұл – тармақтар мен орталықтан тұратын жұлдыз тәріздес полимерлер. Бұл – блоксополимер негізіндегі селективті еріткіштердегі мицеллалар. Сонымен қатар, наноөлшемді диаметрлік фибриллалар. Бұл – ағаш тәріздес молекулалы дендримерлер. Бұл – құрылымы көп қатпарлы полимер-полимерлі және полимер-төмен молекулалы қосылыстар.

Тірек сөздер: нанобөлшектер, полимерліжұлдыздар, мицеллалар, щеткалар, дендримерлер, мультқабаттар, наногелдер.

In paper, different nanosized polymer objects are looked through. It is star-like polymers, consisting of centre with branches. It is micelles on the base of block copolymers in selective solvents. It is macromolecular brushes with branches grafted on skeleton. It is tree-like molecules-dendrimer. It is nanogels-often crosslinked nanosized polymer networkes.

Keywords: Nanoparticles, polymer stars, micelles, brushes, dendrimers, multilayers, nanogels.

Введение. В последнее десятилетие большое внимание привлекают наноразмерные макромолекулярные структуры. К ним относятся звездообразные полимеры, полимерные щетки, мицеллы, фибриллы, нанотрубки, дендримеры, наногели, слоистые структуры (рисунок 1).

Отметим, что размеры полимерных клубков в растворе укладываются в наноинтервал 1–100нм.

Например, размер клубков поли-2-нафталина в смеси толуол-декалин меняется от 40 до 79 нм при возрастании молекулярного веса от 25000 до миллиона.

Макромолекулы очень большой длины в предкритической области свертываются на себя, в так называемые молекулярные мицеллы с радиусом инерции от 5 до 20 нм [1].

Наночастицы полимеров можно получить методом самоорганизованного осаждения. Так, наночастицы полистирола размером 50–100 нм получены из разбавленного раствора полимера в смеси тетрагидрофуран (растворитель)–вода (осадитель) в соотношении 1:4 [2].

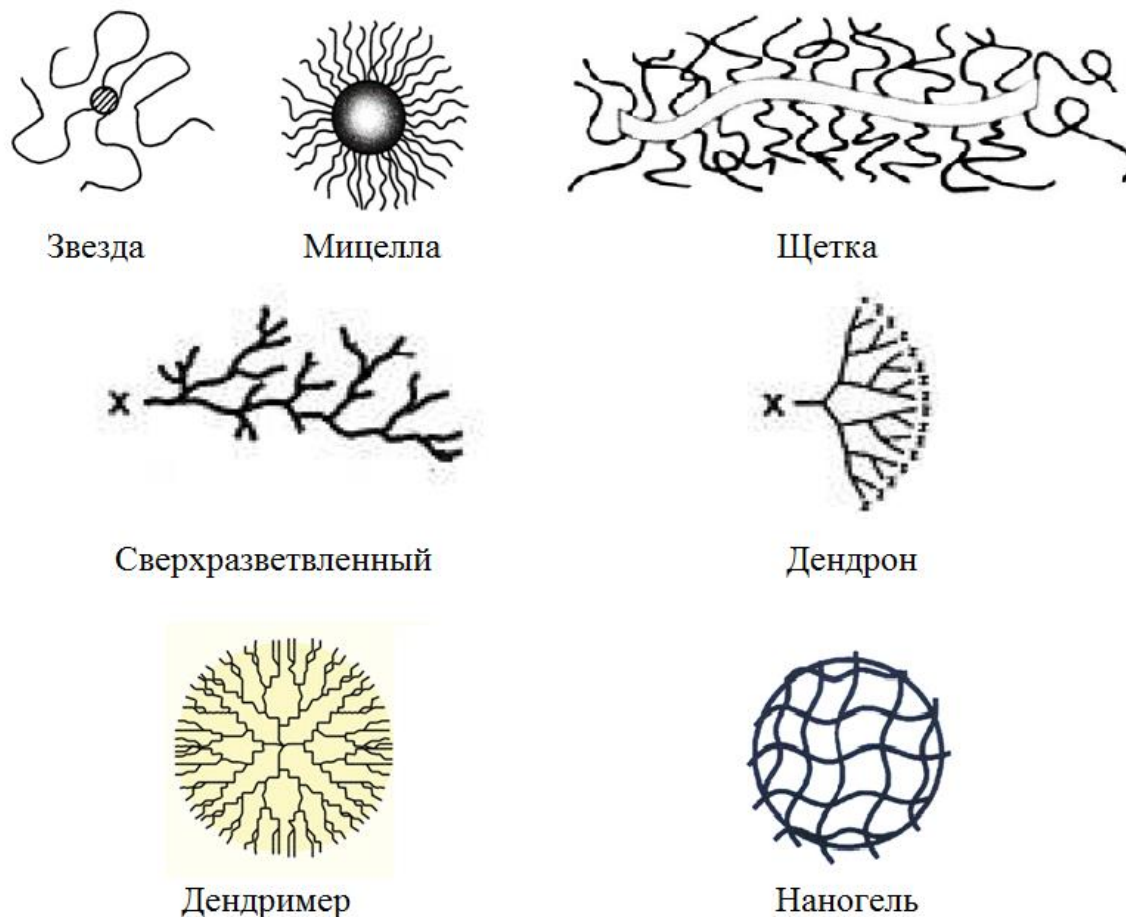


Рисунок 1 - Схематическое изображение различных полимерных наночастиц

Размер наночастиц можно регулировать изменением молекулярной массы и концентрации полимера, а также подбором системы полимер-растворитель. Для осаждения наночастиц можно также использовать ухудшение растворимости полимера при изменении температуры.

1. Звездообразные полимеры. Полимерные звезды – это структуры, имеющие ветви, исходящие из центра. Звезды могут быть одинарные, бинарные, содержащие два вида ветвей, сополимерные, где ветви представляют собой блок- или привитые сополимеры и полиэлектролитные.

Известны два метода синтеза звезд [2]. В первом методе «К» сначала получают ветви, которые затем присоединяются к центру (рисунок 2).

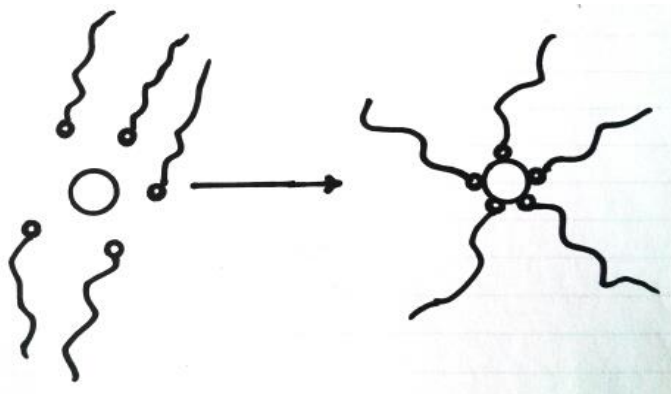


Рисунок 2 – Синтез звезд методом «К»

Во втором методе «ОТ» синтез ветвей производится на мультифункциональном иницирующем центре (рисунок 3).

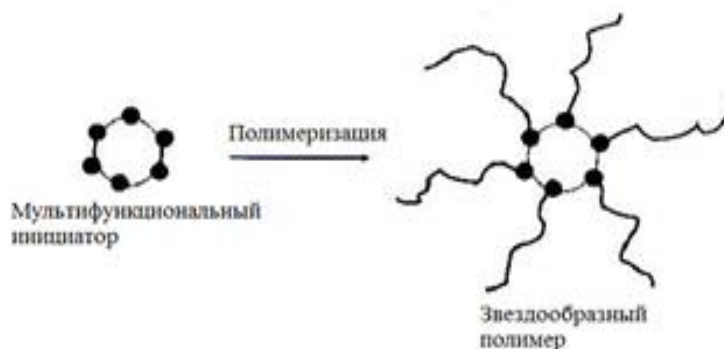


Рисунок 3 – Синтез звездообразного полимера методом прививки «ОТ»

Изучена конформация звездообразного полистирола, где в качестве центра ветвления выступает фуллерен C_{60} . Структура частиц характеризуется большей концентрацией звеньев вблизи начала ветвей и уменьшением ее к периферии. Конформацию ветвей можно представить как последовательность блоков с растущим размером от центра к краям [3].

Исследованы в тяжелой воде звезды с ядром фуллерена и лучами поливинилпирролидона (ПВПД) методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и динамического рассеяния света (ДРС). Показано, что функциональность центра равна 4, радиус инерции около 6 нм, а объем звезды больше в 3 раза [4].

Синтезированы звездообразные макромолекулы на основе привитых сополимеров ПММА-прив-ПЭПП разного состава. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ЯМР и гельпроникающей хроматографии установлено число ветвей ПММА от 1 до 14, размер звезд от 1 до 100 нм [5].

Получены амфифильные звездообразные полимеры, где каждая ветвь завершается молекулярной щеткой одинаковой длины, но отличающейся от ядра звезды химическим строением. Изучена седиментация и диффузия растворов, определен параметр b уравнения Марка-Куна-Хаувинка, равный 0,31. Синтезированы звездообразные блоксополимеры поли-(ϵ -капролактон)-блок-поли(олигоэтиленгликоль)метакрилат. Получены частицы с четырьмя ветвями. Эти макромолекулы имеют большую среднюю плотность полимерного вещества в объеме по сравнению, как с линейными макромолекулами, так и с обычными полимерными

звездами. Для описания поведения таких макромолекул использована модель «мягкого тела» [6].

Звезды с ветвями сильных полиэлектролитов и ядром силсесквиоксана получены алкилированием катионного полимера иодистым метилом. На рисунке 4 показано изображение этих звезд, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии, где можно различить, как ветви, так и ядра частиц [7].

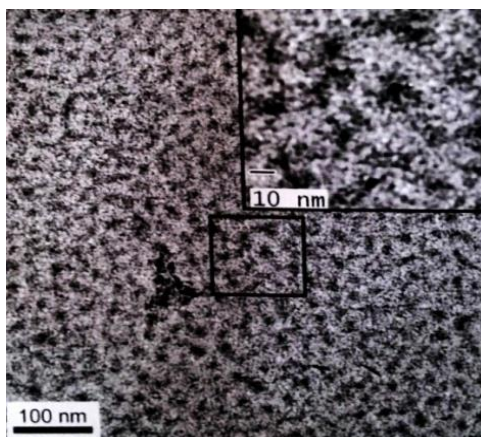


Рисунок 4 – ПЭМ-изображение полиэлектролитных звезд

На рисунках 5 и 6 показано влияние pH и концентрации низкомолекулярных солей на размер катионных полиэлектролитных звезд.

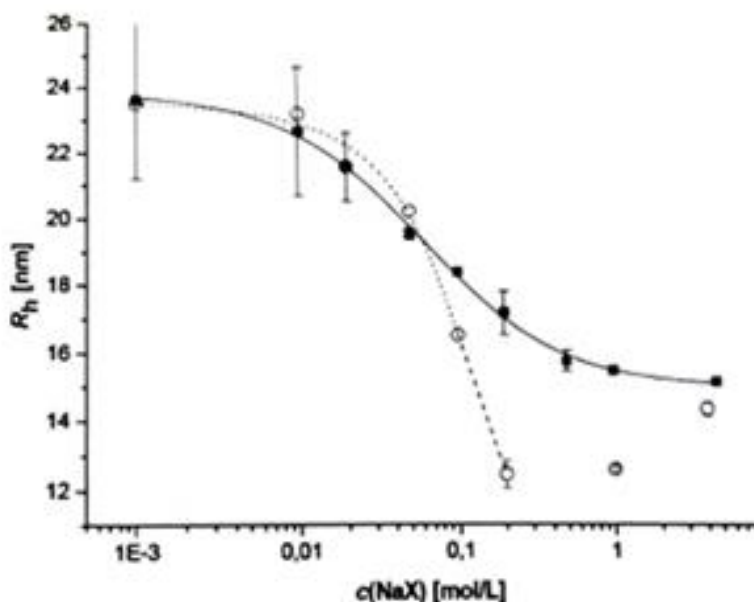


Рисунок 5 – Уменьшение радиуса инерции поликатионной звезды с ростом ионной силы

Из рисунка 6 видно уменьшение размера звезд из-за сворачивания их полиэлектролитных лучей вследствие снижения заряженности.

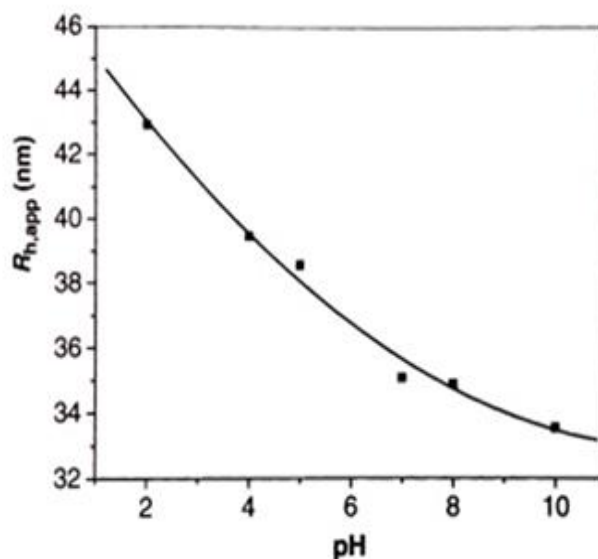


Рисунок 6 – Уменьшение радиуса инерции поликатионной звезды с ростом pH

2. *Мицеллы.* Полимерные мицеллы сферической или цилиндрической формы получают в результате самоорганизации блоксополимеров в селективных растворителях для одного из блоков. Еще Садрон применил понятие молекулярная мицелла к блок- и привитым сополимерам в растворе [8].

Обзор ранних работ по структуре макромолекул блок- и привитых сополимеров в растворе приведен в монографии [9].

Сополимер олигоэтиленгликольметакрилат-блок-стирол-со-винилбензил хлорид синтезирован методом живой полимеризации. В результате процесса самоорганизации в воде образуется мицелла с ядром ПС-ВБХ и короной из ОЭГМА. Получена кривая МВР и размеры сферических наночастиц около 30 нм методами ПЭМ и динамического рассеяния света. Показана возможность использования мицелл в терапии как контейнеров для доставки окиси азота [10].

Синтезированы мицеллы смешиванием в селективном растворителе ПС с одной стороны сополимера полистирол-блок-полиэтил-4-винилпиридиний бромид – сильный полиэлектролит и с другой стороны сополимера полистирол-блок-полиакриловая кислота или полистирол-блок-поли-4-винилпиридин – слабые полиэлектролиты. Образующиеся мицеллы содержат сольвофобное ядро ПС и смешанную корону из сильного и слабого полиэлектролита. Установлена их сферическая структура и предложена трехслойная структура мицелл методом ПЭМ, скоростной седиментации, светорассеяния, а также решающее влияние сильного полиэлектролита на устойчивость и молекулярно-массовые характеристики смешанных мицелл [11].

Блоксополимер полистирол-блок-поливинилпиридин в селективном растворителе ПВП в воде образует мицеллу с гидрофобным ядром из блоков полистирола и гидрофильной опушкой из блоков поливинилпиридина, поддерживающей частицу в растворе (рисунок 7). При переходе в органический растворитель – толуол (селективен к ПС) происходит инверсия структуры – образуется наночастица с ядром ПВП и опушкой из ПС [12].

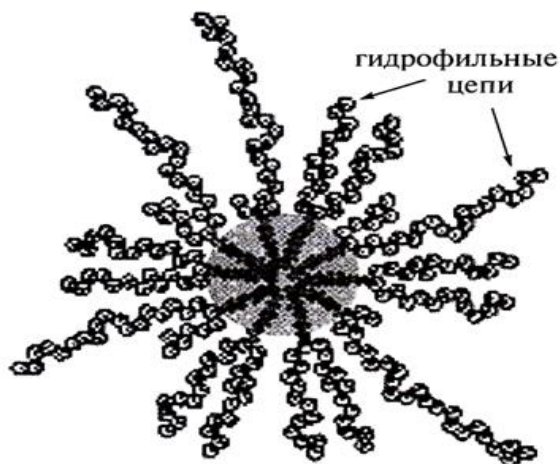


Рисунок 7 – Мицелла на основе сополимер ПС-блок-П4ВП в воде – селективном растворителе блоков П4ВП

Методами равновесного диализа вискозиметрии, светорассеяния и дифференциальной рефрактометрии изучены растворы триблоксополимера полистирол-блок-полибутадиен-блок-полистирол в смешанных растворителях диоксан-этанол. Добавление этанола, селективного осадителя полибутадиена, приводит к образованию полимолекулярных мицелл. Это очень компактные частицы с размером 20–30 нм большого молекулярного веса до 15 миллионов, содержащие до 110 макромолекул сополимера [13].

Варьируя молекулярный вес сополимеров ПС-ПВП и их соотношение в смешанном растворе, можно получить пленки мозаичной структуры, где большие гексагональные мицеллы окружены малыми (рисунок 8). На рисунке 8 приведено ПЭМ-изображение упорядоченного ансамбля мицелл, полученного для раствора смеси двух сополимеров ПС-ПВП разного молекулярного веса [14].

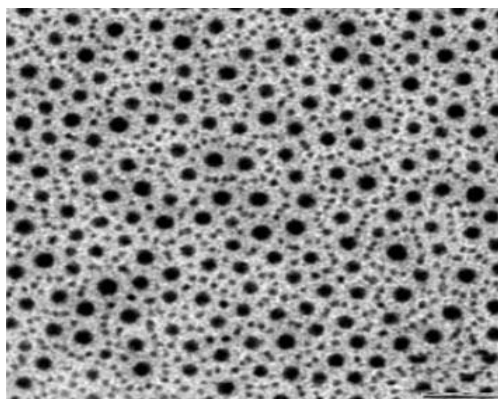


Рисунок 8 – ПЭМ снимок ансамбля мицелл на основе смешанного раствора ПС-ПВП разного молекулярного веса

Методом самосборки можно получить и цилиндрические мицеллы. Такие структуры получены для блоксополимера полиферроценилсилоксан-блок-полидиметилсилоксан в гексане – селективном растворителе полидиметилсилоксана [15]. Здесь ядро частицы формируется из полиферроценилоксана, а поддерживающую корону образует полидиметилсилоксан.

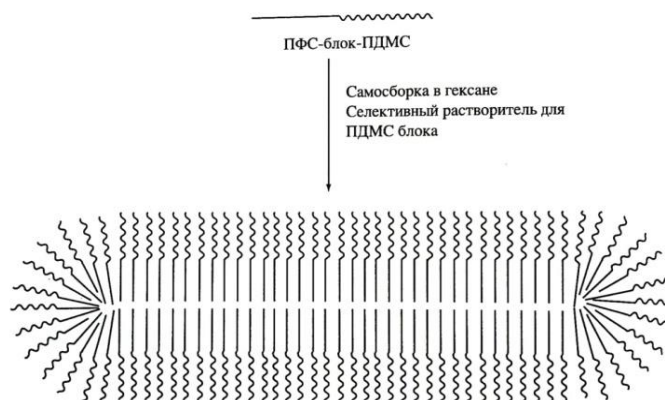


Рисунок 9 – Самоорганизация блок-сополимера ПФС-блок-ПДМС в гексане с образованием цилиндрических мицелл

На основе двух сополимеров ПВП-блок-ПС и полиизопропилакриламид(ПИПАА)-блок-ПС получены бинарные мицеллы с сольвофобным ядром ПС и смешанной короной из ПИПАА и ПВП, т.е. волосатая частица с лучами двух видов. Синтезированные мицеллы являются рН или температурочувствительными, причем изменение рН или температуры приводит к образованию одинарных наночастиц с разной морфологией [16].

Цилиндрические мицеллы длиной несколько тысяч нанометров и диаметром ядра около 8–10 нм образуются путем самоорганизации в смеси ТГФ-вода сополимера ПЭГ-блок-олигофениленвинилена (ОФВ) со структурой клубок-стержень [17]. Методами ПЭМ малоуглового рентгеновского рассеяния и малоуглового рассеяния нейтронов установлен способ упаковки макромолекул, где гидрофобное ядро ОФВ окружено опушкой ПЭО. В ядре стержни ОФВ собраны параллельно друг другу как спички (рисунок 10).



Рисунок 10 – Цилиндрическая мицелла на основе блок-сополимера

3. *Фибриллы. Нанотрубки.* Деформация аморфных полимеров, в частности, в адсорбционно активных средах, сопровождается их растрескиванием (крейзинг) и последующим самопроизвольным возникновением регулярных периодических наноразмерных фибриллярно-пористых структур [18].

На рисунке 11 приведена схема фибриллярно-пористой структуры при деформации полимера [19].

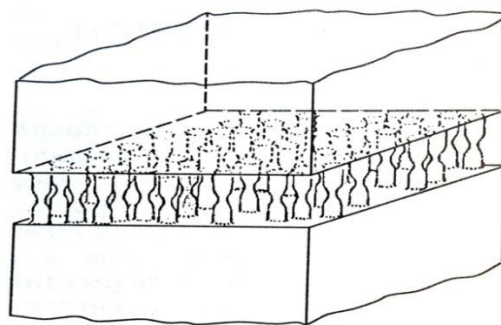


Рисунок 11 – Схематическое изображение возникновения наноразмерных фибриллярно-пористых структур при растяжении полимеров

Размеры фибрилл и пор в крейзированных полимерах были определены методами малоуглового рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). В таблице 1 приведены размеры фибрилл и пор в крейзированном полимере.

Таблица 1 – Параметры пористой структуры крейзированных полимеров

Системы	d-диаметр фибрилл, нм	D – диаметр пор	
		МУРР	ДСК
ПЭТФ/ГЭ	8,0	6,0	6,5
ПЭТФ/ТДК	10,5	7,0	5,0
ПК/ТДК	29,0	7,0	5,0
ПА-6/ЦС	8,3	4,6	5,0
ГЭ – генэйкозан, ТДК – тридекановая кислота, ЦС – цетиловый спирт, ПЭТФ – полиэтилентерефталат, ПК – поликарбонат, ПА-6-полиамид-6			

Из таблицы 1 видно, что размеры и фибрилл (8–29 нм) и пор (5–7 нм) практически близки друг к другу и находятся в наноразмерном интервале [20, 21].

Нанотрубки получают несколькими путями: методом самосборки макромолекул [22], удалением ядра цилиндрических фибрилл из блоксополимеров [23], формированием нанотрубок в нанопорах [24, 25].

Методом самосборки получены нанофибриллы амфолита полиаминокислоты при диализе из органического растворителя в воду [26]. В воде происходит частичная ионизация ионогенных групп, что приводит к образованию интерполимерных комплексов между отдельными цепями полиамфолита, стабилизированных электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных групп полиамфолита и водородными связями между неионизированными карбоксильными группами. Далее происходит скручивание лестничных структур полиионных комплексов с формированием фибрилл (рисунок 12).

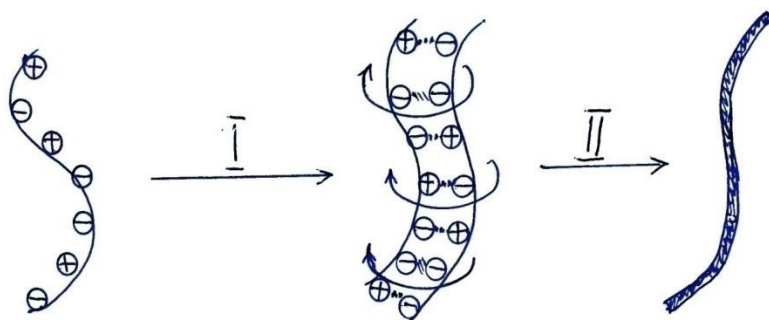


Рисунок 12 – Формирования фибрилл из одиночных цепей полиамфолита.

I – Диализ с образованием полимер-полимерного комплекса;

II – Скручивание интерполимерного комплекса с формированием фибрилл

Полифениленэтинилен, который образует спиральную конформацию, стабилизированную водородными связями, использован для получения нанотрубок [27]. Спираль полимера сшивается по всей длине воздействием света с образованием ковалентной трубки. Расстояние между витками спирали около 0,357 нм, диаметр полости – 1,5 нм, толщина оболочки – 1,5 нм.

На рисунке 13 приведено ПЭМ-изображение макромолекулярных нанотрубок на основе сополимера полициннамоилоксиэтилметакрилат-блок-полибутилметакрилат [28].

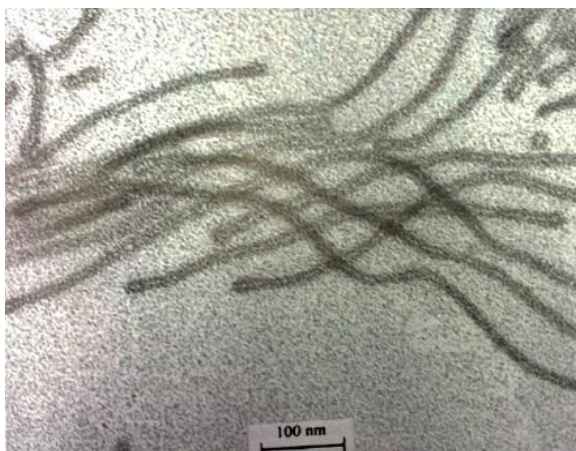


Рисунок 13 – ПЭМ снимок нанотрубок

Из рисунка 13 можно оценить параметры нанотрубок: диаметр около 12 нм, длина более 1000 нм.

4. Макромолекулярные щетки. Полимерные щетки – это гребнеобразные макромолекулы с высокой плотностью привитых ветвей [2]. Цилиндрические полимерные щетки могут быть получены разными путями (рисунок 14): прививкой макромономера к основной цепи (метод «ЧЕРЕЗ»), взаимодействием цепей с функциональной группой на конце с функциональными группами основной цепи (метод «К»), полимеризаций мономера на полиинициаторе (метод «ОТ»).

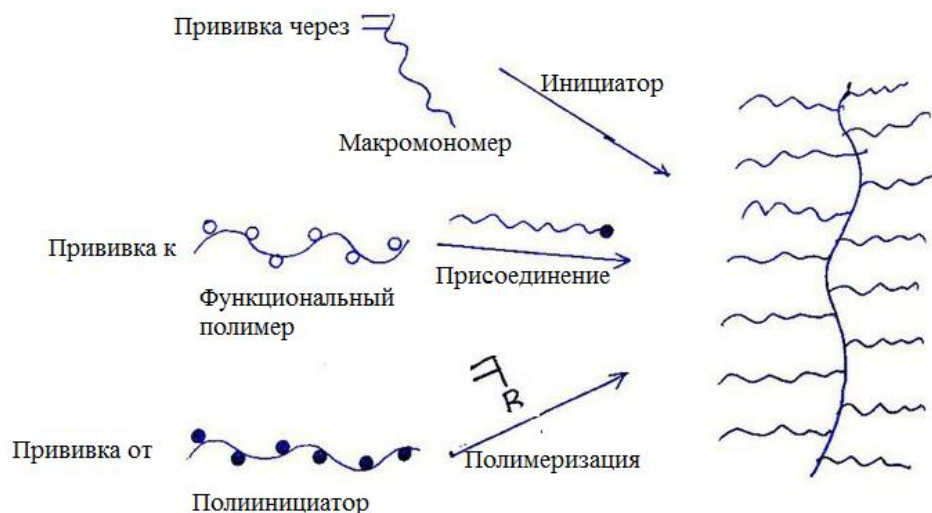


Рисунок 14 – Различные методы синтеза полимерных щеток

Щетки могут быть одинарными, бинарными и сополимерными. В зависимости от природы прививок они могут быть органо- или водорастворимыми, а также полиэлектролитными.

На снимках крио-ПЭМ (рисунок 15) показаны катионные щетки полиметакрилоилоксиэтилтриметиламмонийиодида (ПМЕТАИ). Из рисунка 15 видно, что частицы щеток со средним диаметром около 2 нм и длиной примерно 130 нм имеют червеобразную форму [2].

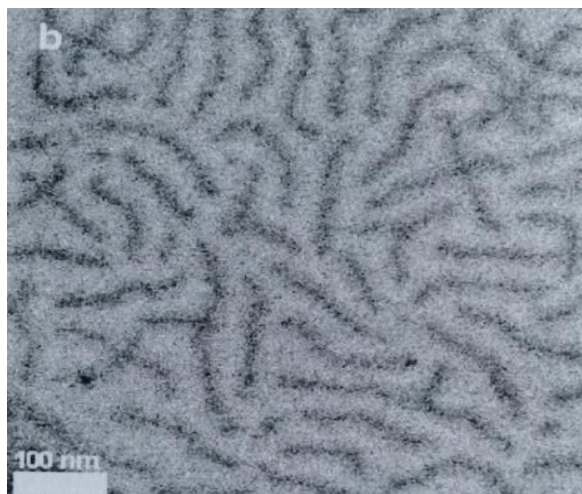


Рисунок 15 – Снимок щеток ПМЕТАИ, полученный методом крио-просвечивающей электронной микроскопии

Полиэлектролитные щетки являются стимулчувствительными и откликаются на изменения T , pH , ионной силы [29]. При изменении pH от 2 до 10 толщина щетки ПАК растет от 16 до 26 нм из-за электростатического отталкивания появляющихся зарядов и развертывания ветвей (рисунок 16а), а при увеличении концентрации $NaCl$ уменьшается от 27 до 17 нм ввиду экранирования зарядов и свертывания ветвей (рисунок 16б).

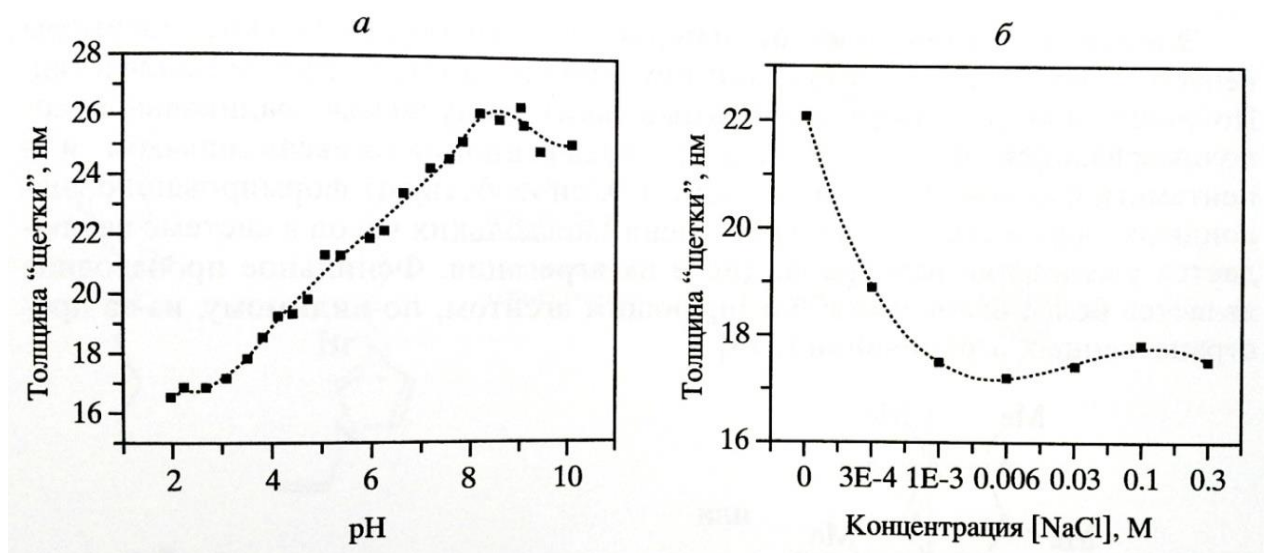


Рисунок 16 – Зависимость толщины слоя «полимерной щетки» Si/SiO₂/полиакриловая кислота от pH раствора (а) и концентрации NaCl(б)

Изучен реологический отклик полимеров с клинообразными боковыми расширяющимися группами. В таком полимере каждое звено содержит 3 длинные гибкие цепи ($R=C_{12}H_{25}$), что делает его похожим на щетку. Параметр a молекулярно-весовой зависимости вязкости расплава полимера равен $a=4,2$ в отличие от $a=3,5$ для линейных цепей. Модуль упругости в стеклообразном (меньше 100 МПа при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и эластичном (13 КПа) состоянии заметно ниже, чем для линейного аналога. Авторы объясняют наблюдаемые явления увеличением плотности боковых групп, приводящих к снижению межцепных взаимодействий и зацеплений [30].

На рисунке 17 приведена схема конформационного перехода развернутый клубок–глобула ветвей щетки ПИПАА при изменении температуры

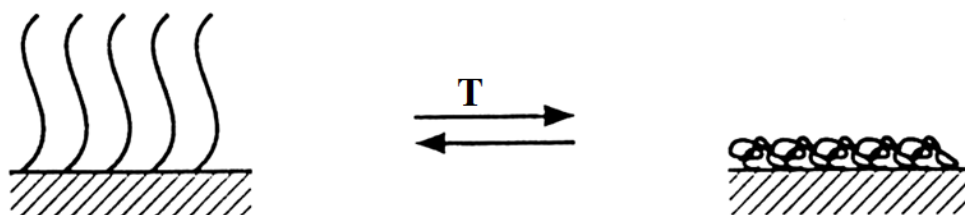


Рисунок 17 – Конформационный переход клубок-глобула в щетке ПИПАА

Конформационный переход в щетке изменяет характер поверхности щетки от гидрофильной к гидрофобной. При этом меняется смачиваемость и лубрикационные свойства покрытия [31].

Полимерные щетки используются как смазывающие поверхности, они сильно снижают трение между поверхностями, что важно для имплантантов, включая суставы и контактные линзы.

5. *Дендримеры.* Дендримеры – это разветвленные древовидные наноструктуры [32]. Их получают двумя путями: дивергентным или конвергентным методами. Дивергентный метод состоит в цепной реакции образования ветвей от многофункционального разветвляющего центра (рисунок 18).

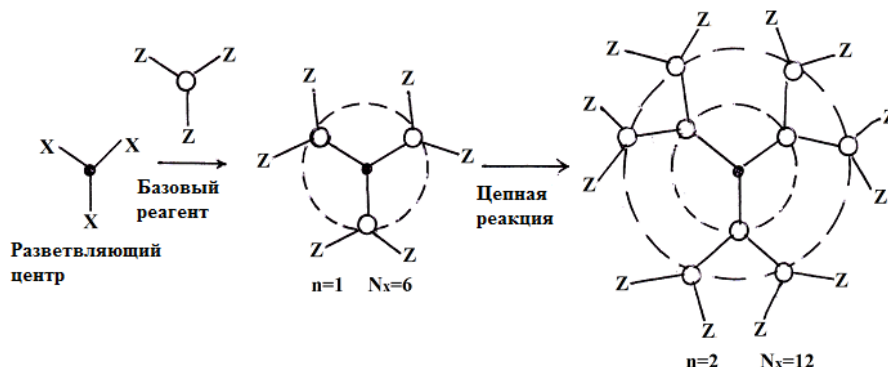


Рисунок 18 – Схема синтеза дендримера второй генерации дивергентным методом.
n – номер генерации, N – число концевых групп

При конвергентном методе дендримеры получают соединением отдельных частей – дендронов – регулярных сверхразветвленных полимеров.

На рисунке 19 приведена общая схема дендримера третьего поколения [33]. Размер дендримеров около 5–15 нм, молекулярный вес их достигает миллионов.

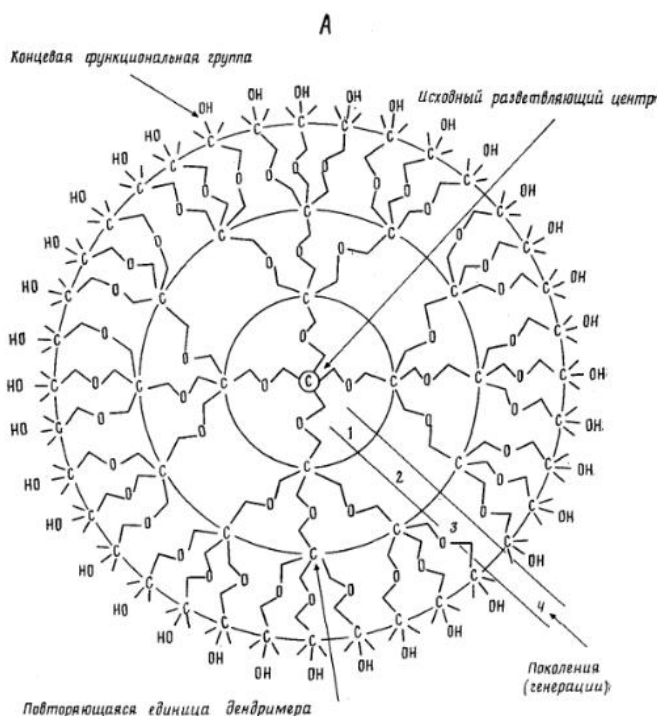


Рисунок 19 – Общая схема дендримера

Из рисунка 19 видно, что дендримеры обладают всеми признаками полимеров: высокая молекулярная масса, наличие повторяющихся единиц, концевые группы.

Молекулярная масса дендримеров растет с увеличением числа поколений. Дендримеры имеют компактную сферическую форму, их размер мало изменяется (около 35 %) с

изменением температуры и растворителя. Вязкость растворов дендримеров мало зависит от молекулярной массы, параметр a уравнения Марка-Куна-Хаувинка меньше 0,2 [33].

Получены фторированные, гидрированные и гибридные амфифильные дендримеры со структурой частиц Януса, растворимые в этаноле. При переходе в воду дендримеры путем самоорганизации собираются в моно- и мультислойные (11 слоев) наноразмерные ламеллярные структуры с толщиной бислоя 4–6 нм. Образование таких морфологий подтверждается методами ПЭМ и флуоресцентной спектроскопии [34].

Имеются также линейно-дендримерные макромолекулы.

Получены АВА сополимеры (Д-Л-Д гибриды) с центральной гибкой линейной частью ПС и концевыми дендримерными фрагментами [35]. На рисунке 20 приведена схема такого гибрида, содержащего линейный блок ПС в центре, с дендронами ПЭО и полибензильного эфира второй генерации на концах.

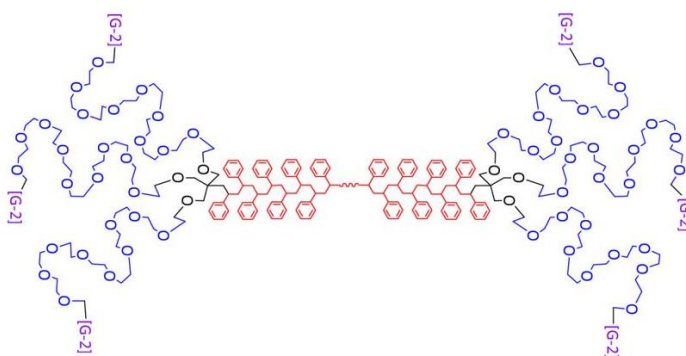


Рисунок 20 – Схематическое изображение блок сополимера полистирола с дендронами ПЭО и полибензильного эфира (G-2) на концах

Синтезирован гибрид Д-Л-Д с гидрофобной жесткой палочкообразной центральной частью из поли-*p*-фенилена и двумя гидрофильными дендронами из гибких сегментов алифатического полиэфира на концах [36]. В водных растворах этот амфифильный сополимер собирается в спирали путем стэкинга с последующим свертыванием палочкообразных сегментов поли-*p*-фенилена. По данным ПЭМ спираль имеет диаметр 5,6 нм и длину около нескольких мкм (рисунок 21).

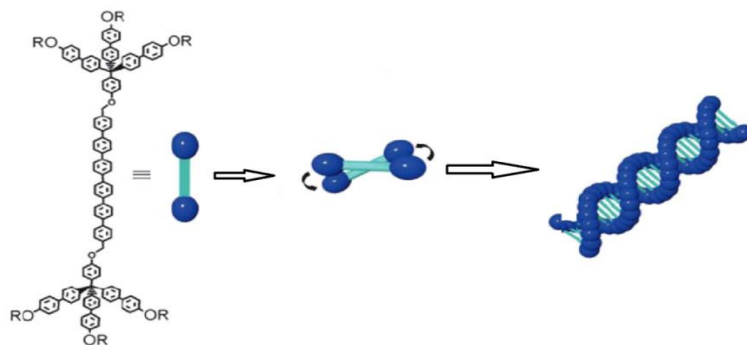


Рисунок 21 – Схема формирования спирали на основе Д-Л-Д гибрида

Ассиметричные гантельные структуры были получены на основе сополимеров АВС, представляющих собой палочкообразную центральную часть В с гидрофильными А и

гидрофобными С объемными цепными группами на концах [37]. В зависимости от длины гидрофобных алкильных цепей образуются различные морфологии путем самоорганизации. В случае коротких гексильных цепей образуются сферические и короткие цилиндрические мицеллы размером около 15 нм. При длинных тетрадецильных группах наблюдаются цилиндрические мицеллы одинакового диаметра около 18 нм и длиной несколько мкм. Для групп средней длины – децильных формируются нанокольца с поперечником 16 нм и диаметром кольца от 70 до 300 нм.

6. Многослойные макромолекулярные наноструктуры.

Толщина каждого бислоя – 1–2 нм, причем число слоёв может достигать сотен. Такие системы могут быть использованы в качестве мембран и оболочек капсул.

Мультислойные структуры получены с участием не только линейных макромолекул, но и звездообразных полимеров, дендримеров и др. На рисунке 23 приведена схема формирования многослойной структуры, стабилизированной водородными связями в системе линейный ПВПД-звезды ПАК с центром изполиметилсилсесквиоксана [40].

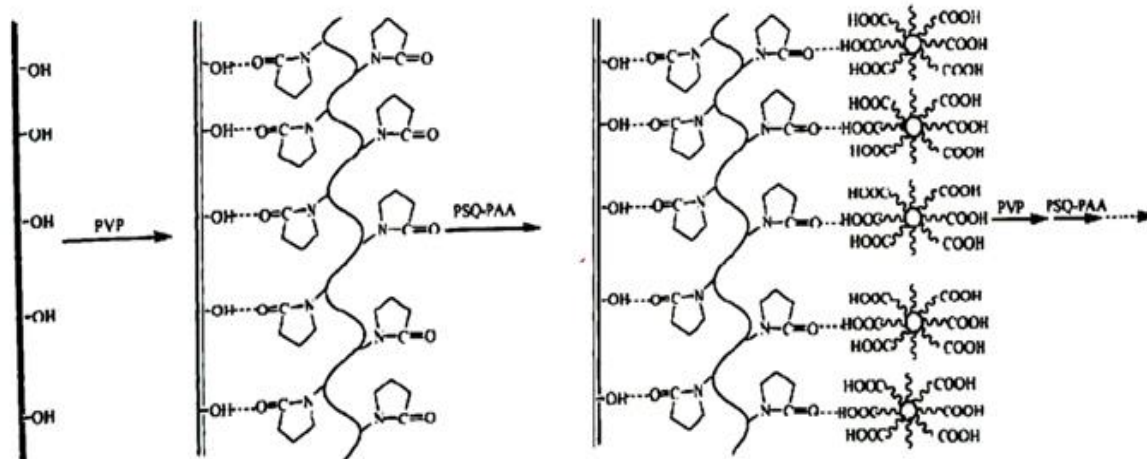


Рисунок 23 – Схема образования многослойной структуры линейный ПВПД-звездообразная ПАК

Способность аденина к образованию двойных водородных связей была использована для формирования многослойных структур [41]. Сополимер аденин-блок-полиоксинорборнен образует в селективном растворителе полиоксинорборнена-гексане слоистую структуру, где блоки аденина образуют ядро, а блоки оксинорборнена – опушку (рисунок 24). Приведенная структура подтверждена методами ПЭМ и широкоуголорентгеновского рассеяния (ШУРР).

Наноразмерные капсулы могут быть получены методом поочередного наложения противоположно заряженных полиэлектролитов на шаблон, например на наночастицы SiO_2 [42]. При удалении шаблона получают капсулы с наноразмерной полостью. Таким образом формируются нанокapsулы с оболочкой из многослойного полиэлектролитного комплекса (рисунок 25).

Методом динамического рассеяния света определен общий радиус наночастицы, содержащей 10 бислоев ПАК/ПЭИ равный 96,4 нм, диаметр внутренней полости равен 80 нм. Таким образом, толщина многослойной оболочки – 16,4 нм.

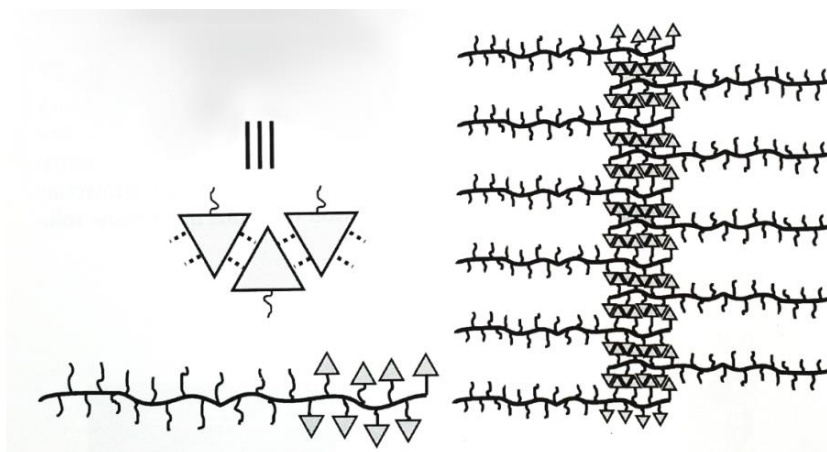


Рисунок 24 – Многослойная структура сополимера аденина-блок-полиоксиборнен, стабилизированная водородными связями

Полученные результаты согласуются с данными для системы полистиролсульфонатнатрия-поли-4-винилпиридин, где эта величина равна примерно 5–15 нм [43].

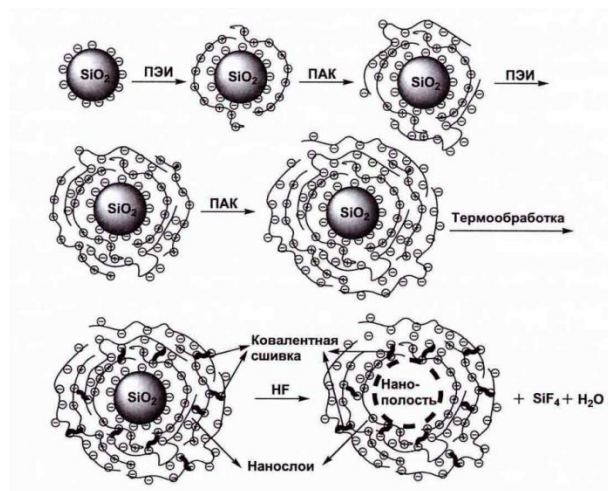


Рисунок 25 – Схема образования мультислойных капсул с участием наночастиц кремнезема и полиэлектролитов разного заряда

7. *Наногели.* Наногели – это сшитые химическими или физическими связями гидрогелевые наночастицы. В воде частицы наногелей имеют размеры порядка десятков нанометров и сферическую форму. Основной характеристикой наногелей является плотность сшивки, которая определяет коэффициент набухания и проницаемость для частиц различного размера. Главным в синтезе наногелей является создание условий, пространственно ограничивающих рост макромолекулярных цепей [44].

Наногели синтезируют различными методами. Это сшивание макромолекул в разбавленных растворах, матричная, осадительная и эмульсионная полимеризация.

Получены наногели очень малого размера около 10 нм с узким распределением сшиванием ядра мицеллы блоксополимера ПЭГ- блок-полидиэтиламиноэтиметакрилат-блок - полицианнамоилоксиэтилакрилат [45].

Методом самоорганизации получен наногель на основе полисахарида с прививками термочувствительного ПИПАА [46]. При повышении температуры выше НКТС гидрофобные домены ПИПАА образуют физические сшивки, формирующие сетку наногеля (рисунок 26).

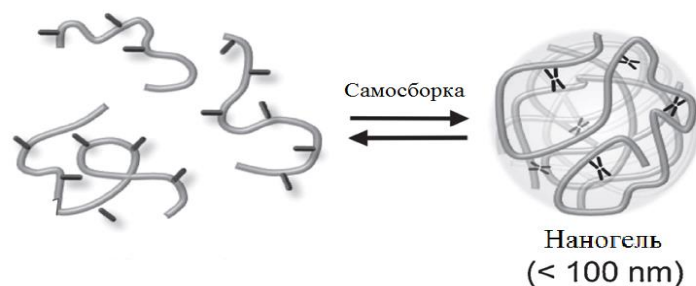


Рисунок 26 – Образование наногеля путем самосборки за счет гидрофобных взаимодействий прививок ПИПАА выше НКТС

В обратных миниэмульсиях вода/масло получены наногели ПАК и ПААм с использованием сшивателей [47]. Получены устойчивые наночастицы с молекулярным весом $2 \cdot 10^6$ и размером 50–70 нм (рисунок 27). Частицы наногелей сохраняются при переходе в водную фазу.

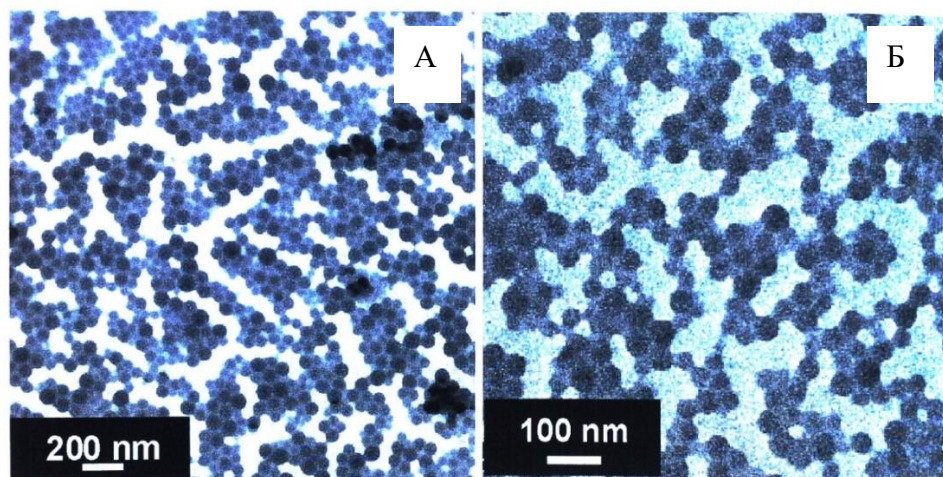


Рисунок 27 – ПЭМ снимки частиц наногелей ПАК(А) и ПААм (Б)

Получен термочувствительный наногель в виде оболочки из сшитого полиизопропилакриламида на ядре ПС [48, 49]. На рисунке 28 приведена схема температурного конформационного перехода клубок–глобула в короне наногеля с образованием плотной оболочки и уменьшением ее толщины.

Методом крио-ПЭМ наблюдался переход оболочки ПИПАА из набухшего состояния в сжатое при повышении температуры (рисунок 29).

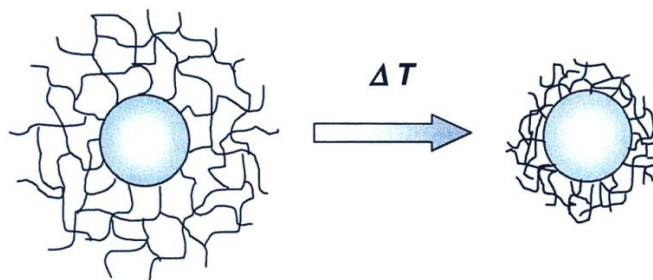


Рисунок 28 – Схема сжатия термочувствительной оболочки из ПИПАА при повышении температуры

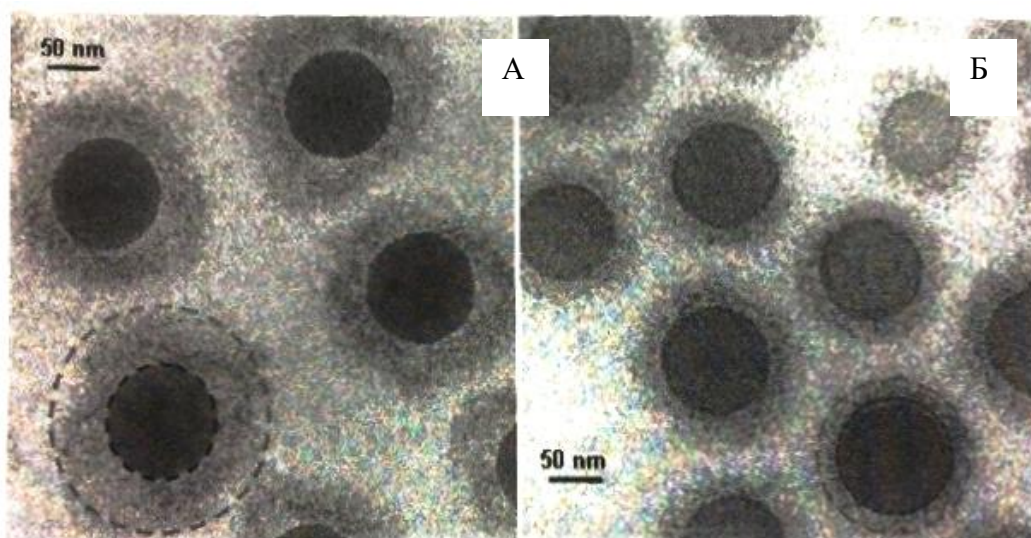


Рисунок 29 – Крио-ПЭМ изображение наногеля ПС-блок- ПИПАА при 23 °C (А) и при 45 °C (Б)

На рисунке 29 малый круг соответствует размеру ядра, большой – размеру всей частицы. Можно оценить диаметр ядра, равный примерно 100 нм, толщину оболочки при 23 °C (около 60 нм) и при 45 °C (около 20 нм). Таким образом, наблюдается сильное сжатие оболочки. Полученные результаты согласуются с данными ДРС [49].

Синтезированы гелевые наночастицы, содержащие ядро из сшитого ПИПАА и оболочку из сшитого полиизопропилметакриламида. Так как оба полимера имеют НКТС равные 34 и 45 °C, соответственно, то они проявляют двухступенчатый коллапс при повышении температуры [50].

Наночастицы чередующегося сополимера полидивинилбензол-альт-малеиновый ангидрид размером 30 нм и узким распределением получены методом осадительной полимеризации. Эти сополимеры имеют сильно сшитую структуру с гидрофильными ангидридными группами и боковыми винильными группами на поверхности. Появляется возможность сродства к воде, а также сополимеризации с другими винильными соединениями [51].

На рисунке 30 приведена кривая распределения частиц наногеля по молекулярному весу и значения характеристической вязкости. Из рисунка 30 видно, что средняя молекулярная масса частиц наногеля около миллиона при очень низкой характеристической вязкости (ниже 0,1 дл/г), почти не зависящей от молекулярной массы. Параметр α уравнения Марка-

Куна-Хаувинка близок к нулю. Это указывает на форму наногелей, близкую к сферической. Размер частиц наногеля 5–50 нм [52]. Результаты согласуются с полученными методами ДРС и ПЭМ – 4–5 нм.

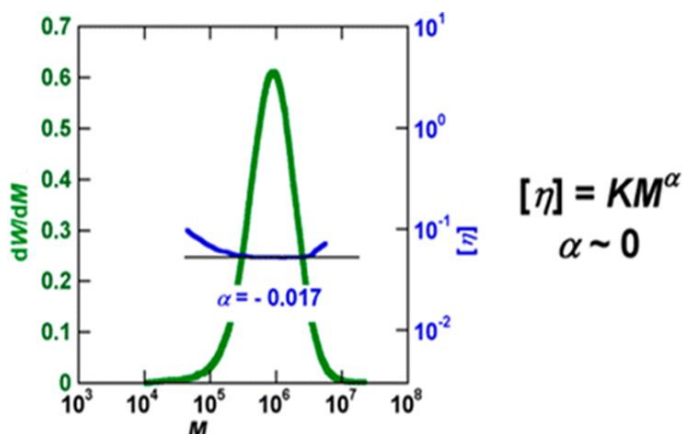


Рисунок 30 – Кривая распределения наногеля по молекулярному весу

Получен наногель на основе хитозана, сшитого диангидридом этилендиаминтетрауксусной кислоты с размером наночастиц 80 и 74 нм при рН 2 и рН 11, соответственно [53]. Разница в размерах связана с изменением заряда поверхности частицы с положительного при рН<4,8 на отрицательный при рН>5,2 (рисунок 31).

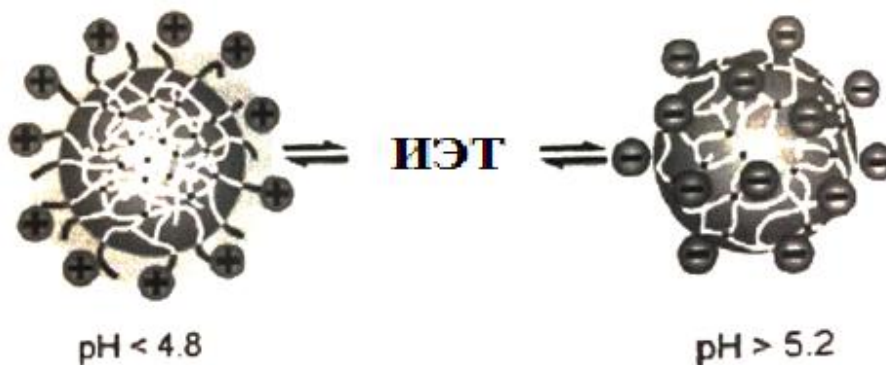


Рисунок 31 – Переключение заряда поверхности наногеля, вызванное изменением рН

Заключение. Все рассмотренные наноразмерные структуры проявляют свойства полимеров, из которых они состоят. Они могут быть стимулчувствительными к внешним условиям: температура, рН, ионная сила и др., образовывать разного рода ассоциаты, комплексы с низко- и высокомолекулярными соединениями. Разнообразие форм и свойств макромолекулярных наночастиц дает возможность их широкого практического применения в медицине, катализе, оптике и так далее.

Литература:

1. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. – Москва: Наука, 1973. – 352 с.
2. Xu Y., Plamper F., Ballauff M. et al. // Adv. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 228. – P. 1–37.
3. Лебедев В.Т., Кульвелис Ю.В., Орлова Д.Н. и др. // Высокомогл. Соед. – 2015. – Т. А57. – С. 72–78.

4. Lebedev V.T., Orlova D.N., Arutyunova A. B., et al. // *Polymer Sci.* – 2004. – Vol. 45. – P. 548–552.
5. Kawahara N., Saito J., Matsuo S. // *Adv. Polym. Sci.* – 2008 – Vol. 217. – P. 56–81.
6. Павлов Г.М., Окетова О.В., Губарев А.С. // *Высокомол. Соед.* – 2015. – Т.А57. – №2. – С.112–118.
7. Plamper F.A., Schmalz A., Penott-Chang E. et al. // *Macromolecules* – 2007. – Vol. 40. – P. 5989–5997.
8. Sadron Ch.//*Pure Appl. Chem.*– 1962.– Vol. 4. – P. 347–356.
9. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 252 с.
10. Duong H.T.T., Ho A.L., Davis T.P. et al.// *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* – 2014.– Vol. 52. – P. 2099–2103.
11. Мысенко Е.А., Кулебянина А.И., Гриневич Р.С. и др. // *Высокомолек.соед.* – 2012. – Т.54. – С. 531–539.
12. Li J., Shi L., An Y. et al.// *Polymer.*– 2006. – Vol. 47. – P. 8480–8489.
13. Tuzar Z., Kratochvil P.// *Makromolek. Chem.* – 1972. – Vol. 160. – P. 301–308.
14. Yoo S.I., Sohn B.H., Liu W.C. et al.// *Macromolecules.* – 2007. – Vol. 40. – P. 8323–8332.
15. Massey J., Power K.N., Manners I. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1998. – Vol.120. – P. 9533–9541.
16. Shi P., Li G., He T. X. et al.// *Macromolecules.* – 2014. – Vol. 47. – P. 7442–7452.
17. Wang H., Yon W., Jiang P. et al. // *Chem. Eur. J.* – 2004. – Vol. 10. – P. 986–993.
18. Волынский А. А., Бакеев Н. Ф. Структурная организация аморфных полимеров. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 352 с.
19. Passaglia E.// *J. Ph ys. Chem.* – 1987 – Vol. 48. – P. 1075–1082.
20. Volkov A.V., Moskvina M.A., Arzhakova O.V., et al. // *J. Therm. Anal.* – 1992. – Vol.38. – P.1311–1319.
21. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // *Высокомол. Соед.* – 1980. – Т.Б22. – С .483–491.
22. Wang X. S., Winnik M., MannersI.// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 3703–3712.
23. Liu G.// *Adv. Polym. Sci.* – 2008. – Vol.220 – P. 29–64.
24. Steinhart M.// *Adv. Polym. Sci.* –.2008 – Vol. 220 – P.123–187.
25. Alem H., Blondeau F., Glintl R. et al. // *Macromolecules.* – 2007. – Vol.40 – P. 3666–3673.
26. Shen H., Akagi T., Akashi M. // *Chem.Lett.* – 2015. – Vol.45. – P. 220–221.
27. Maeda K., Hong L., Nishihara T. et al.// *J. Amer. Chem. S oc.* – 2016. – Vol. 138 – P. 11001–11009.
28. Stuart S., Liu G.// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – P. 340–348.
29. Moya S., Azzaroni O., Farhan T. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2005. – Vol.44. – P. 4578–4586.
30. Hu M., Xia Y., DaefllerCh.S. et al. // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* – 2015. – Vol.53. – P. 899–908.
31. Wang S., Jing B., Zhu Y.// *J. Polym. Sci. Polym.Phys.*– 2014 – Vol. 52 – P.85–94.
32. Музафаров Ф. М., Василенко М. Г., Татаринцева Е. А. и др.// *Высокомол.Соед.* – 2011. – Т. 53. – С. 1217–1236.
33. Музафаров А.М., Василенко Н.Г. // *Природа.* – 2011. – №6. – С. 3–10.
34. Xiao Q., Rubien J.D., Wang Z. et al.// *J. Amer. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – P. 12655–12663.
35. Gitzov I., Berlinova I.V., Vladimirov N.A. // *J.Polym. Sci., Polym Chem.* – 2015. – Vol.53. – P.178–182.
36. Ryu J.H., Kim H.J., Huang Z., Lee E., Lee M.// *Angew.Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. – 45. – P.5304–5311.
37. Kim J. K., Lee E., Huang Z. et al.// *J.Amer. Chem. Soc.* – 2006. – Vol.128. – P.14022–14031.
38. Decher G., Hong J. D.// *Macromol. Symp.* – 1991. – Vol. 46. – P.321–330.
39. Tago T., Shibata H., Nishide H. // *Macromol.Symp.* – 2006. – Vol. 235. – P. 19–24.
40. Yang S., Zhang Y., Wang L. et al.// *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22. – P. 338–346.

41. Bazzi H.S., Sleiman H.F.//Macromolecules. – 2002. – Vol.26. – P. 9617–9625.
42. Кудайбергенов С.Е., Ибраева Ж.Е., Бектуров Е.А. //Композиционные гидрогелевые материалы – Алматы: Семей, 2011. – 148 с.
43. Feng Z., Wang Z., Gao C. et al. // Mater. Lett. – 2007. – Vol.61. – P. 2560–2568.
44. Kabanov A.V., Vinogradov S.V. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – Vol.48. – P. 5418–5426.
45. Yusa S., Sugahara M., Endo T., Morishima Y. // Langmuir. – 2009. – Vol.25. – P. 5258–5265.
46. Morimoto N., Qui X. P., Winnik F. M. et al.// Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – P. 5985–5992.
47. Landfester K., Willert M., Antonietti M.// Macromolecules. – 2000. – Vol.33. – P. 2370–2378.
48. Welsch N., Ballauff M., Lu J.// Adv. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 234. – P. 12–43.
49. Crassous J., Drechsler Y., Talmon Y. et al.// Langmuir. – 2006. – Vol. 22. – P. 2403–2411.
50. Berndt I., Richtering B., Crassons J. // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – P. 8680–8688.
51. Xing C. M., Yang W. T. // Macromol. Rapid Comm.– 2004. – Vol. 25. – P. 1568–1576.
52. Meuner D.M., Lions J.W., Kiefer J.J. et al. //Macromolecules. – 2014. – Vol. 47. – P. 6715–6729.
53. Zhang L., Shen X., Jiang X. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – Vol. 46. – P. 7104–7112.

Поступила 20 ноября 2016 г.

ХИМИЯ

УДК 547.861.3+541.6

СИНТЕЗ НОВЫХ АМИДОВ ЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ахметова Г.С.¹, Оспанова С.И.², Султанова Д.А.²,
Ю В.К.¹, Садырбаева Ф.М.², Пралиев К.Д.¹

¹ Институт химических наук им.А.Б.Бектурова, Алматы, Республика Казахстан

² Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: gulgakhmet@rambler.ru

Синтезированы амиды циклопропанкарбонической кислоты ацилированием ряда циклических аминов: морфолина, пиперидина, замещенных пиперидинов, замещенных пиперазинов циклопропанкарбонилхлоридом по Шоттен-Бауману. Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении. Амин и ацилирующий агент взяты в соотношении 2:1. Выход целевых продуктов составляет 88–94 %. Амиды в основном представляют собой маслообразные продукты. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК спектроскопии, индивидуальность – тонкослойной хроматографией. В инфракрасных спектрах наиболее характерным является поглощение амидного карбонила в области 1623,9–1662,5 см⁻¹.

Ключевые слова: амиды, циклопропанкарбонилхлорид, морфолин, пиперидин, фенилпиперазин.

Зерттеу кезінде циклді аминдерді: морфолин, пиперидин, орынбасқанпиперидиндер, орынбасқанпиперазиндер қатарын циклопропанкарбонилхлоридпен Шоттен-Бауман бойынша ацилрлеу арқылы циклопропанкарбонқышқылының амидтері синтезделген. Берілген бағыт бойынша жүргізілетін зерттеулердің маңыздылығы әдеби мәліметтерге сүйенеді. Амидтер әртүрлі қасиеттерге ие бола отырып, дәрілік заттардың жаңа тобы болып табылады. Амидтерде жаңа препараттар жасауда перспективтілігін арттыратын бірнеше функционалдық әсерлер байқалған. Реакция абсолюттік бензолда салқындату арқылы жүзеге асырылды. Амин : ацилрлеуші агент қатынасы 2:1 алынған. Амидтер негізінен майтәріздес заттар болып келеді. Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылысы элементтік сараптама және ИҚ спектроскопиямен, ал жеке шешілісін қабатты хроматография әдісімен дәлелденген. Инфрақызыл спектрлерде 1623,9–1662,5 см⁻¹ аймағындағы жұтылулар амидті карбонилді сипаттайды.

Тірек сөздер: амидтер, циклопропанкарбонилхлорид, морфолин, пиперидин, фенилпиперазин.

There had been synthesized novel amides of cyclopropanecarboxylic acid by acylation of several cyclic amines: morpholine, piperidine, substituted piperidine and piperazine, and cyclopropanecarbonyl chloride via Schotten-Baumann reaction. The synthesis had been carried out in absolute benzene under cooling. Amine and acylating agent are taken in ratio of 2:1. The yield of obtained products is 88–94 %. Amides are mostly oily products. The composition and structure of the synthesized amides were confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy, individuality – thin-layer chromatography. In infrared spectra the most of the characteristic is the absorption of the amide carbonyl at 1623,9–1662,5 cm⁻¹.

Keywords: amides, cyclopropanecarbonyl, morpholine, piperidine, fairy-nilpiperazin.

Введение. Прогресс медицинской науки и здравоохранения, активное применение новых методов профилактики, диагностики и лечения больных во многом определяется степенью обеспечения лечебно-профилактических учреждений и населения современными эффективными лекарственными средствами. В решении этих задач важная роль принадлежит фундаментальным наукам, в частности, органической химии и фармакологии. Продолжающееся в настоящее время бурное развитие синтетической органической химии обусловлено, в основном, необходимостью поиска все новых соединений с оригинальной структурой, обладающих комплексом прогнозируемых биологических свойств.

Исследования лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова» направлены на решение одной из важнейших проблем современной казахстанской науки – на создание оригинальных отечественных лекарственных препаратов на основе новых химических молекул [1–4]. В настоящем исследовании решается задача целенаправленного поиска новых химических систем определенного типа действия как потенциальных лекарственных препаратов для медицины и ветеринарии.

НИР посвящена разработке методов синтеза новых потенциальных биологически активных веществ целенаправленной модификацией, позволяющей объединить в одну молекулу такие фармакофорные группы как циклопропанкарбонил [5–7] и фрагмент шестичленного гетероцикла (пиперидина, морфолина и пиперазина) [8–10], что должно привести к новым потенциально биологически активным соединениям. Целевые молекулы будут относиться к классу амидов. А амиды являются производными оксокислот (как карбоновых, так и минеральных), формально являющимися продуктами замещения гидроксильной группы кислотной функции на аминогруппу (незамещенную и замещенную), и также их можно рассматривать как ацилпроизводные аминов. У амидов выявлено несколько функциональных действий, которые делают их перспективными в разработке новых препаратов.

Материалы и методы. Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на окиси алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в тонком слое между пластинками KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JNM-ECA400 фирмы «JEOL» (400 и 100.8 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС.

Циклопропанкарбониламид морфолина (7). В круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 2 г (0,023 моль) морфолина (**1**) в 25 мл абсолютного бензола и прикапывают медленно при охлаждении раствор 1,2 г (0,0115 моль) циклопропанкарбонилхлорида в 20 мл абсолютного бензола. Наблюдается разогревание реакционной смеси и интенсивное образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Выпавший осадок гидрохлорида морфолина отфильтровывается на воронке Шотта, маточный раствор концентрируется на ротаторном испарителе. Маслообразный остаток при стоянии кристаллизуется.

Получают 1,62 г (91,0 % от теоретического) амида морфолина (**7**) в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 34–37 °С, R_f 0,25 (элюент – бензол-диоксан – 3:2).

Найдено, % : С 61,42; Н 7,72. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$

Вычислено, % : С 61,91; Н 8,44.

ИК спектр, см^{-1} : 1623,9 (C=O); 2858,3; 2918,2 (C-H).

Циклопропанкарбониламид пиперидина (8). В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 6,14 г (0,0587 моль) циклопропанкарбонилхлорида в 35 мл абсолютного бензола и 10 г (0,1174 моль) пиперидина (2) в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. По окончании реакции образуется белый осадок гидрохлорида пиперидина, который отфильтровывается на воронке Шотта, затем растворитель упаривают на роторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Получают 8,36 г (93 % от теоретического) циклопропанкарбониламид пиперидина (8) в виде густой жидкости светло-желтого цвета.

Найдено, % : С 71,01; Н 9,99 $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$

Вычислено, % : С 70,53; Н 9,80.

ИК спектр, см^{-1} : 1634,7 (C=O); 2856,6; 2935,9 (C-H).

Циклопропанкарбониламид 4-метилпиперидина (9). В круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 5,14 г (0,0518 моль) 4-метилпиперидина (3) в 35 мл абсолютного бензола и медленно прикапывают 2,71 г (0,0259 моль) циклопропанкарбонилхлорида в 30 мл абсолютного бензола при охлаждении. Наблюдается разогревание реакционной массы и изменение цвета раствора. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. По окончании реакции образовавшийся белый осадок гидрохлорида 4-метилпиперидина отфильтровывается на воронке Шотта, затем отгоняют бензол на роторном испарителе. Получают 4,62 г (94 % от теоретического) циклопропанкарбониламид 4-метилпиперидина (9) в виде густой жидкости светло-желтого цвета.

Найдено, % : С 71,57; Н 10,05 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$

Вычислено, % : С 71,85; Н 10,18.

ИК спектр, см^{-1} : 1634,9 (C=O); 2864,8; 2923,0 (C-H).

Циклопропанкарбониламид 1-метилпиперазина (10). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, делительной воронкой помещают 10 г (0,1 моль) 1-метилпиперазина (4) растворенный в 40 мл абсолютного бензола и прикапывают 5,22 г (0,05 моль) циклопропанкарбонилхлорида, растворенный в 25 мл абсолютного бензола. После полного прикапывания циклопропанкарбонилхлорида реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. После окончания реакции, выпавший белый осадок гидрохлорида 1-метилпиперазина отфильтровывается на воронке Шотта, затем бензол упаривают на роторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Получают 7,40 г (88 % от теоретического) амида (10) в виде густой жидкости светло-желтого цвета.

Найдено, % : С 63,91; Н 9,05. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$

Вычислено, % : С 64,29; Н 9,52.

ИК спектр, см^{-1} : 1638,3 (C=O); 2853,2; 2938,1 (C-H).

Циклопропанкарбониламид 1-этилпиперазина (11). В круглодонную, трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 2 г (0,0175 моль) 1-этилпиперазина (5) в 35 мл абсолютного бензола и медленно с помощью делительной воронки прикапывают 0,92 г (0,00876 моль) циклопропанкарбонилхлорида в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Об окончании реакции судят по тонкослойной хроматографии. После окончания реакции образовавшийся белый осадок отфильтровывается на воронке Шотта, затем маточный раствор упаривают на ротаторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Получают 1,42 г (89 % от теоретического) амида (11) в виде густой маслообразной жидкости светло-желтого цвета.

Найдено, % : С 66,37; Н 9,73. $C_{10}H_{18}N_2O$

Вычислено, % : С 65,93; Н 9,89.

ИК спектр, cm^{-1} : 1643,9 (C=O); 2771,2, 2807,9 (C-H).

Циклопропанкарбониламид 1-фенилпиперазина (12). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 2 г (0,0123 моль) 1-фенилпиперазина (6) в 30 мл абсолютного бензола и прикапывают раствор 0,64 г (0,00616 моль) циклопропанкарбонилхлорида в 10 мл абсолютного бензола при охлаждении. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. По окончании реакции образовавшийся белый осадок гидрохлорида 1-метилпиперазина отфильтровывается на воронке Шотта, затем бензол упаривают на ротаторном испарителе под вакуумом. Получают 1,32 г (93 % от теоретического) амида (12) в виде густой вязкой жидкости коричневого цвета, который при стоянии кристаллизуется.

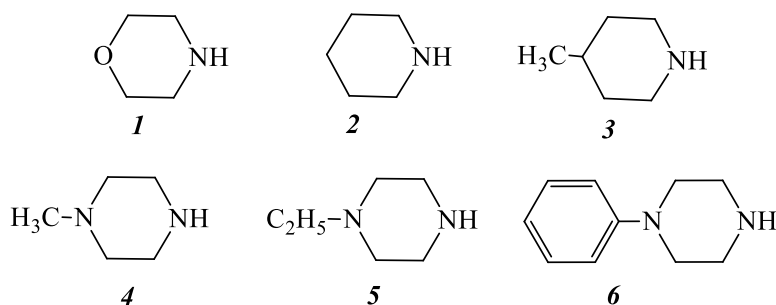
Получают 1,32 г (93 % от теоретического) циклопропанкарбониламид 1-фенилпиперазина (2.1.12) в виде кристаллов с т.пл. 48–51 °С.

Найдено, % : С 74,44; Н 8,03 $C_{14}H_{18}N_2O$

Вычислено, % : С 73,05; Н 7,82.

ИК спектр, cm^{-1} : 1662,5 (C=O); 2819,1; 2842,9 (C-H).

Результаты и обсуждение. В качестве исходных циклических аминов, вовлекаемых в реакцию Шоттена-Баумана определены морфолин (1), пиперидин (2), метилпиперидин (3), 1-метилпиперазин (4), 1-этилпиперазин (5) и 1-фенилпиперазин (6):



Морфолин (1) ингибирует ферменты, участвующие в биосинтезе стеролов в клетке гриба δ -14-редуктазу и δ -7,8-изомеразу, уменьшает содержание эргостерола, способствует накоплению аномальных неплоскостных стереоизомеров стеролов, нарушая структуру

клеточной мембраны гриба. Морфолины в зависимости от концентрации могут оказывать фунгистатическое или фунгицидное действие, обусловленное нарушением образования клеточной мембраны гриба. Стоит отметить, что морфолин широко используется в органическом синтезе, в частности, в производстве антибиотика *linezolid* и противоракового препарата *gefitinib* (*Iressa*).

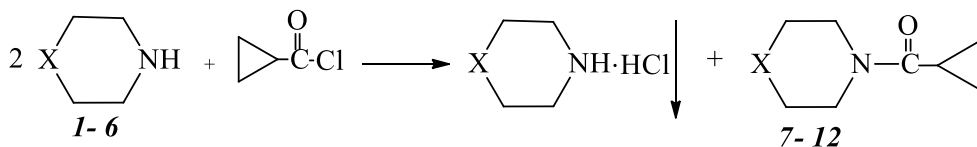
Пиперидин (2) впервые выделен из перца. Пиперидиновый фрагмент является составной частью большого количества алкалоидов. Так пиперидиновый цикл входит в состав алкалоида кониина, содержащегося в болиголове пятнистом, в состав пиперина, который придаёт жгучий вкус черному перцу. Также в *Solenopsin* токсине Огненных муравьёв. Пиперидин (3) широко используется в качестве растворителя, катализатора, строительного блока для фармацевтических препаратов, в частности таких как пароксетин, рисперидон, метилфенидат, тиоридазин, галоперидол, дроперидол. Пиперидин (3) является биологически активным веществом, постоянно присутствующим в организме животных и человека. В организме позвоночных он синтезируется из диаминомонокрбоновой кислоты лизина через стадию образования пипеколиновой кислоты. Центральное действие экзогенного пиперидина характеризуется как транквилизирующее. Он угнетает локомоторную активность и условную ориентировочную реакцию (УОР) крыс, агрессивное поведение мышей, удлиняет продолжительность гексеналового сна у мышей, не проявляя противосудорожной активности. Пиперидин (интрацеребрально на крысах, кошках) оказывает центральное гипногенное действие, связанное с активацией холихорецепторов ствола мозга, участвующих в регуляции сна. При этом уменьшаются латентные периоды медленноволнового и быстроволнового сна, увеличивается продолжительность быстроволнового сна. 4-Метилпиперидин (3) в фармацевтической промышленности используется в качестве специального растворителя и как защитная группа для синтеза пептидов. В кольце имеется атом азота, свойство которого играет важную роль в циклических компонентах химической промышленности, таких как сырьё для отвердителя эпоксидных смол, ингибиторов коррозии, инсектицидов, ускорителей для резины, уретановых катализаторов, антиоксидантов и в качестве катализаторов для кремниевых сложных эфиров. 4-Метилпиперидин также используются в производстве фармацевтических препаратов.

1-Метилпиперазин (4) широко применяется в пестицидной, лакокрасочной и пластмассовой индустрии. А так же используется как промежуточный продукт в синтезе органических веществ для получения антибиотиков.

1-Этилпиперазин (9) применяется как краситель, вещество, защищающее растения, также может быть использован в ветеринарии для производства этилципрофлоксацина (антрацен офлоксацина).

Фенилпиперазины – химический класс антидепрессантов, которые обладают выраженной избирательностью действия, причем наиболее мощным фармакологическим эффектом этих препаратов является блокада рецепторов 5HT_{2A}. Другие антидепрессивные средства, такие как фенилпиперазин (6) (нефазодон) или тразодон (дезирел), несмотря на отсутствие побочных эффектов, не столь широко применяются для профилактики мигрени. Антидепрессанты, как, впрочем, и бета-адреноблокаторы, эффективны при мигрени (или головной боли напряжения), сопровождающейся психогенными вегетативно-сосудистыми кризами (паническими атаками). При назначении антидепрессантов, как и других психотропных средств, необходимо систематически контролировать состояние больного.

Нами проведено ацилирование морфолина (**1**), пиперидина (**2**), 4-метилпиперидина (**3**), 1-метилпиперазина (**4**), 1-этилпиперазина (**5**) и 1-фенилпиперазина (**6**) циклопропанкарбонилхлоридом по Шоттен-Бауману. Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении. Амин : ацилирующий агент взяты в соотношении 2:1.



X = O (**1**; **7**); CH₂ (**2**; **8**); CH-CH₃ (**3**; **9**); N-CH₃ (**4**; **10**); N-C₂H₅ (**5**; **11**); N-Ph (**6**; **12**)

Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. Контроль за ходом реакции проводили по ТСХ. Выпавший осадок гидрохлоридов исходных аминов отфильтровывали, маточник упаривали досуха, остаток представлял собой целевой продукт реакции – амиды циклопропанкарбоновой кислоты (**7–12**). Выходы, данные R_f, элементного микроанализа и ИК спектроскопии представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Выход, R_f, данные микроанализа и ИК спектроскопии амидов циклопропанкарбоновой кислоты (**7–12**)

Соединение	Выход, %	R _f , *элюент	т.пл., °С	Найдено, % Вычислено		ИК спектр, см ⁻¹		Брутто-формула
				С	Н	C=O	С-Н	
7	91,0	0,25	30-32	<u>61,40</u> 61,91	<u>7,72</u> 8,44	1623,9	2858,3	C ₈ H ₁₃ NO ₂
8	93,0	0,38,	масло	<u>71,01</u> 70,53	<u>9,99</u> 9,80	1634,7	2856,6	C ₉ H ₁₅ NO
9	94,0	0,38,	масло	<u>71,57</u> 71,85	<u>10,05</u> 10,18	1634,9	2864,8	C ₁₀ H ₁₇ NO
10	88,0	0,38,	масло	<u>63,91</u> 64,29	<u>9,05</u> 9,52	1638,3	2853,2	C ₉ H ₁₆ N ₂ O
11	89,0	0,38,	масло	<u>66,37</u> 65,93	<u>9,73</u> 9,89	1643,9	2771,2	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O
12	93,0	0,53	48-51	<u>74,44</u> 73,05	<u>8,03</u> 7,82	1662,5	2819,1	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O
* - элюент: бензол : диоксан = 3 : 2								

В ИК спектре 4-морфолинамида циклопропанкарбоновой кислоты (**7**) присутствует интенсивная полоса поглощения карбонила амидной группы в области 1623,9 см⁻¹. Амиды пиперидина (**8**), 4-метилпиперидина (**9**), 1-метилпиперазина (**10**), 1-этилпиперазина (**11**) и 1-фенилпиперазина (**12**) поглощают при 1634,7 см⁻¹, 1634,9 см⁻¹, 1638,3 см⁻¹ и 1643,9 см⁻¹ (C=O амидн.), соответственно.

Закключение. Взаимодействием циклопропанкарбонилхлорида с морфолином, пиперидином, метилпиперидином, 1-метилпиперазином, 1-этилпиперазином и 1-

фенилпиперазином по Шоттен-Бауману в абсолютном бензоле при охлаждении и соотношении амин: ацилирующий агент=2:1, с хорошими выходами впервые синтезированы амиды циклопропанкарбоновой кислоты. Строение синтезированных веществ установлено на основании данных ИК спектроскопии.

Проведена целенаправленная модификация, объединившая в одну молекулу такие фармакофорные группы как циклопропанкарбонил и пиперидиновый, морфолиновый, пиперазиновый фрагменты. Синтезирован ряд новых амидов циклопропанкарбоновой кислоты с потенциальным биологическим действием.

Литература:

1. Пралиев К.Д., Ю В.К. Синтетические методы функционализации С- и N-замещенных 4-оксопиперидинов. Новые фармакологически активные соединения // Хим. журн. Казахстана – 2005. – № 4. – С. 186–207.
2. Yu V.K., Kabdraissova A.Zh., Praliyev K.D., Shin S.N., Berlin K.D. Synthesis and properties of novel alkoxy- and phenoxyalkyl ethers of secondary and tertiary ethynyl-piperidin-4-ols possessing unusual analgesic, anti-bacterial, and anti-spasmodic activity as well as low toxicity // Journal of Saudi Chemical Society – 2009. – Vol. 13 – P. 209–217.
3. Ю В.К., Пралиев К.Д., Исакова Т.К. Некоторые подходы к дизайну биологически активных азагетероциклов // Изв. НТО «Кахак» – 2009. – № 3 (25) – С. 93–100.
4. Iskakova T.K., Ibrayeva S.S., Praliyev K.D., Malmakova A.Ye., Baktybaeva L.K., Seilkhanov T.M. The Synthesis and Myelostimulatory Activity of 1-(2-Ethoxyethyl)-piperidine Derivatives // Procedia Chemistry. – 2014. – № 10 – P. 358–363.
5. Ахметова Г.С., Садырбаева Ф.М., Ю В.К., Пралиев К.Д., Жилкибаев О.Т. Пичхадзе Г.М., Насырова С.Р., Имашова Ш.О., Амиркулова М.К. Пиперидинсодержащие производные циклопропанкарбоновой кислоты – потенциальные ФАВ // Хим. журнал Казахстана – 2012. – №1. – С. 118–127.
6. Садырбаева Ф.М., Нарбаева Д.Н., Исакова Л.Н., Ахметова Г.С., Пралиев К.Д., Сейлханов Т.М., Ю В.К. Сложные эфиры циклопропанкарбоновой кислоты с фрагментом N-бензилпиперидина // Хим. журнал Казахстана – 2015. – № 2. – С. 399–405.
7. Садырбаева Ф.М., Оспанова С.И., Исаева У.Б., Ахметова Г.С., Ю В.К., Пралиев К.Д. Амиды циклопропанкарбоновой кислоты – потенциальные БАВ // Кластер конф. по органической химии «ОргХим-2013», 17–21 июня 2013, Санкт-Петербург, Репино С. 248–249.
8. Ю В.К., Пралиев К.Д., Кабдраисова А.Ж., Фасхутдинов М.Ф., Берлин К.Д. Некоторые подходы к дизайну биологически активных замещенных пиперидинов // В кн.: Актуальные проблемы химии природных соединений. – Ташкент, 2009. – С.326.
9. Кабдраисова А.Ж., Байзакова К.К., Шин С.Н., Ихсанова З.А. Пралиев К.Д., Ю В.К. Спазмолитическая активность и токсичность простых эфиров пиперидинового ряда // Изв. НТО «Кахак» – 2006. – Вып. 14. – С. 107–109.
10. Пралиев К.Д., Ю В.К. Биологически активные пиперидины: ожидаемые и неожиданные биологические свойства // В кн.: Матер. III междунар. науч.-практ. конф.. Караганда, 2006. – С. 35–39.

Поступила 3 сентября 2016 г.

УДК 547.913

СЕКСЕУІЛ ӨСІМДІГІНІҢ (*HALOXYLON AMMODENDRON*) ЖЕР АСТЫ БӨЛІГІНІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАР ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Меркибаева А.Ш.¹, Әзімбай Т.Ә.¹, Жеңіс Ж.¹, Айса Х.²

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

²Цинзян физика және химия техникалық институты, Қытай ғылым академиясы

E-mail: togzhan.azimovna@mail.ru

Алғаш рет Сексеуіл өсімдігінің (*Haloxylon ammodendron*) өсімдігі жер беті бөлігінің химиялық құрамын ГСХ әдісімен зерттелді. Н. *ammodendron* өсімдігінің гександы және хлороформды экстрактыларының химиялық құрамын анықтау барысында, барлығы 35 қосылыс айқындалды. Мұның ішінде, гександы экстрактысының негізгі компоненттері: циклотетрасилоксан, октаметил (31,31 %), циклогексасилоксан, додикаметил (14,83 %), циклопентасилоксан, дикаметил (13,30 %), 2(1H-динантрон, 3,4,4a,9,10,10a-гексагидро-6-гидрокси-8-метокси-1,1,4a-триметил-7-(1-метил-этил)-, (4aS, 10aR) (11,45 %), циклокептасилоксан, тетрадикаметил (6,47 %). Ал хлороформды экстрактысының негізгі компоненттері: 4-имидазолидин, 5-(фенилметил)-2-тиоксо (36,35 %), γ-ситостерол (14,72 %), нафталин, 2-(1-адамантан)-7-(2-адамантан) (5,49 %), декан, 1,7-бис [(триметилсилил) окси] (5,36 %).

Тірек сөздер: сексеуіл (*Haloxylon ammodendron*), химиялық құрамы, ГХ-МС, экстракт, жер асты бөлігі, қосылыс, белсенді заттар.

Методом ГЖХ исследован химический состав *Haloxylon ammodendron*. При определении химического состава гексанового и хлороформного экстрактов выделено 35 соединений. Среди них основными компонентами гексанового экстракта являются: циклотетрасилоксан, октаметил (31,31 %), циклогексасилоксан, додикаметил (14,83 %), циклопентасилоксан, дикаметил (13,30 %), 2(1H)-пинантрон, 3,4,4a,9,10,10a-гексагидро-6-гидрокси-8-метокси-1,1,4a-триметил-7-(1-метил-этил)-, (4aS, 10aR) (11,45 %), циклокептасилоксан, тетрадикаметил (6,47 %). Также компоненты хлороформного экстракта – 4-имидазолидин, 5-(фенилметил)-2-тиоксо (36,35 %), γ-ситостерол (14,72 %), нафталин, 2-(1-адамантан)-7-(2-адамантан) (5,49 %), декан, 1,7-бис [(триметилсилил) окси] (5,36 %). Их количественный состав определен методом нормализации пиков.

Ключевые слова: Саксаул (*Haloxylon ammodendron*), химический состав, ГХ-МС, экстракт, подземная часть, соединение, активные вещества.

For the first time study on chemical constituents of hexane and chloroform extracts from the underground parts of *Haloxylon ammodendron* by water steam distillation were analyzed by GC-MS method. 35 Compounds were analyzed from the two extracts. The major components of hexane extract are cyclotetrasiloxane, octamethyl (31,31 %), cyclohexasiloxane, dodecamethyl (14,83 %), cyclopentasiloxane, decamethyl (13,30 %), 2(1H)-phenanthrenone, 3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-6-hydroxy-8-methoxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS, 10aR) (11,45 %), cycloheptasiloxane, tetradecamethyl (6,47 %) and the major components of chloroform extract are 4-imidazolidine, 5-(phenylmethyl)-2-thioxo (36,35 %), γ-sitosterol (14,72 %), naphthalene, 2-(1-adamantyl)-7-(2-adamantyl) (5,49 %), decane, 1,7-bis [(trimethylsilyl) oxy] (5,36 %).

Keywords: *Haloxylon ammodendron*, chemical constituents, GC-MS, extract, underground part, compound, active substance.

Қазақстанның өсімдік флорасында 6000-нан астам өсімдік түрлері өседі.

Шығыс Қазақстан облысы, Зайсан ауданында қыста суық, жазда ыстық, далалар мен жазықтарда жел жиі соғады. Жауын-шашын аз мөлшерде жауады [1,2]. Сондықтанда бұл жер Орта Азияның жартылай шөлейт аймағы болып табылады, далалық өсімдіктер көптеп өседі[3]. Осы алуан түрлі климаттар өсімдік жамылғысының құрамына өте зор әсерін тигізеді және осындай климат өзгерісіне шыдамды өсімдіктердің химиялық құрамын зерттеу зор қызығушылық тудырады [4].

Зерттеу нысаны. Шығыс Қазақстан облысы, Зайсан ауданында өсетін *Chenopodiaceae* тұқымдасына жататын сексеуіл (*Haloxylon ammodendron*) өсімдігінің жер асты бөлігі болып табылады.

Зерттеу мақсаты. Шығыс Қазақстан облысы, Зайсан ауданында өсетін сексеуіл (*Haloxylon ammodendron*) өсімдігінің жер асты бөлігінің химиялық құрамын зерттеу және оларды бөлудің оңтайлы технологиясын қарастыру.

Тәжірибелік бөлім. ГХ-МС (GC-MS, газ хроматографиясы және масс-спектрокопиясы) анализі: *H. ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігігександы және хлороформды экстракттары, РЕ-5 мс- мен қапталған (30 м x 2,5 мм; үлдір қалыңдығы 0,25 μm) кремнийлі капиллярлы колонканы қолдану арқылы, Perkin-Elmer Autosystem XL – TurboMass (ГХ-МС) құрылғысында иондау әдісі бойынша анализденген [5]. Соңғы температура 40 минут аралығында анықталады (барлық параметрлер толық сканерленеді, сканерлену диапазоны 40–350 А). Инжектор температурасы 310 °С. Шашу: 0.1 мкл- дан бастап: ионды детектор бастамасы (EI-70 eV). Қосылыс идентификациясы әдебиеттерде келтірілгендей Wiley кітапханасынан және NIST-тен алынған мәліметтердегі шыңдарды салыстыру жолымен анықталған. ГХ шыңының пайызды құрамы түзетуші факторлардың қолданысынсыз есептелінді.

ГХ-МС анализі бойынша *H. ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігінің гександы және хлороформды экстракттарынан жалпы 35 қосылыс анықталды (1 – Сурет).

ГХ-МС анализі бойынша *H. ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігінің гександы экстракт құрамынан 17 зат анықталды. Олар жайлы толық ақпарат төмендегідей кестеде келтірілген (1 –Кесте).

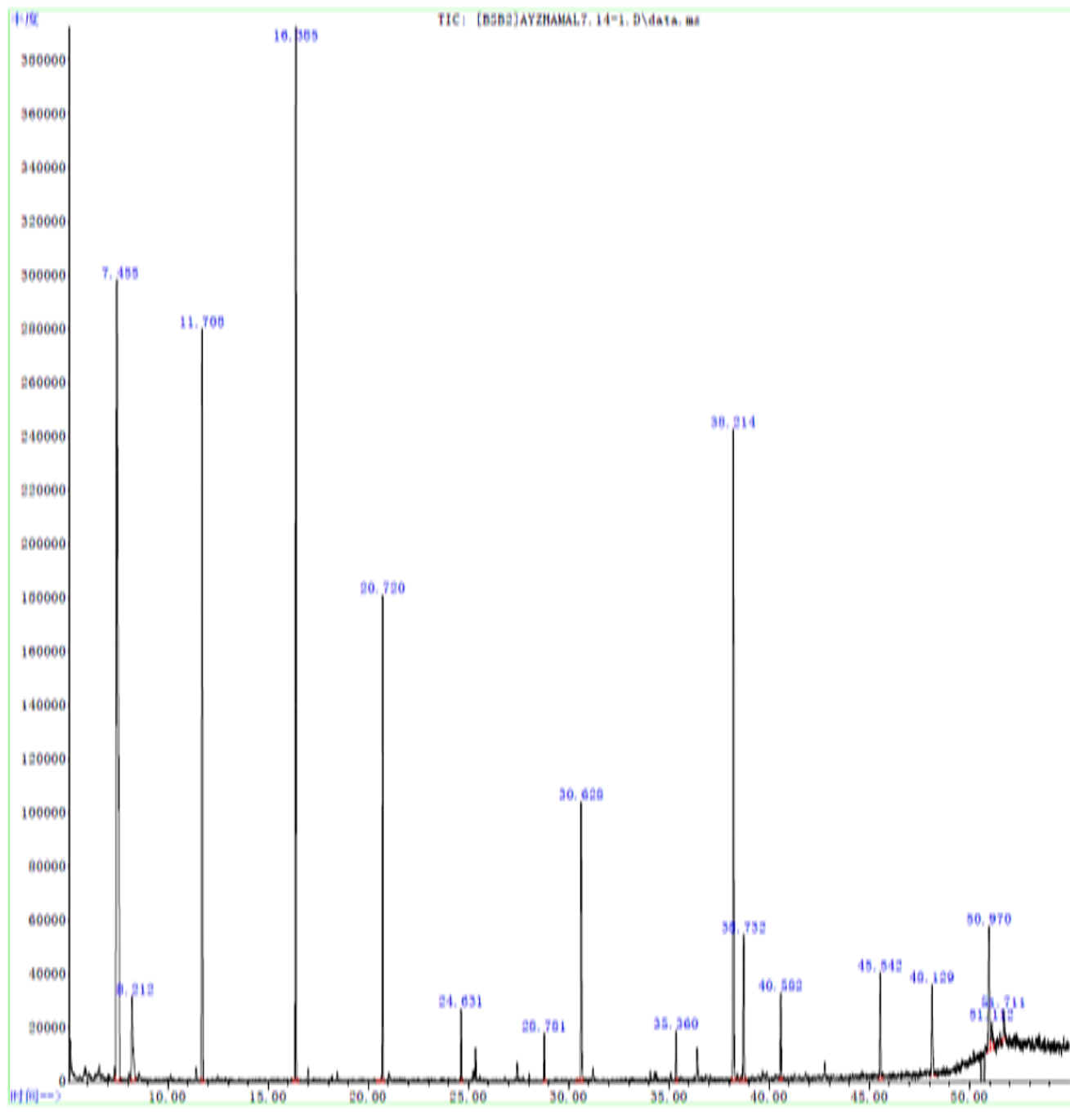
ГХ-МС әдісімен анализдегенде, *H. ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігінің хлороформды экстракті құрамынан 18 зат анықталған. Олар жайлы толық ақпарат төмендегідей кестеде келтірілген (2-Кесте).

Қорытынды:

1. *H. ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігінен алынған экстракттар құрамындағы майда еритін компоненттері ГХ-МС әдісі арқылы зерттеліп, гександы экстрактсынан 17, ал хлороформды экстрактсынан 18 қосылыс анықталды.

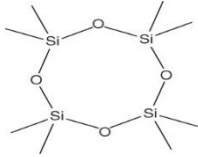
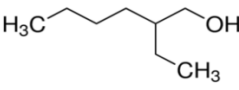
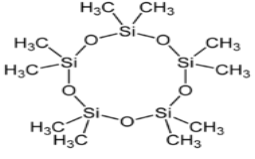
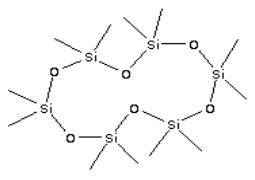
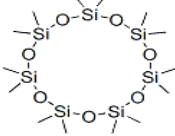
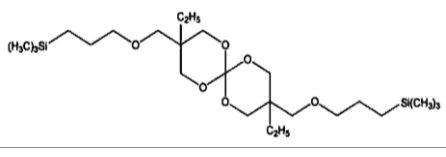
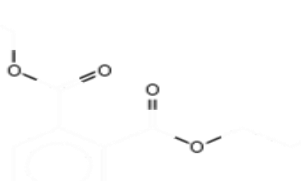
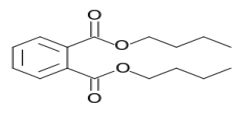
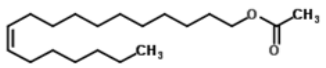
2. Нормализация аймағына қатысты *H. ammodendron* өсімдігінің гександы және хлороформды экстрактыларының химиялық құрамын анықтау барысында, барлығы 35 қосылыс айқындалды. Мұның ішінде, гександы экстрактысының негізгі компоненттері: Циклотетрасилоксан, октаметил (31,31 %), Циклогексасилоксан, додикаметил (14,83 %),

Циклопентасилоксан, дикаметил (13,30 %), 2 (1H)-Пинантрон, 3,4,4а, 9,10,10а-гексагидро-6-гидрокси-8-метокси-1,1,4а-триметил-7-(1-метил этил)-, (4aS, 10aR) (11,45 %), Циклокептасилоксан, тетрадикаметил (6,47 %). Ал хлороформды экстрактысының негізгі компоненттері: 4-Имидазолидин, 5-(фенилметил)-2-тиоксо (36,35 %), γ -Ситостерол (14,72 %), Нафталин, 2-(1-адамантан)-7-(2-адамантан (5,49 %), Декан, 1,7-бис [(триметилсилил) окси] (5,36 %) .

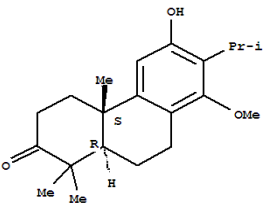
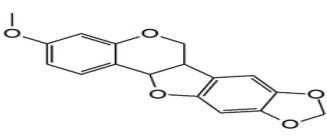
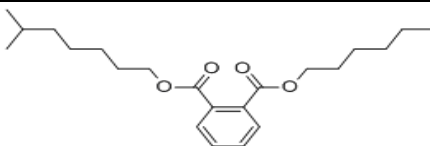
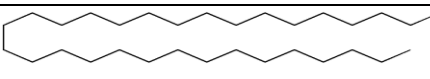
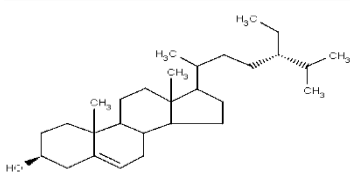
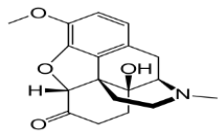
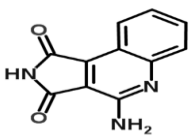


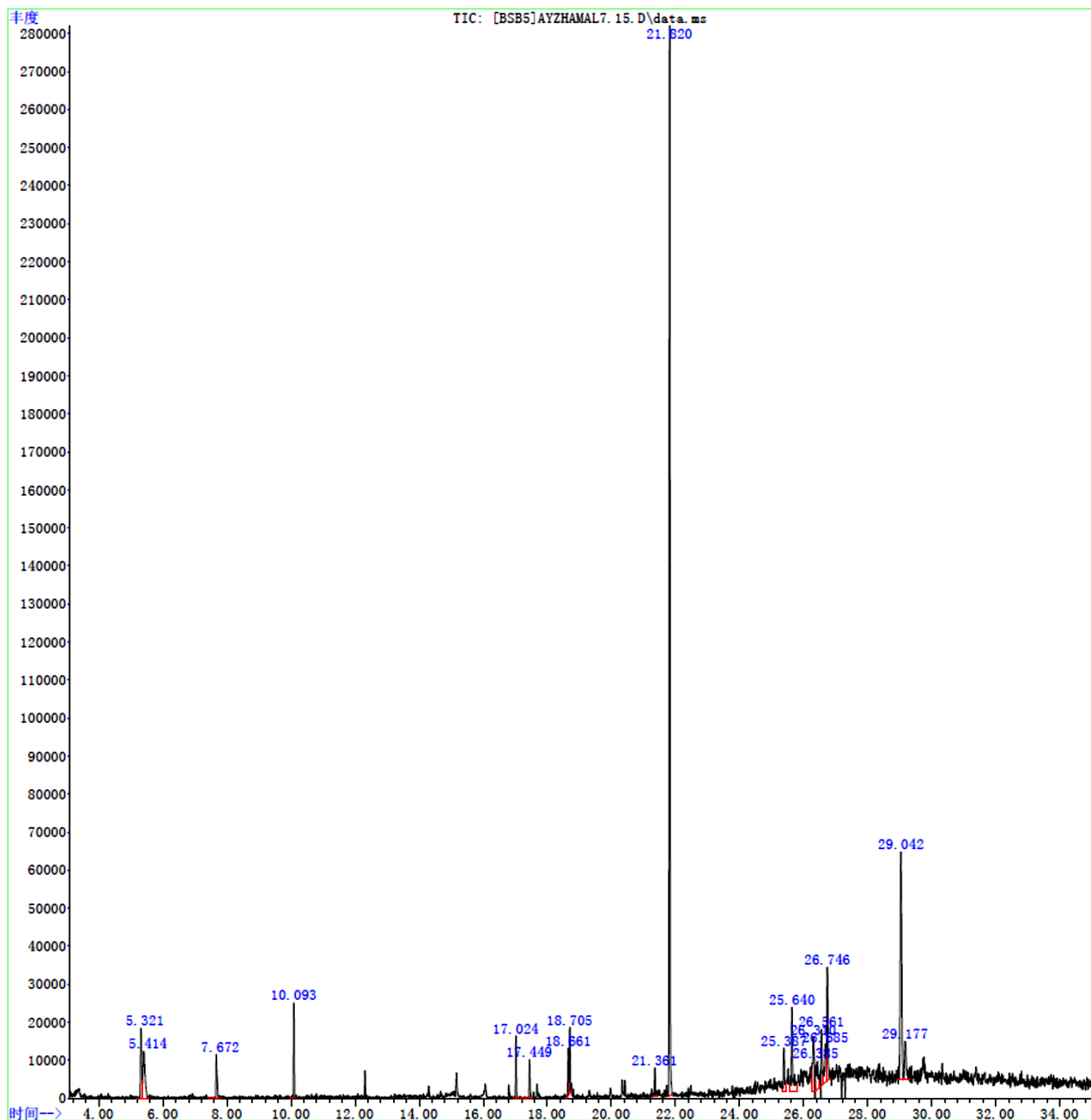
1 – Сурет – *H. Ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігінің гександы экстрактінің майда еритін компоненттер құрамы

1 – Кесте. *H. ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігінің гександы экстрактінің майда еритін компоненттер құрамы.

№	Аты	Құрылымы	М г/моль	Уақыт, мин.	Кон., %
1	Циклотетрасилоксан, октаметил (Cyclotetrasiloxane, octamethyl)		296,61	7,451	31,31
2	1-гексанол, 2-этилді (1-Hexanol, 2-ethyl)		130,22	8,214	2,55
3	Циклопентасилоксан, дикаметил (Cyclopentasiloxane, decamethyl)		370,77	11,706	13,30
4	Циклогексасилоксан, додикаметил (Cyclohexasiloxane, dodecamethyl)		444,92	16,381	14,83
5	Циклогептасилоксан, тетрадикаметил (Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl)		519,07	20,722	6,47
6	1,3,5,7-Тетраэтил-1- этилбутоксисилоксицикл отетрасилоксан (1,3,5,7-Tetraethyl-1- ethylbutoxysiloxycyclotetr asiloxane)		765,17	24,634	0,90
7	1,2-бензолдикарбоксил қышқылы, бутил 2- этилгексил эфирі (1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-ethylhexyl ester)		334,44	28,782	0,73
8	Дибутилфталат (Dibutyl phthalate)		278,35	30,630	4,99
9	Z-10-Октадекан-1-ол ацетат (Z-10-Octadecen-1-ol acetate)		310.51	35.358	0.78

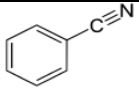
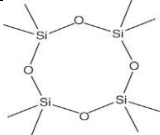
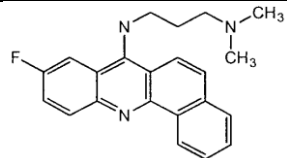
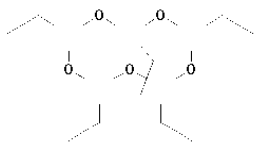
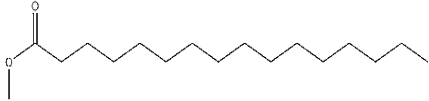
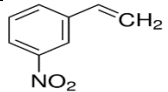
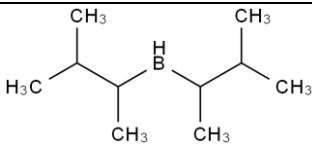
Продолжение таблицы 1

№	Аты	Құрылымы	М г/моль	Уақыт, мин.	Кон., %
10	2 (1H) -Пинантрон, 3,4,4а, 9,10,10а-гексагидро-6-гидрокси-8-метокси-1,1,4а-триметил-7- (1-метилэтил) -, (4аS, 10aR) (2(1H)-Phenanthrenone, 3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-6-hydroxy-8-methoxy-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-,(4aS,10aR))		314,28	38,217	11,45
11	Птерокарпин (Pterocarpin)		298,29	38,733	2,85
12	1,2-бензолдикарбон қышқылы, диизооктил эфирі (1,2-Benzenedycarboxylic acid, diisooctyl ester)		390,55	40,581	1,38
13	Гентриаконтан (Hentriacontane)		436,85	45,545	1,91
14	Триакоктан (Triacontane)		422,81	48,124	2,25
15	γ-Ситостерол (γ-Sitosterol)		414,70	50,972	2,86
16	Оксикодон (Oxycodone)		315,36	51,112	0,83
17	4-Амино-2-метил-6,7,8,9-тетрагидро-пирроло[3,4-с]хиолин-1,3-ди бир (4-Amino-2-methyl-6,7,8,9-tetrahydro-pyrrolo[3,4-c]quinoline-1,3-dione))		288,57	51,714	0,62



2-Сурет – *H. ammodendron* өсімдігінің жерсаты бөлігінің
хлороформды экстрактінің химиялық құрамы

2-Кесте. *H. ammodendron* өсімдігінің жерасты бөлігінің хлороформды экстрактінің химиялық құрамы.

№	Аты	Құрылымы	М, г/моль	Уақыт, мин.	Кон., %
1	Бензонитрил (Benzonitrile)		103,12	5,322	3,71
2	Циклотетрасилоксан (Cyclotetrasiloxane)		296,61	5,419	4,02
3	N,N-Диметил-N'-(10-пропил-10Н-акридин-9)-бензин-1,4-диамин (N,N-Dimethyl-N'-(10-propyl-10H-acridin-9)-benzene-1,4-diamine)		420,41	7,675	2,21
4	1,3,5,7,9-Пентаэтилциклопентасилоксан (1,3,5,7,9-Pentaethylcyclopentasiloxane)		365,73	10,093	3,08
5	Гексадекан қышқылы, метил эфирі (Hexadecanoic acid, methyl ester)		270,45	17,024	1,93
6	3-Нитростирол (3-Nitrostyrene)		149,15	17,454	1,33
7	9,12-октадекадиен қышқылы (Z, Z) -, метил эфирі (9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester)		294,47	18,658	1,29
8	Боргидрид, 2,3-диметил-2-бутил (димер) (Borane, 2,3-dimethyl-2-butyl-(dimer))		154,19	18,701	1,91

Продолжение таблицы 1

№	Аты	Құрылымы	М, г/моль	Уақыт, мин.	Кон., %
9	6Н [1,3]Диоксоло[5,6] бензофуоро[3,2-с][1]бензо фуран-2-ол,6а,12а-дигид- ро-3-метокси-(бар-цис) (6Н [1,3]Dioxolo[5,6] benzofuro[3,2-с][1]benzo- pyran-2-ol,6a,12a-dihydro- 3-methoxy-,(6ar-cis)		300,26	21,366	0,95
10	4-Имидазолидин, 5- (фенилметил)-2-тиоксо (4-Imidazolidine, 5- (phenylmethyl)-2-thioxo)		192,07	21,817	36,35
11	Декан, 1,7,-бис [(триметилсилил) окси] (Decane, 1,7-bis [(trimethylsilyl) oxy])		248,50	25,643	5,36
12	Фосфин оксид, метилдифенил (Phosphine oxide, methyldiphenyl)		216,21	26,309	4,11
13	Бруцин (Brucine)		394,47	26,556	2,79
14	Бицикло [4.4.1] андекал- 1,3,5,7,9-пентан (Bicyclo [4.4.1] undeca- 1,3,5,7,9-pentaene)		142,19	26,685	2,59
15	Нафталин,2-(1-адаман- тан)-7-(2-адамантан) (Naphthalene,2-(1- adamantyl)-7-(2-adamantyl)		396,6	26,749	5,49
16	γ- Ситостерол (γ- Sitosterol)		414,72	29,038	14,72
17	Стигмастанол (Stigmastanol)		416,73	29,178	3,05

3. Нормализация аймағына қатысты *H. ammodendron* өсімдігінің гександы және хлороформды экстрактыларының химиялық құрамын анықтау барысында, барлығы 35 қосылыс айқындалды. Мұның ішінде, гександы экстрактысының негізгі компоненттері: Циклотетрасилоксан, октаметил (31,31 %), Циклогексасилоксан, додикаметил (14,83 %), Циклопентасилоксан, дикаметил (13,30 %), 2 (1H)-Пинантрон, 3,4,4а, 9,10,10а-гексагидро-6-гидрокси-8-метокси-1,1,4а-триметил-7-(1-метил этил)-, (4aS, 10aR) (11,45 %), Циклокептасилоксан, тетрадикаметил (6,47 %). Ал хлороформды экстрактысының негізгі компоненттері: 4-Имидазолидин, 5-(фенилметил)-2-тиоксо (36,35 %), γ-Ситостерол (14,72 %), Нафталин, 2-(1-адамтан)-7-(2-адамтан (5,49 %), Декан, 1,7,-бис [(триметилсилил) окси] (5,36 %) .

4. Келтірілген ГЭ және ХЭ химиялық құрамын өзара салыстырғанда, гександы және хлороформды экстракттарында ұқсамаған пайыздық мөлшерде циклотетрасилоксан мен ситостерол бірдей кездеседі, ГЭ да октаметил (31.31%) болса, хлороформды экстракт құрамындағы циклотетрасилоксан (4,02 %); ГЭ құрамындағы Ситостерол (2,86 %), ХЭ құрамындағы Ситостерол (14,72 %);

Әдебиеттер Тізімі:

1. Р.А. Музычкина , Д.Ю., Ж.А.Абилов. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. – Алматы: Ғылым, 2004. – 284с.
2. Сао Мин, Ли Гао. Сексеуілдің құмды жерде өсуі туралы мәлімет, гансу өлкесінің құмды шектеу лабораториясы. – 2009. – 36–41 б.
3. Г.Мақсұтбек, А.К. Умбетова. Сексеуілдің химиялық құрамын зерттеу // Вестник КазНУ. Хим.сер. – 2012. – №1(65). – С. 280–284.
4. Кармышева Н.Х., Иващенко А.А. Флора Қазақстан. – Алма-Ата: Изд. Ан КазССР, 1983. – с. 180.
5. Jenis J., Burasheva G.Sh., Aisa H., Ba-hang, Abilov Zh.A. Constitutes of the Volatiles from *Atriplex tatarica* // Nat. Prod. Res. Dev.– 2010.– Vol. 22. – № 6. – P.1040–1044.

Поступила 15 ноября 2016 г.

УДК 541.64

МЕЖМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мун Г.А.¹, Шайхутдинов Е.М.¹, Мангазбаева Р.А.¹, Ермухамбетова Б.Б.¹,
Ирмухаметова Г.С.¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: mungrig@yandex.ru

В обзоре систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и интерполимерных комплексов (ИПК), проводимых авторами с сотр. в течение последних 20 лет. Выявлен ряд фундаментальных закономерностей по влиянию факторов различной природы (рН, ионная сила, температура, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепи и т.п.) на процесс комплексообразования неионных полимеров с полиакриловыми кислотами в водных растворах. В качестве количественного критерия комплексообразующей способности полимеров использована критическая величина рН комплексообразования ($pH_{крит}$). Показано, что все системы можно в зависимости от значения $pH_{крит}$ подразделить на два класса – сильнокомплексующие и слабовазаимодействующие. Методом люминесцентной спектроскопии установлено существование двух типов $pH_{крит}$, определяющих область существования гидрофобных ИПК и гидрофильных ассоциатов.

Ключевые слова: интерполимерные комплексы, гидрофильные ассоциаты, неионные полимеры, полиакриловая кислота, критические явления, ионная сила, гидрофильно-гидрофобный баланс.

Шолуда авторлардың әріптестерімен бірлесе соңғы 20 жылда макромолекулааралық реакциялар мен интерполимерлі комплекстер саласында жүргізген іргестасты зерттеулері жүйеленген және толықтырылған. Иондалмайтын полимерлердің полиакрил қышқылымен сулы ортада комплекстүзу процесіне табиғаты әр түрлі факторлардың (рН, иондық күш, температура, макроізбектің гидрофильді-гидрофобты балансы және т.б.) әсері зерттелген. Полимерлердің комплекстүзу қабілеттілігін сандық бағалау критерийі ретінде комплекстүзудің дағдарыстық рН шамасы ($pH_{дағд.}$) қолданылған. Барлық жүйелерді $pH_{дағд.}$ мәні бойынша екі класқа – күшті комплекстүзетіндер және әлсіз әрекеттесетіндерге ажыратылатындығы тағайындалған. Люминесценттік спектроскопия әдісі арқылы әрекеттесу барысында комплементарлы макромолекулалардың комплекстүзу қабілеттілігін және конформациялық күйлерін анықтайтын $pH_{дағд.}$ екі түрі болатындығы тағайындалған.

Тірек сөздер: интерполимерлі комплекстер, гидрофильді ассоциаттар, иондалмайтын полимерлер, полиакрил қышқылы, дағдарыстық құбылыстар, иондық күш, гидрофильді-гидрофобты баланс.

Results of fundamental investigations in the intermacromolecular reactions and interpolymer complexes to be performed by authors with co-workers within last 20 years have been integrated and summarized in the present review. The raw of fundamental regularities in the effect of factors of different nature (pH, ionic

strength, temperature, hydrophilic-hydrophobic balance of macrochain, etc.) on the complexation of nonionic polymers with polycarboxylic acids in aqueous solutions has been revealed. Critical pH upon complexation ($pH_{crit.}$) has been used for evaluation of the complexing ability of the polymers. It was shown that depending on $pH_{crit.}$ all systems can be divided into 2 groups, namely, weak complexing and strongly complexing. The existence of two critical pH upon complexation responsible for formation typical interpolymer complexes and hydrophilic associations has been demonstrated by the method of luminescence spectroscopy.

Keywords: *interpolymer complexes, hydrophilic associates, nonionic polymers, polyacrylic acid, critical phenomena, ionic strength, hydrophilic and hydrophobic balance.*

Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в растворах на протяжении многих лет неизменно привлекают пристальное внимание исследователей [1–4]. В значительной степени это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий – интерполимерные комплексы (ИПК), образованные водородными связями, по-существу, представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих ценными в научном и практическом отношении свойствами, заметно отличающимися от свойств исходных полимерных компонентов. Кроме того интерес к изучению ИПК данной разновидности наряду с широким спектром возможного эффективного применения продиктован, в том числе, возможностями их использования при моделировании поведения биологических макромолекул. (Строго говоря, «двойная спираль ДНК» представляет собой интерполимерный комплекс, стабилизированный водородными связями.) С физико-химической точки зрения вирусы также представляют собой ИПК, причем многие их свойства также определяются спецификой формирования водородных связей между отдельными молекулами, формирующими вирус.

Механизм формирования ИПК является достаточно сложным и зависит от множества внешних и внутренних факторов, определяющих стабильность и структуру поликомплексов. Однако, несмотря на интенсивные исследования в этом направлении, до постановки цикла настоящих исследований оставался неясным или дискуссионным целый ряд важных аспектов, касающихся закономерностей влияния таких факторов как pH среды, температура, ионная сила, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепей на процесс комплексообразования неионных полимеров с поликарбоновыми кислотами. В данной статье систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и ИПК, проводимых авторами с сотр. на химическом факультете КазНУ им. аль-Фараби в течение последних 20 лет.

Процессы образования ИПК характеризуются рядом критических явлений, проявляющихся в существенной зависимости свойств системы от незначительного изменения различных параметров внешней среды. Так, еще в первых обзорных работах [2,3] было показано существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых, процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. Кроме того, образование полимер-полимерных комплексов требует наличия минимального критического содержания функциональных групп в полимере [5], чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При этом, по мнению ряда авторов [4], образование ИПК в водных растворах возможно лишь ниже определенной критической величины pH ($pH_{крит}$), поскольку в структуре поликарбоновых кислот способность к образованию водородных связей проявляют лишь неионизованные

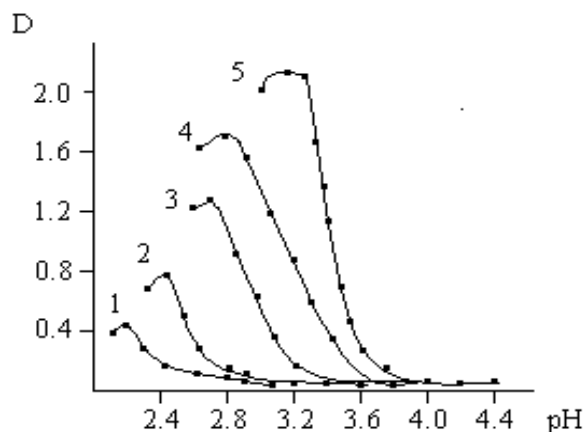
карбоксильные группы. Впервые существование критической величины pH комплексообразования в системе неионный полимер-поликислота было продемонстрировано Tsuchida с сотр. в работе [6], в которой величина $pH_{крит}$ была определена гравиметрическим методом. Позже оценка значений $pH_{крит}$ была осуществлена Барановским и др. [7] методом вискозиметрии. При этом было показано, что выше величины $pH_{крит}$ наблюдается резкое увеличение вязкости полимерного раствора, что связано с разрушением компактной структуры ИПК. Однако, гравиметрический и вискозиметрический методы определения $pH_{крит}$ являются достаточно трудоемкими, при этом не всегда достигается достаточно высокая точность.

В своих исследованиях для оценки $pH_{крит}$ мы использовали метод турбидиметрии, поскольку кривые зависимости мутности (оптической плотности) водных растворов смесей поликарбоновая кислота – неионогенный полимер от pH при достижении определенной кислотности, соответствующей величине $pH_{кр}$ характеризуются резким повышением мутности системы, что обусловлено фазовым расслоением вследствие формирования компактной структуры ИПК, характеризующегося более высокой гидрофобностью по сравнению с исходными полимерными компонентами. Это определяет возможность реализации простой методики оценки величины $pH_{крит}$, обеспечивающей достаточно высокую степень точности [8].

Критические значения pH комплексообразования зависят от природы взаимодействующих макромолекул, концентрации, ионной силы и других внешних и внутренних факторов системы. В связи с этим нами, предложено использовать значения критических pH комплексообразования в качестве количественного критерия способности системы неионогенный полимер – поликарбоновая кислота к образованию интерполимерного комплекса (ИПК) [8]. Увеличение $pH_{крит}$ свидетельствует об усилении способности макромолекул к образованию ИПК, и наоборот, сдвиг данной величины в область более низких pH указывает на снижение комплексообразующей способности системы. Это позволяет установить ряд основных закономерностей по влиянию различных факторов на устойчивость поликомплексов, образованных водородными связями в водном растворе.

На рисунке 1 в качестве примера представлены данные по исследованию влияния концентрации взаимодействующих полимерных компонентов на их комплексообразование в водном растворе, полученные методом турбидиметрии для эквимольных смесей сополимера (СПЛ) винилового эфира этиленгликоля (ВЭЭГ) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) и полиакриловой кислоты (ПАК). Видно, что при достижении определенного значения кислотности среды, соответствующего $pH_{крит}$, наблюдается резкое повышение мутности или оптической плотности (D) системы, что вполне однозначно свидетельствует о кооперативном процессе формировании ИПК, сопровождающимся, как уже отмечалось, фазовым разделением. При этом повышение концентрации полимеров в растворе приводит к сдвигу величин $pH_{крит}$ в область более высоких значений [9,10], то есть способствует более эффективному комплексообразованию в данной системе. Наблюдаемые эффекты, очевидно, обусловлены тем, что увеличение концентрации несколько подавляет ионизацию поликислоты и смещает равновесие в сторону образования ИПК, стабилизированных водородными связями.

С использованием данной методики в ряде работ [11–14], было установлено, что повышение молекулярной массы полимеров, а также переход от гомополимеров к сополимерам, содержащим наряду с протоноакцепторными звеньями, гидрофобные фрагменты, сопровождается повышением способности системы к образованию ИПК.



[СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ]=[ПАК]=0,002 (1); 0,005 (2); 0,01 (3); 0,03 (4); 0,05 (5), мол/л

Рисунок 1 – Зависимость мутности эквимольных смесей водных растворов СПЛ ВЭЭГ:ВБЭ=85,3:14,7 и ПАК от pH среды

Следовательно, введение мономерных звеньев, не образующих водородные связи, в состав взаимодействующих полимеров не всегда снижает устойчивость ИПК в водных растворах за счет нарушения комплементарности, как это предполагалось авторами работы [1,3]. Напротив, наличие в макроцепях фрагментов, склонных к гидрофобным взаимодействиям, способствует возрастанию комплексообразующей способности полимеров и устойчивости ИПК. Данный эффект особенно выражен для неионных полимеров, обладающих нижней критической температурой растворения в воде (НКТР).

В литературе до постановки настоящей работы продолжал оставаться дискуссионным вопрос о влиянии ионной силы растворов на стабильность ИПК, образованных водородными связями. Так, по мнению одних авторов введение низкомолекулярного электролита в водный раствор сопровождается снижением стабильности образующегося ИПК [15], в других работах, напротив, сообщается о том, что увеличение ионной силы способствует комплексообразованию [16].

С использованием $pH_{\text{крит.}}$ в качестве количественного критерия способности полимеров к комплексообразованию нами систематически исследовано влияние ионной силы на интерполимерные взаимодействия ПАК с рядом неионных полимеров [11, 17–21].

При этом было установлено, что все изученные полимеры можно разделить на 2 группы – слабо комплексующие (с относительно низким значением $pH_{\text{крит.}}$ около 2) и сильно комплексующие, для которых характерно наличие высоких значений $pH_{\text{крит.}}$ (около 4 и выше). Первую составляют полимеры, для которых повышение ионной силы при комплексообразовании с ПАК сопровождается сдвигом $pH_{\text{крит.}}$ в область больших значений, что связано с усилением комплексообразующей способности полимеров. В данную группу входят гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ), метицеллюлоза (МЦ), полиакриаламид (ПААМ), полидиметилакриаламид (ПДМААМ), полиэтиленоксид (ПЭО), поливиниловый спирт (ПВС), поливиниловый эфир этилен и диэтиленгликоля, ПГЭА и ряд сополимеров. Для второй группы полимеров – гидроксипропилцеллюлоза (ГППЦ), поли-N-изопропилакриаламид (НИПААМ), ПВМЭ, поли-N-винилпирролидон (N ВП) добавление солей в растворы ИПК

приводит к понижению $pH_{\text{крит.}}$, что указывает на ослабление полимер-полимерных взаимодействий.

Рассмотрим вероятные причины двойственного влияния ионной силы на комплексообразующую способность приведенных выше полимеров по отношению к ПАК. В связи с этим необходимо отметить, что введение солей в систему неионный полимер – ПАК – растворитель сопровождается двумя конкурирующими процессами: дополнительной диссоциацией карбоксильных групп ПАК и ухудшением термодинамического качества растворителя по отношению к полимерам. Первый фактор является неблагоприятным, так как лишь недиссоциированные функциональные группы ПАК могут участвовать в формировании водородных связей. Напротив, второй фактор усиливает гидрофобные взаимодействия в водной среде, что способствует дополнительной стабилизации поликомплексов. Очевидно, что для слабо комплексующих полимеров доминирует второй фактор, а для сильно комплексующих доминирующим является процесс усиления диссоциации карбоксильных групп.

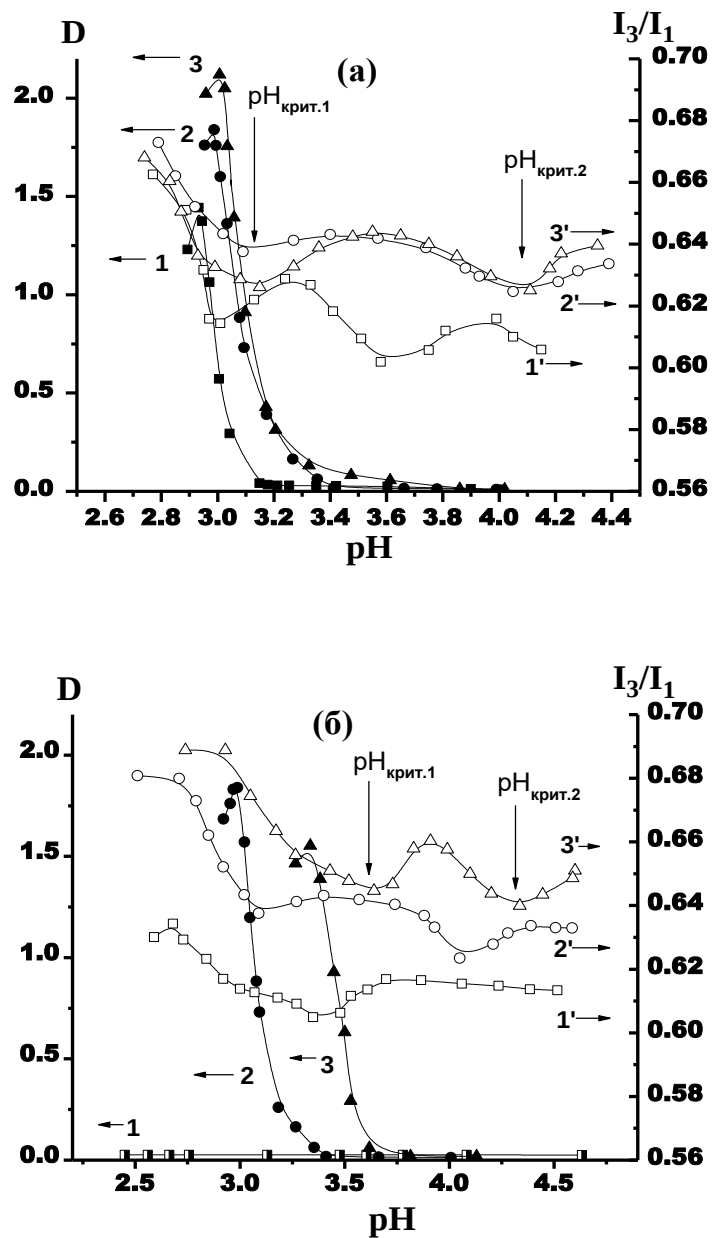
В работах [22, 23] впервые для определения критических значений комплексообразования в смесях водных растворов ПАК и неионных полимеров был использован метод люминесцентной спектроскопии, который, как известно, обладает высокой чувствительностью к изменению полярности среды [24–26]. Это позволяет детально изучить межмакромолекулярные взаимодействия, которые, как известно, могут сопровождаться формированием гидрофобных ИПК, стабилизированных водородными связями. В цитируемых работах в качестве люминофора был использован пирен. При этом в качестве критерия гидрофильно-гидрофобного баланса среды использовалась величина отношения интенсивностей третьего вибрационного пика ($I_3=383,5$ нм) к первому ($I_1=373,0$), как это и принято в большинстве работ по люминесцентной спектроскопии [24–26]. Увеличение этого отношения соответствует повышению гидрофобности среды.

На рисунке 2 представлены данные, полученные методами турбидиметрии и люминесцентной спектроскопии для эквимольной смеси водных растворов термочувствительного сополимера (СПЛ) 2-гидроксиэтиакрилата (ГЭА) и бутилакрилата (БА) и ПАК. Из рисунка 2а видно, что при достижении кислотности среды, соответствующей $pH_{\text{крит.}}$, раствор мутнеет, что свидетельствует о формировании ИПК, гидрофобность которого выше, чем у исходных компонентов. Из приведенных данных также следует, что при переходе от гомополимера ГЭА (ПГЭА) к СПЛ ГЭА-БА величины $pH_{\text{крит.}}$ сдвигаются в область более высоких значений, т.е. термочувствительные СПЛ проявляют более выраженную способность к комплексообразованию, чем гомополимер.

Кривые люминесцентной спектроскопии, представленные на рисунке 2а, имеют 2 выраженных минимума, которые указывают на существование двух критических значений pH комплексообразования – $pH_{\text{крит.1}}$ и $pH_{\text{крит.2}}$ [22]. Выполнение условия $pH < pH_{\text{крит.1}}$ отвечает области существования гидрофобных ИПК, а условия $pH_{\text{крит.1}} < pH < pH_{\text{крит.2}}$ – области гидрофильных ассоциатов. В области $pH > pH_{\text{крит.2}}$ взаимодействие не происходит. При переходе от гомополимера к СПЛ ГЭА-БА, оба типа критических pH сдвигаются в область более высоких значений (рисунок 2а), что хорошо согласуется с данными турбидиметрии.

Результаты аналогичных измерений в зависимости от молекулярной массы ПАК представлены на рисунке 2б. Видно, что ПАК с большим значением ММ формирует более устойчивый комплекс ($pH_{\text{крит.1}}$ и $pH_{\text{крит.2}}$ сдвигаются в область высоких значений с ростом ММ). Для системы с низкомолекулярной ПАК (ММ=2000) на кривой турбидиметрии повышения мутности (D) не наблюдается, т.е. гидрофобные ИПК в этом случае не

формируются. Однако для ПАК с таким значением ММ в данных условиях возможно образование гидрофильных ассоциатов, что отчетливо проявляется в наличии минимума на кривой люминесцентной спектроскопии, отвечающего $pH_{\text{крит.2}}$.



СПОЛИМЕРОВ = 0,01 М.

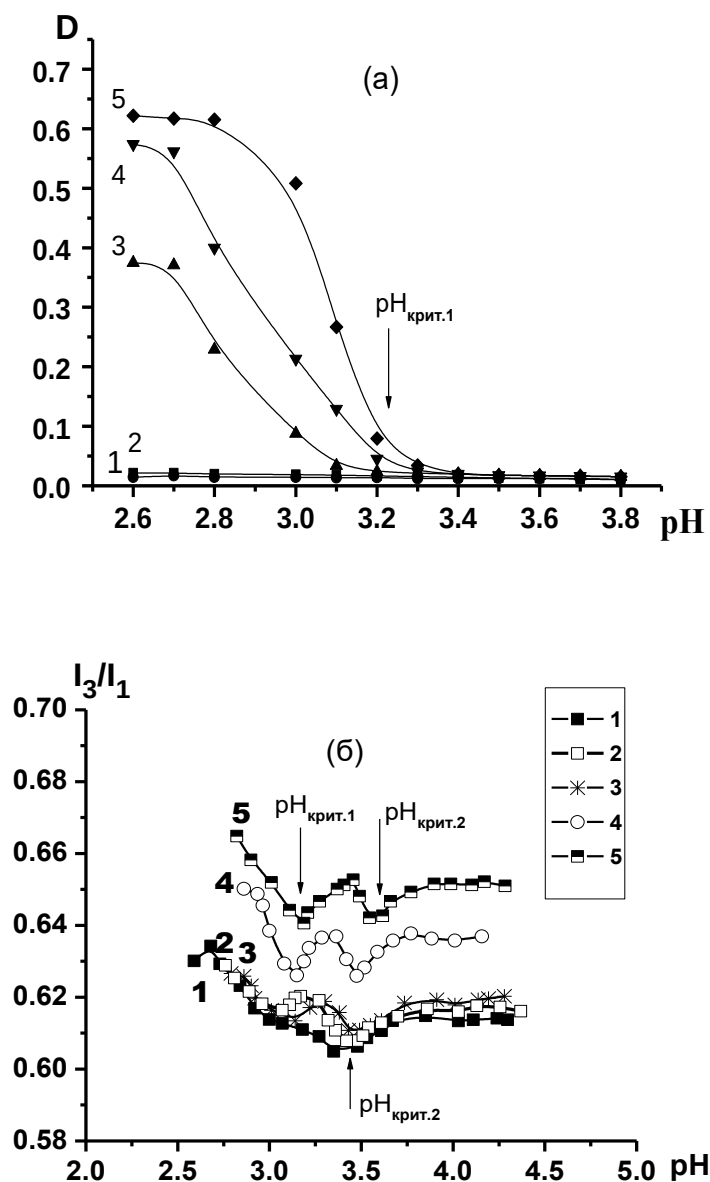
а: ПГЭА (1,1'); СПЛ [ГЭА]:[БА] = 95,2:4,8 (2, 2'), 93,3:6,7 мол.% (3, 3');

ММ (ПАК) = $2,5 \times 10^5$;

б: ММ (ПАК) = $2,0 \times 10^3$ (1, 1'), $1,0 \times 10^5$ (2, 2'), $2,5 \times 10^5$ (3, 3'), $7,5 \times 10^5$ (4, 4');

СПЛ [ГЭА]:[БА] = 95,2:4,8 мол.%

Рисунок 2 – Влияние pH на оптическую плотность (1, 2, 3) и I_3/I_1 (1', 2', 3') водных растворов СПЛ ГЭА-БА с ПАК



$[ГЭА]:[БА] = 95,2:4,8$ мол.%; $MM (ПАК) = 2,0 \times 10^3$;
 $[СПЛ] = 0,01(1), 0,05(2), 0,075(3), 0,1(4), 0,2(5)$ М

Рисунок 3 – Влияние pH на оптическую плотность (а) и на I_3/I_1 (б) водных растворов СПЛ ГЭА-БА/ПАК при варьировании концентрации полимеров

Как было показано выше, способность системы к комплексообразованию возрастает при повышении концентрации раствора, что проявляется в сдвиге $pH_{крит.1}$ в область более высоких значений (рисунок 1). Это имеет место и для рассматриваемых СПЛ с низкомолекулярной ПАК: при переходе от разбавленных растворов к более концентрированным на турбидиметрических кривых отчетливо проявляется (рисунок 3а) наличие $pH_{крит.1}$.

В этой области формируются гидрофобные ИПК, а раствор испытывает фазовое разделение и мутнеет. На кривых люминесцентной спектроскопии (рисунок 3б) для более концентрированных растворов имеется минимум, отвечающий не только $pH_{крит.2}$, но и $pH_{крит.1}$; величина последнего совпадает с данными турбидиметрии. Следовательно,

взаимный переход между гидрофобным ИПК и гидрофильным ассоциатом можно индуцировать не только изменением pH среды, но и концентрации раствора в соответствии (рисунок 4).

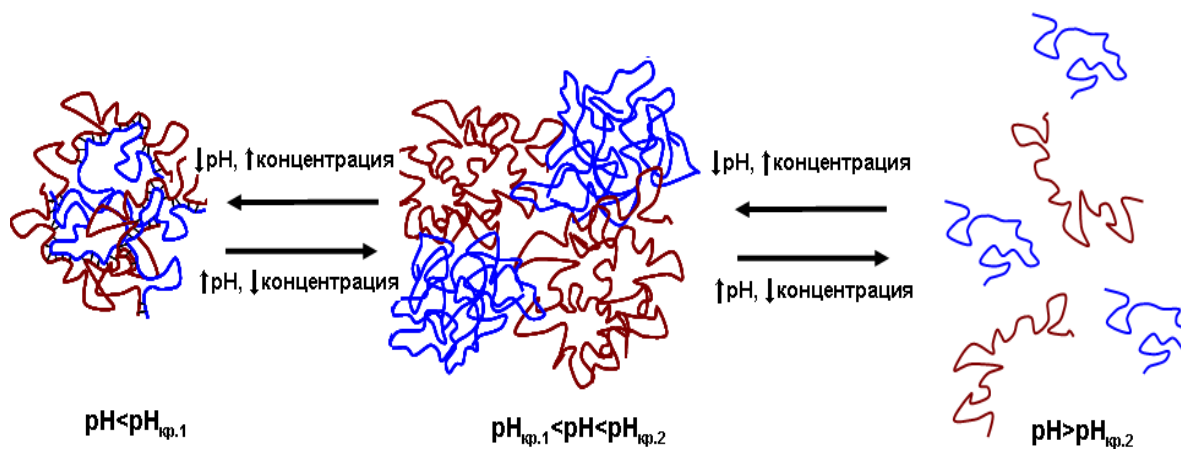


Рисунок 4 – Схема переходов между областями существования ИПК, интерполимерных гидрофильных ассоциатов и смесью невзаимодействующих макромолекул

Таким образом, интерполимерный комплекс (классический ИПК) образован кооперативной системой водородных связей, способствующей компактизации объема взаимодействующих (взаимно-проникающих) клубков комплементарных макромолекул (модель «застежка-молния» с дефектами). Гидрофильный ассоциат формируется при участии значительно меньшего количества водородных связей, чем ИПК, при этом макромолекулы ПАК включенные в состав ассоциата имеют большую степень ионизации, чем макромолекулы ПАК образующие обычный ИПК. При этом формирование интерполимерного гидрофильного ассоциата не сопровождается компактизацией взаимодействующих макромолекул (рисунок 4).

Литература:

1. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соед. – 1979. – Т.21А. – № 2. – С. 243–281.
3. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. – 1981. – Vol.41. – P. 1–99.
4. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. – 1982. – Vol. 45. – P. 1–101.
5. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Критические явления при образовании интерполимерных комплексов // Вестн. АН КазССР. – 1989. – № 10. – С.43–47.
6. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acid) // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1975. – V.13. – № 7. – P. 1505–1514.
7. Baranovsky V., Petrova T., Rashkov I. Complex formation between poly(methacrylic acid) and poly(propylene glycol) in aqueous solutions // Eur. Polym. J. – 1991. – Vol.27. – P. 1045–1048.

8. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials (Review) // *Polymer Sci.* – 2001. – Т. 43Б. – № 3. – С. 146–155.
9. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Bitekenova A.B. Effect of copolymer composition on interpolymer complex formation of (co)poly (vinil ether)s with poly(acrylic acid) in aqueous and organic solutions // *Macromol. Rapid Commun.* – 2000. – Vol. 21. – № 7. – P. 381–384.
10. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Complex formation of methylcellulose with poly(acrylic acid) // *Polym. Int.* – 2000. – Vol. 49 – P. 867–870.
11. Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Bitekenova A.B. Complexation of Poly(acrylic acid) with Poly(vinyl methyl ether) in the Presence of Inorganic Salts and Lidocaine Hydrochloride // *Polymer Science, Ser. B.* – 2003. – Vol. 45. – № 11–12. – P. 365–369.
12. Nurkeeva Z. S., Mun G. A, Khutoryanskiy V. V., Kan V. A., Sergaziyev A. D., Shaikhutdinov E. M. Effect of Hydrophobic Interactions on Complexing Behavior of Vinyl Ether Copolymers // *Polymer Sci., B.* – 2001. – Т.43. – № 10. – С.1867–1872.
13. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Interpolymer complexes of copolymers of vinyl ether of diethyleneglycol with poly(acrylic acid) // *Colloid Polym Sci.* – 2002. – Vol. 280. – № 3. – P. 282–289.
14. 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. – Vol. 44. – P. 195–204.
15. Бельникевич Н.Г., Будтова Т.В., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. Комплексообразование в водных растворах смесей полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и его сополимерами // *Высокомолек. соед.* – 1989. – Т.31.А. – № 8. – С.1691–1697.
16. Staikos G., Tsitsilianis C. Viscometric investigation of poly(acrylic acid) – polyacrylamide interpolymer association // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1991. – Vol.42. – P.867–872.
17. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. Complex formation between poly(vinyl ether of diethyleneglycol) and polyacrylic acid. I.Effect of low molecular salts and phenols additives // *Eur.Polym.J.* – 2001. – Vol.37. – № 6. – P.1233–1237.
18. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Mangazbaeva R.A. Interpolymer complexes of methylcellulose with polycarboxylic acids in aqueous solutions // *Polymer Science B.* – 2001. – № 3–4. – P. 73–76.
19. Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryansky V.V. Interpolymer complexes of water-soluble nonionic polysaccharides with polycarboxylic acids and their applications (Review) // *Macromol. Biosci.* – 2003. – № 3. – P. 283–295.
20. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., V. V. Khutoryanskiy V. V., Dubolazov A.V. Effect of pH and Ionic Strength on Complex Formation between Poly(acrylic acid) and Hydroxyethyl Cellulose in Aqueous Solutions // *Polymer Science, Ser. B.* – 2003. – Vol. 45. – № 11–12. – P. 361–364.
21. Khutoryanskiy V.V., Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Dubolazov A.V. pH and salt effects on interpolymer complexation via hydrogen bonding in aqueous solutions // *Polym. Int.* – 2004. – Vol. 53. – P. 1382–1387.
22. Khutoryanskiy V.V., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A. pH Effects in the Complex Formation and Blending of Poly(acrylic acid) with Poly(ethylene oxide) // *Langmuir.* – 2004. – Vol. 20. – P. 3785–3790.
23. 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. – Vol. 208. – № 9. – P. 979–987.
24. Olea A.F., Thomas J.K. Fluorescence studies of the conformational changes of poly(methacrylic acid) with pH // *Macromolecules.* – 1989. – V.22. – P. 1165–1169.
25. Amiji, M. M. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution // *Carbohydrate Polymers.* – 1995. – Vol.26. – P. 211–213.

26. Sivadasan K., Somasundaran P., Turro N.J. Fluorescence and viscometry of complexation of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) and hydrolysed poly(acrylamide) // Colloid Polym. Sci. – 1991. – Vol.269. – P. 131–137.

Поступила 2 ноября 2016 г.

УДК 547.24

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю В.К.¹, Бегимова Г.У.¹, Пралиев К.Д.¹, Рахматулина Р.М.²

¹Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан

²Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Республика Казахстан

e-mail:yu_vk@mail.ru

Учитывая высокий потенциал как биологически активных препаратов для медицины и сельского хозяйства, так и эффективных катализаторов для химической и фармацевтической промышленности фосфорсодержащих органических веществ, рассмотрены некоторые подходы к их синтезу. Отмечено, что ранее производные фосфора получали прямым хлорированием фосфора и последующим замещением атомов хлора на органические радикалы. Однако способ имеет целый ряд недостатков - выделение большого количества вредных и агрессивных побочных продуктов, наносящих серьезный ущерб технологическому оборудованию и окружающей среде.

Показано, что развитие химии аминоксидофосфонатов связано с рядом их уникальных свойств. Углерод, связанный с фосфорильной группой, является акцептором электронов для реакции Хорнера-Виттига-Эммонса. А ингибирующее действие аминоксидофосфонатов по отношению к некоторым ферментам происходит с участием азота.

До открытия реакции Кабачника-Филдса многочисленные попытки получения аминоксидофосфонатов характеризовались трудоемкостью, многостадийностью и малым выходом.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, реакции Михаэлиса-Арбузова, Михаэлиса-Беккера, Абрамова, Пудовика, Кабачника-Фильдса, синтез, углерод-фосфорная связь

Фосфор-органикалық заттар медицина және ауыл шаруашылығында биологиялық белсенді препараттар ретінде қолдануда жоғары потенциалға ие болатынын, сонымен қатар химия және фармацевтикалық өндірісте тиімді катализаторлар бола алатынын ескере отырып, олардың алынуының бірнеше жолдары қарастырылған. Фосфор туындыларын фосфордың тікелей хлорлауы және хлор атомдарының органикалық радикалдарына алмастыру жолдарымен алғаны бұрында көрсетілген. Бірақ бұл әдістің бірнеше кемшіліктері бар - технологиялық жабдықтар мен қоршаған ортаға айтарлықтай ауыр зақым келтіретін зиянды және агрессивті қосалқы өнімдерінің көп мөлшерде бөлінуі.

Аминоксидофосфанаттар химиясының дамуы, олардың ерекше қасиеттерімен байланысты екені белгілі. Фосфорилді топпен байланысқан көміртегі Хорнер-Виттиг-Эммонс реакциясына электрондардың акцепторы болып табылады. Ал аминоксидофосфанаттардың кейбір ферменттерге көрсететін тежеуіш әсері азоттың көмегімен жүзеге асырылады.

Кабачник-Филдс реакциясының ашылуына дейін аминоксидофосфанаттардың алыну жолдарының көбісі қиындықпен, көп сатылықпен және аз шығынмен сипатталған.

Тірек сөздер: фосфор-органикалық қосылыстар, Михаэлис-Арбузов, Михаэлис-Беккер, Абрамов, Пудовик, Кабачник-Фильдс реакциялары, синтез, көміртегі-фосфор байланысы

Considering the high potential of phosphorus-containing organic compounds as biologically active preparations for medicine and agriculture, also effective catalysts for chemical and pharmaceutical industries, some approaches of their synthesis have been examined. It is important to note that earlier the

phosphorous derivatives were obtained by immediate chlorination with subsequent substitution of chlorine atoms for organic radicals. However, this method has a variety of disadvantages such as formation of poisonous and deleterious by-products which have a negative impact on production equipment and environment.

It is shown that development of chemistry of aminophosphonates is related to the unique properties of these compounds. Carbon bonded to phosphoryl group is an electron acceptor for the Horner-Wittig-Emmons reaction. A inhibitory effect of aminophosphonates against certain enzymes occurs with nitrogen participation.

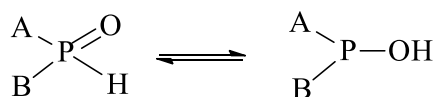
Before the Kabachnikov-Fields reaction was found, numerous attempts of the synthesis of aminophosphonates were characterized by complexity, multistage and low yields.

Keywords: *organophosphorous compounds, Michaelis-Arbuzov, Michaelis-Becker, Abramov, Pudovik, Kabachnikov-Fields reactions, synthesis, carbon-phosphorous bond*

Тонкий органический синтез является сложным процессом, где необходим тонкий подход, некое профессиональное «чутье», глубокое знание поведения простых систем как атомов и более сложных молекул со всеми межмолекулярными взаимодействиями, как в отдельности, так и в присутствии ряда компонентов, таких как катализаторы, растворители и/или побочные продукты реакции. В органическом синтезе уже существует огромное количество разнообразных синтетических методов получения органических соединений различных химических классов. Тонкий органический синтез – это синтез относительно сложных органических веществ. С научной точки зрения он неотделим от органической химии и составляет в экспериментальном отношении ее основное содержание, объединяя большинство прикладных направлений. Кроме того, тонкий органический синтез тесно связан с развитием физической химии и оказывает непосредственное влияние на развитие биохимии, молекулярной биологии и других наук, цель которых – познание сущности процессов жизнедеятельности.

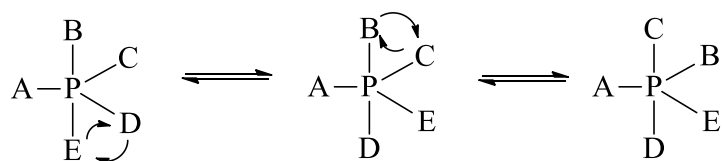
Фосфорсодержащие органические производные являются перспективными объектами для получения новых соединений, представляющих практический интерес для медицины, сельского хозяйства как потенциальные биологически активные препараты, и как эффективные катализаторы для химической и фармацевтической промышленности. До недавнего времени производные фосфора в промышленности получали прямым хлорированием фосфора и последующим замещением атомов хлора на органические радикалы. Этот способ имеет целый ряд недостатков: выделение большого количества вредных и агрессивных побочных продуктов (хлористый водород, алкилгалогениды и т.д.), которые наносят серьезный ущерб технологическому оборудованию и окружающей среде. Сохранение окружающей среды и повышение безопасности производства требуют создания новых, технологически чистых способов получения фосфорорганических соединений, основанных на высокотехнологичных, экологически чистых методах [1].

Фосфор находится в пятой группе Периодической системы и имеет валентные электроны $3s^2$ и $3p^3$. Благодаря этому атом фосфора обладает широкими возможностями для образования разнообразных химических соединений, в которых варьируется его валентность, координационное число, степень окисления. Многие производные фосфора склонны к обратимым изомеризациям (таутомерия):



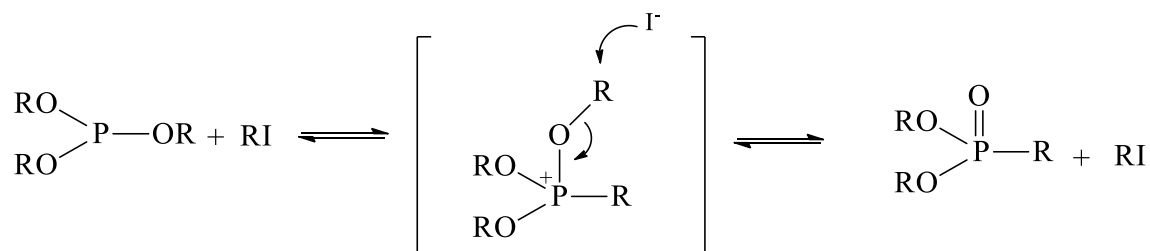
Чаще всего этот процесс связан с легкостью перемещения протона и относится к прототропным процессам [2]. Нужно отметить, что в основном эти соединения существуют в виде замещенного оксида фосфина, но если заместители А и В электроноакцепторны то система «проявляется» большей частью как гидроксифосфин. Так, при наличии очень сильных электроноакцепторных заместителей, например, CF_3 , данное соединение будет существовать только в виде гидроксифосфинового таутомера.

Таутомерные превращения могут происходить многократно с участием всех заместителей у атома фосфора. Благодаря этим изменениям происходит рацемизация оптически активных фосфорных соединений и другие важные явления.



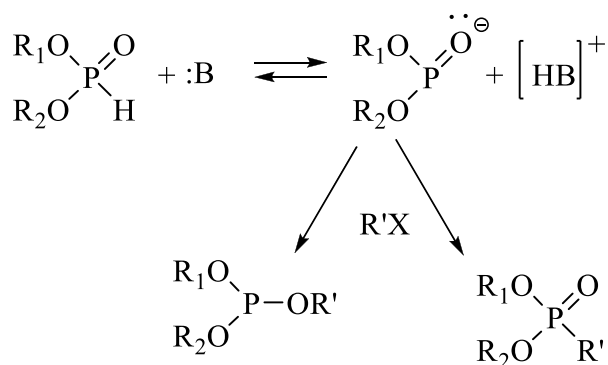
Скорость изомеризации определяется природой заместителей, растворителем и температурой реакционной среды [3].

Важной особенностью средних фосфитов (в основном алифатических) является их алкилирование, открытое А. Е. Арбузовым [4]:



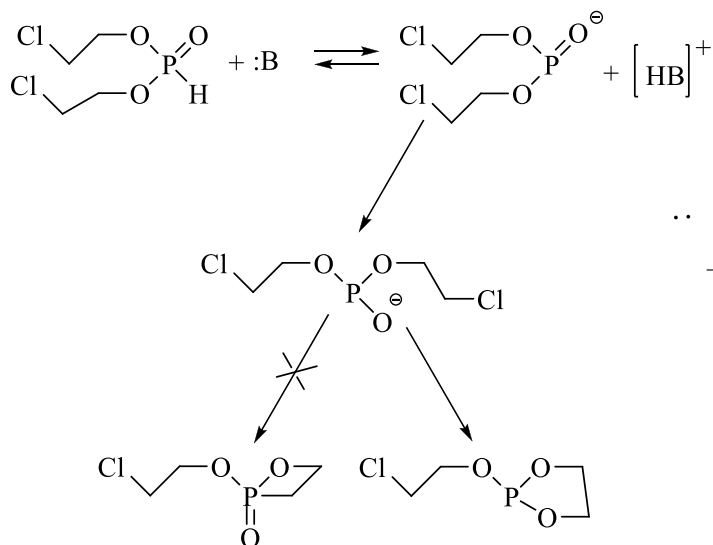
В присутствии алкил иодида, который в этой реакции является катализатором, происходит изомеризация (перегруппировка).

Известно [5], что фосфиты легко депротонируются с образованием анионов, которые проявляют высокую нуклеофильность и могут алкилироваться как амбидентные системы по фосфору или кислороду:



Направление алкилирования в данном процессе определяется по характеристикам (Пирсон) нуклеофильных фрагментов фосфит-аниона и электрофила. Обычно алкилируется фосфор и в результате образуется фосфонат. Но при внутримолекулярном алкилирование

легко образуется пятичленный циклический фосфит, реализация четырехчленного фосфонатного цикла не возможна из-за трудности замыкания:



Благодаря разнообразной природной сущности фосфора, он играет важную и разнообразную роль в жизненных процессах - от химических реакций в клетках под действием ферментов – фосфатаз, до участия в жировом обмене, синтезе и распаде гликогена и крахмала, построении скелетной ткани и тканей нервных клеток и мозга, т.д.

Практическая ценность α -аминофосфонатов доказана временем и не вызывает сомнений. Бурное развитие химии аминокислот связано с рядом их уникальных свойств [6-15]:

а) атом углерода, связанный с фосфорильной группой, является акцептором электронов, что используется в реакции Хорнера-Виттига-Эммонса;

б) синтез с участием азота отвечает за ингибирующее действие по отношению к некоторым ферментам, а так же ведет их к участию в пептидном синтезе и многих других реакциях.

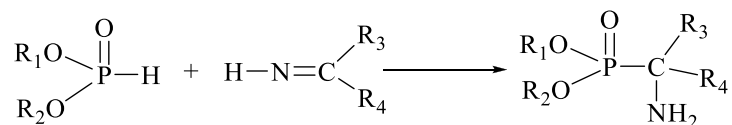
Но, к сожалению, до открытия реакции Кабачника-Филдса проводимые многочисленные попытки получения аминокислот не удовлетворяли синтетический интерес своей трудоемкостью, многостадийностью и малоэффективностью.

Существует достаточно большое многообразие различных методов синтеза α -аминофосфонатов, но вместе с тем одной из важнейших технологических задач в фосфорорганическом синтезе остается разработка более эффективных способов их получения.

В 1811 г. П. Вокленд [16] выделил из мозговой ткани липид летицин, который впоследствии стал первым идентифицированным природным фосфорорганическим соединением. До 1959 г. другие фосфорорганические соединения со связью С-Р природного происхождения не были известны, пока японские ученые Хоригучи и Кандатцу не обнаружили их в живых организмах - в дрожжах, грибах и тканях животных и растениях, а так же в бактериях до 13-15% [17-18]. И все же отцами химии фосфорорганических веществ, считаются немецкий химик А. Михаэлис и советский ученый А.Е. Арбузов [3]. С начала прошлого столетия из природного сырья выделено большое количество различных аминокислот и гидроксифосфонатов, синтезировано огромное число фосфорсодержащих соединений и комплексов, применяемых в качестве лекарственных веществ, пестицидов и т.д.

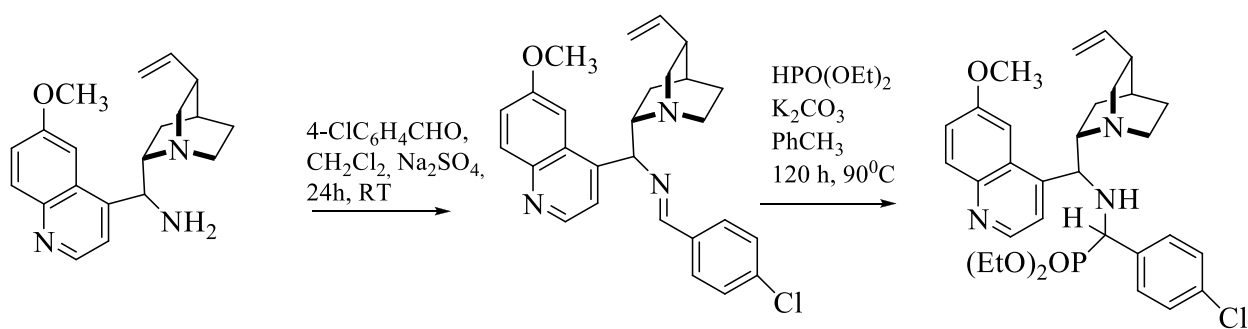
Реакции Михаэлиса-Арбузова, Михаэлиса-Беккера, Абрамова, Пудовика являются классическими способами синтеза фосфорорганических соединений с образованием углерод-фосфорной связи [19].

Реакция Пудовика – один из классических методов синтеза аминфосфонатов взаимодействием иминов с диалкил- или диарилфосфитами:



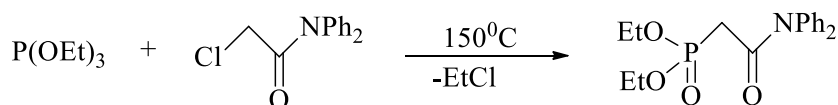
Аминофосфонаты являются фосфорсодержащими аналогами аминокислот. К настоящему времени в этом классе соединений найдены ингибиторы различных ферментов, лекарственные средства, обладающие антибактериальной, антивирусной и другими видами фармакологической активности.

В работе [20] подробно описан способ синтеза хинолинсодержащего аминфосфоната:

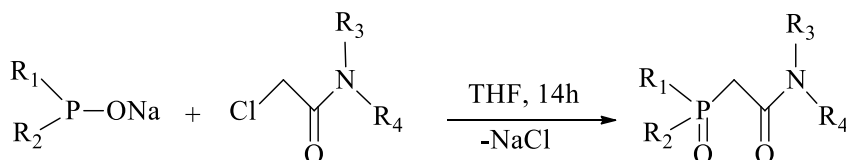


Эта цепочка превращений является наиболее простой, так как изначально в реакции использованы фосфит и имин (реакция Пудовика). Следует отметить трудоемкость процесса получения целевого продукта и его малый выход.

В литературе [21] описан синтез большого количества β-, γ-, ω-аминофосфорных кислот с использованием диалкилфосфитов в условиях реакции Арбузова и Михаэлиса-Беккера:



Реакция Арбузова



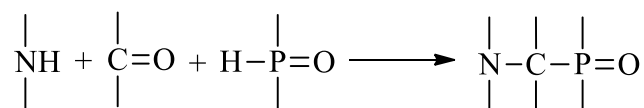
Реакция Михаэлиса-Беккера

Фосфоновые аналоги аминокислоты – аланина, получены по реакции Арбузова, которые содержали при β-углеродном атоме от одного до трех атомов хлора [22] или фтора [23].

И все же реакция Арбузова имеет ряд недостатков – это длительность реакции, относительно жесткие условия реакции, и во многих случаях низкий выход целевого продукта [24].

Первый синтез оптически активных α -аминофосфоновых кислот осуществлен в 1972 г. [25]. Методы стереоселективного синтеза аминоксидов наиболее подробно представлены в обзоре Кухаря с соавт. [26], содержащие опубликованные до середины 1992 г. сведения.

Показано [5], что ни один из многочисленных способов синтеза α -аминофосфонатов не является столь универсальным, как реакция Кабачника-Филдса. Эта реакция относится к классическим методам синтеза фосфорорганических соединений. Реакция Кабачника-Филдса открыта в 1952 г. независимо друг от друга Кабачником с Медведем [27] и Филдсом [28].



Данная реакция включает в себя взаимодействие эквимольных количеств всех компонентов (первичный или вторичный амин, карбонильное соединение и фосфит) в растворителях, таких как бензол, толуол или изопропанол. Причем реакция может протекать как с удалением в виде азеотропной смеси с растворителем воды, так и без.

Таким образом, химическая природа фосфора позволяет получать его разнообразные органические соединения с практически полезными свойствами, а выбор метода синтеза зависит от химического класса вещества, к которому относится целевое фосфорорганическое соединение.

Литература:

1. Милуков В. А., Будникова Ю. Г., Синяшин О. Г. Органическая химия элементного фосфора // Успехи химии – 2005. – Т.74. – № 9. – С.859–885.
2. Kosolapoff G. M., Maier L. Organic Phosphorus Compounds. – New York: John Wiley and Sons Inc., 1973. – 531p.
3. Лозовой А. С. Академик А. Е. Арбузов; мировоззрение, наука, жизнь. – Казань: Татар. кн. изд-во, 1985. – 240 с.
4. Нифантьев Э. Е. Фосфорорганические соединения // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №7. – С. 39–46.
5. Черкасов Р. А., Галкин В. И. Реакция Кабачника–Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 10. – С. 940–968.
6. Sediek Ashraf A., Mudarris Mohamed S. and Shaddy Abeer A. One-pot three-component Kabachnik–Fields reaction: Synthesis of novel α -aminophosphonates containing thiazolylpyrazole moiety// Life Sci. J. – 2014. – Vol.11. – №5. – P. 9–16.
7. Malamiri Fatemeh and Khaksar Samad. Pentafluorophenylammonium triflate (PFPAT): A new organocatalyst for the one-pot three-component synthesis of α -aminophosphonates // J. Chem. Sci. – 2014. – Vol. 126. – №. 3. – P. 807–811.
8. Одинец И.Л., Матвеева Е.В. Применение методов "зеленой химии" в фосфорорганическом синтезе // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 3. – С. 221–238.
9. Onița Nicolae, Șișu Ioana, Penescu Mircea, Purcarea Victor Lorin, Kurunczi Ludovic. Synthesis, characterization and biological activity of some α -aminophosphonates //Farmacia. – 2010. –Vol.58. – P. 5.

10. Debarge Sebastien, Balzarini Jan and Maguire Anita R. Design and Synthesis of α -Carboxy Phosphononucleosides // J.Org. Chem. – 2011. – Vol.76. – P.105-126.
11. Shitre Ganesh V., Bhosale Rajesh S., Karhale Dnyaneshwar S., Sujitha Pombala, Kumar C.Ganesh. Synthesis and Biological Evaluation of Novel α -Aminophosphonate Derivatives Possessing Thiazole-Piperidine Skeleton as Cytotoxic Agents // Chemistry & Biology Interface. – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P.48–57.
12. Krishna A. Bala, Reddy M.Veera Narayana, Reddy G. Chandra Shekar, Krishna, S.K. Nayak and Reddy C. Suresh. Synthesis, anti-oxidant and anti- TB. satheesh bacterial properties of diethyl (4-flouro-3-nitro phenylamino) (substituted phenyl) methyl phosphonates //International J.Appl.Biology and Pharm.Technology. – 2010.– Vol.1. – Issue 3. – P. 877.(www.ijabpt.com, Nov-Dec).
13. Subba Rao. Da, Rasheed. Sa, Thaslim Basha. S. Ka, Naga Raju. Ca and Naresh. Kb SiO₂/ZnCl₂ catalyzed α -aminophosphonates and phosphonated N-(substituted phenyl) sulfonamides of 2-aminothiophene: Synthesis and biological evaluation //Der Pharma Chemica. – 2013. – Vol.5. – №1. – P. 61–74.
14. Reddy Y. Haranadha, Kumar B. Siva, Reddy G. Chandrasekhar , Dadapeer E. and Reddy K. Subramanyam. Synthesis and Bioassay of α -aminophosphonates // Der Chemica Sinica. – 2012. – Vol. 3, №4. – P. 817-823.
15. Keniche A., Mezrai A. and Mulengi J.Kajima. Synthesis of a Novel Class of hosphonoaziridines as Interesting Antibacterial Agents // The Open Conference Proceedings Journal. – 2011. – Vol.2. – P. 28–35.
16. Корбидж Д. Е. Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. – М.: Мир,1982. – С. 424–429.
17. Колодяжный О.И. Хиральные гидроксифосфонаты: синтез, конфигурация, биологические свойства. // Успехи химии.– 2006. –Т.75. – № 3 – С. 254–281.
18. Kandatsu M., Horiguchi M. Occurrence of Ciliatine (2-Aminoethylphosphonic Acid) in Tetrahymena // Agr. Bioi. Chern., –1962.– Vol. 26. – №. 10. –P. 721–722.
19. Robert Engel, Jamie Lee Iolani Synthesis of carbon–phosphorus bonds // Direct all inquiries to CRC. – Florida: Press LLC, 2000. – P. 187
20. Boratyński P. J., Skarzewski J., Sidorowicz Ł. Stereochemistry of hydrophosphonylation of 9-aminoquinine Schiff bases // Arkivoc – 2012. – P. 204–215
21. Кухарь В.П., Солоденко В.А Фосфорные аналоги аминокарбоновых кислот // Успехи химии. – 1987. – № 56.– С. 1504–1532.
22. Vo Quang Y., Carniato D., Vo Quang L., LeGoffic F. A highly efficient synthesis of 1-amino-2chloroethanephosphonates //Synthesis. – 1985.– P. 62.
23. Flynn G. A., Beight D., Bohme E. H., Metcalf B. W. The synthesis of fluorinated aminophosphonic acid inhibitors of alanine racemase // Tetrahedron Letters.– 1985.– Vol.26.– P. 285.
24. Popoff I. C., Huber L. K., Block B. P., Morton P. D., Riordan R. P. α -Aminophosphinic Acids and α -Aminophosphine Oxides. I. Alkyl- α -aminoalkylphosphinic Acids, α -Aminoalkyl(aryl)phosphinic Acids, and α -Aminoalkyl(diaryl)phosphine Oxides // J. Org. Chem. – 1963. – Vol.28. – № 10.– P 2898–2900 DOI:10.1021/jo01045a516.
25. Gilmore W.F. Synthesis of an optically active α -aminophosphonic acid / W.F. Gilmore, H.A McBride // J. Am. Chem. Soc. 1972. – Vol. 94. – P. 4361.
26. Кухарь В. П., Свистунова Н.Ю., Солоденко В.А., Солошонок В.А. . Асимметрический синтез фтор- и фосфоросодержащих аналогов аминокислот //Успехи химии. – 1993. – Т.62. – С. 284.
27. Кабачник М.И., Медведь Т.Я. Новый метод синтеза α -аминофосфоновых кислот // Доклады АН СССР. – 1952. – С. 689.
28. Fields E.K. Substituted hydroxymethanephosphonic esters // J. Am. Chem. Soc. 1952. – Vol.74. – №6. –P. 1528–1531.

Поступила 01 ноября 2016

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК:006.77

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПАСПОРТИЗАЦИИ ЗДАНИЙ ЖИЛИЩНО- ГРАЖДАНСКОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА СЕЙСМОСТОЙКОСТЬ

Абаканов Т.¹, Абаканов А.Т.¹, Ли А.Н.¹, Садыров Р.К.¹, Кравченко А.А.²

¹Институт сейсмологии Национального центра сейсмологических
наблюдений и исследований, Алматы, Республика Казахстан

²Казахский научно-исследовательский и проектный институт строительства и
архитектуры, Алматы, Республика Казахстан

e-mail: seismology@seismology.kz, aseke22@mail.ru, anatol_some@mail.ru,
srk999@mail.ru, andrey090550@mail.ru

Предложена методика проведения паспортизации зданий жилищно-гражданского и промышленного назначения на сейсмостойкость. Приведена зависимость распределения зданий от степени повреждения в процентах от общего числа зданий рассматриваемого типа при различной интенсивности землетрясений в баллах. Показана зависимость средней степени повреждения зданий данного типа от интенсивности землетрясения. Собраны, систематизированы и проанализированы материалы по поведению сооружений различного назначения при сильных землетрясениях. Использованы первичные материалы по обследованию и инженерному анализу последствий таких крупных землетрясений как Газлийское 1984г., Спитакское 1988г., Зайсанское 1990г., Луговского 2003г. Составлена таблица распределения зданий и сооружений по степеням повреждений при интенсивности землетрясения от 6 до 10 баллов.

Ключевые слова: паспортизация зданий, сейсмovoоружённость, инженерный анализ, степень повреждения, сейсмостойкость здания, расчётная сейсмичность, антисейсмические мероприятия.

Азаматтық-тұрғынүй және өнеркәсіптік мақсаттағы ғимараттардың сейсмикалық беріктігіне паспорттау жүргізу әдісі ұсынылды. Жерсілкінісінің балдағы әртүрлі қарқындылығы кезінде қарастырылып отырған типтегі ғимараттың жалпы санының пайызына қарай ғимараттардың үлестірілу тәуелдігі жүргізілді. Осы типтегі ғимараттың жерсілкінісі қарқындылығынан орташа деңгейде бөлінуі көрсетілген. Тұрғын үй, қоғамдық және өнеркәсіптік ғимараттардың тәртібі бойынша жинақталды, жүйеленді және талдау жасалды. Әртүрлі мақсаттағы құрылыстардың тәртібі бойынша күшті жерсілкінісі кезіндегі материалдарға талдау жасалды. Газлий 1984ж., Қайраққұм 1985ж., Спитак 1988г., Зайсан 1990г., Лугов 2003ж. сияқты ірі жерсілкіністерінің зардаптарын тексеру және инженерлік талдау бойынша бастапқы материалдар пайдаланылды. 6-дан 10 балға дейін жерсілкінісі қарқындылығы кезінде ғимараттар мен құрылыстардың бөліну деңгейіне қарай үлестіру кестесі құрастырылды.

Тірек сөздер: ғимараттарды паспорттау, сейсмикалық қорғаныс, инженерлік талдау, бүліну деңгейі, ғимараттың сейсмикалық беріктігі, есептік сейсмикалық, сейсмикаға қарсы шаралар.

The method of civil and industrial building certification for seismic stability is proposed. Dependence of buildings distribution on the degree of damage is presented as a percentage of the total number of buildings of the given type during earthquakes with different intensities. The dependence of an average degree of damage to the buildings the given type on earthquake's intensity is shown. The materials on behavior of various destination structures during strong earthquakes are collected, analyzed and systemized. The primary materials on the survey and engineering analysis of the consequences of such strong earthquakes as the 1984 Gazli, 1988 Spitak, 1990 Zaisan and 2003 Lugovskoe earthquakes are used. The table of buildings and constructions distribution depending on the degree of damage during earthquakes of intensity from 6 to 10 is compiled.

Keywords: certification of buildings, seismic protection, engineering analysis, level of damage, building seismic stability, designed seismicity, anti-seismic measures.

Для проведения работ по подготовке к землетрясениям в городах и населённых пунктах, расположенных в сейсмоопасных регионах, включая г. Алматы, необходимо иметь достоверные данные о величине возможного ущерба в населённом пункте от возможных землетрясений. Следует отметить, что любой населённый пункт, город, промышленная зона, представлена множеством разнообразных типов зданий и сооружений, отличающихся по времени постройки, принятым конструктивным схемам, материалам конструкций и сейсмостойкости. Для целей разработки сценариев возможного в регионе сильного землетрясения необходимо выявить в первую очередь возможную степень разрушения всех без исключения зданий населённого пункта, попадающего в зону рассматриваемого землетрясения.

В такой постановке задачи решить проблему прогнозирования поведения всех застроек г. Алматы в кратчайшие сроки необходимо провести обследование и паспортизацию зданий и сооружений. В этой связи представляется наиболее целесообразно провести анализ поведения зданий и сооружений при происшедших сильных землетрясениях как у нас в стране, так и за рубежом. При этом необходимо разбить здания на группы по конструктивным признакам и сейсмостойкости. Данный подход, хотя не исключает некоторый субъективизм, даёт наглядную, полную и в то же время доступную для анализа картину.

К настоящему времени накоплено большое количество фактологического материала по обследованию зданий и сооружений при землетрясениях различной интенсивности. Собранные, систематизированы и проанализированы материалы по поведению жилых, общественных промышленных зданий, а также сооружений различного назначения при сильных землетрясениях по данным работ [1–59].

Наряду с этим, использованы в более полном объёме первичные материалы по обследованию и инженерному анализу последствия таких крупных землетрясений как Газлийское 1984 г., Кайракумское 1985 г., Спитакское 1988 г., Зайсанское 1990 г., Луговского 2003 г. и ряда других сейсмических событий в странах СНГ и дальнего зарубежья.

Принято 5 степеней повреждений по аналогиям с Международной шкалой сейсмической интенсивности MSK-64.

- 1 степень – легкие повреждения;
- 2 степень – средние повреждения;
- 3 степень – тяжелые повреждения;
- 4 степень – разрушения;
- 5 степень – обвалы.

Если при анализе поведения жилых и общественных зданий наблюдается более ясная картина и легко выявить степень сейсмостойкости каждого из зданий, то при анализе поведения промышленных зданий и сооружений при землетрясениях приходится вводить некоторые допущения, связанные с неполнотой исходных данных о сооружениях. В частности, промышленные здания, построенные более чем за 10 лет до происшествия землетрясения при отсутствии дополнительных сведений, приняты несейсмостойкими.

Имеются многочисленные примеры того, что здания и сооружения были запроектированы на расчетную сейсмичность, отличающиеся от интенсивности реального землетрясения, происшедшего на данной территории. В частности, г. Газли (Узбекистан) до 1976 г. относился к несейсмическому району; в г. Кайракуме промышленные здания были приняты по проектам несейсмических районов, что выявлено после землетрясения в 1985 г.

Таким образом, на основе обработки материалов по последствиям землетрясений составлена таблица распределения зданий и сооружений по степеням повреждений при интенсивности землетрясения от 6 до 10 баллов (таблица 1). При составлении таблицы общее количество объектов заданного типа, подверженного землетрясением определенной интенсивности, принималось за 100 %. Далее определялся процент зданий получивших одинаковую степень повреждений.

Результаты подсчета распределения числа зданий и сооружений по степеням повреждений при возможном землетрясении в какой-то мере коррелирует с данными исследований [60–62].

Анализ результатов, полученных по макросейсмическим данным прошлых землетрясений, показывает, что наихудшим образом ведет себя здание типа «А» с стенами из самана – сырца, рванного камня и глинобитными стенами. При интенсивности землетрясений в 7 баллов здания данного типа получают тяжелые повреждения, характеризующие 3 степенью. Таким образом, подтверждаются общепринятые выводы о нецелесообразности строительства зданий типа «А» в сейсмических зонах.

Здание типа «Б» со стенами из обожженного кирпича и камней правильной формы при землетрясениях интенсивностью в 7 баллов получают повреждения 1 и 2 степени тяжести. Здания типа «Б» ограничено применимы в зонах с расчетной сейсмичностью в 7 баллов. В зонах расчетной сейсмичностью в 8 и более баллов такие здания строить нет смысла.

Здания типа «В» хорошей постройки при землетрясении интенсивностью в 7 баллов получают легкие повреждения. При землетрясении в 8 баллов отдельные из типа зданий «В» получают тяжелые повреждения. В зонах с расчетной сейсмичностью в 8 баллов здания указанного типа могут быть ограниченно применимы в строительстве. В частности, деревянные здания хорошей постройки переносят без существенных повреждений основных несущих конструкций землетрясения интенсивностью 8 и более баллов. В зданиях, построенных с учетом антисейсмических мероприятий, наблюдается следующая картина. К примеру, при землетрясении интенсивностью 8 баллов здания различной конструкции, построенные с учетом 8 балльной расчетной сейсмичности, ведут себя по-разному.

Таблица 1 – Зависимость распределения зданий по степени повреждения в % от общего числа зданий рассматриваемого типа при различной интенсивности землетрясений в баллах. Зависимость средней степени повреждения зданий данного типа от интенсивности землетрясения.

№	Наименование объекта	Интен. земл. в баллах	Степень повреждения, %					Средняя степень повреж- дений
			1	2	3	4	5	
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	Тип «А» – со стенами из рваного камня, из кирпича – сырца, глинобетонными стенами	6	50	50	0	0	0	1,50
		7	0	15	75	10	0	2,95
		8	0	0	15	75	10	3,95
		9	0	0	0	25	75	4,75
		10	0	0	0	0	100	5,00
2	Тип «Б» – со стенами из обожжённого кирпича, из природных и бетонных блоков и мелких камней правильной формы, а также здания смешанной конструктивной схемы (внутренний каркас и наружные стены)	6	20	5	0	0	0	0,30
		7	25	75	0	0	0	1,75
		8	0	40	50	10	0	2,70
		9	0	0	25	50	25	4,00
		10	0	0	0	50	50	4,50
3	Тип «В» – крупнопанельные, со стальным и железобетонным каркасом, деревянные хорошей постройки	6	10	0	0	0	0	0,10
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	25	50	25	0	0	2,00
		9	0	15	75	10	0	2,95
		10	0	0	50	50	0	3,50
4	Здания с железобетонным или стальным каркасом и самонесущими кирпичными стенами для расчетной сейсмичности 7 баллов	6	50	0	0	0	0	0,50
		7	75	25	0	0	0	1,25
		8	0	50	50	0	0	2,50
		9	0	0	75	25	0	3,25
		10	0	0	25	50	25	4,00
5	Здания с железобетонным или стальным каркасом и самонесущими кирпичными стенами для расчетной сейсмичности 8 баллов	6	20	0	0	0	0	0,20
		7	100	0	0	0	0	1,00
		8	25	75	0	0	0	1,75
		9	0	40	50	10	0	2,80
		10	0	0	40	50	10	3,70

Продолжение таблицы 1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
6	Здания с железобетонным или стальным каркасом и самонесущими кирпичными стенами для расчетной сейсмичности 9 баллов	6	10	0	0	0	0	0,10
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	10	60	30	0	0	2,20
		10	0	25	50	25	0	3,00
7	Здания с железобетонным или стальным каркасом и панельными стенами для расчетной сейсмичности 7 баллов	6	50	0	0	0	0	0,50
		7	100	0	0	0	0	1,00
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	0	50	50	0	0	2,50
		10	0	0	75	25	0	3,25
8	Здания с железобетонным или стальным каркасом и панельными стенами для расчетной сейсмичности 8 баллов	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	75	25	0	0	0	1,25
		9	0	75	25	0	0	2,25
		10	0	15	75	10	0	2,95
9	Здания с железобетонным или стальным каркасом и панельными стенами для расчетной сейсмичности 9 баллов	6	0	0	0	0	0	–
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	75	10	0	0	0	0,75
		9	25	75	0	0	0	1,25
		10	0	75	25	0	0	2,25
10	Здания с несущими кирпичными стенами и железобетонными включениями для расчетной сейсмичности 7 баллов	6	50	0	0	0	0	0,50
		7	75	0	0	0	0	1,25
		8	0	25	50	0	0	2,50
		9	0	0	75	25	0	3,25
		10	0	0	25	50	25	4,00
11	Здания с несущими кирпичными стенами и железобетонными включениями для расчетной сейсмичности 8 баллов	6	20	0	0	0	0	0,20
		7	100	0	0	0	0	1,00
		8	25	75	0	0	0	1,75
		9	0	40	50	0	0	2,60
		10	0	0	25	75	0	3,00

Продолжение таблицы 1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
12	Здания с несущими кирпичными стенами и железобетонными включениями для расчетной сейсмичности 9 баллов	6	10	0	0	0	0	0,10
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	10	60	30	0	0	2,20
		10	0	40	50	10	0	2,70
13	Здания крупнопанельной конструкции для расчетной сейсмичности 7 баллов	6	5	0	0	0	0	0,55
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	25	50	25	0	0	2,00
		10	0	45	50	5	0	2,60
14	Здания крупнопанельной конструкции для расчетной сейсмичности 8 баллов	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	75	25	0	0	0	1,25
		9	50	50	0	0	0	1,50
		10	0	65	35	0	0	2,75
15	Здания крупнопанельной конструкции для расчетной сейсмичности 9 баллов	6	0	0	0	0	0	–
		7	25	0	0	0	0	0,25
		8	100	0	0	0	0	1,00
		9	75	25	0	0	0	1,25
		10	25	75	0	0	0	1,75
16	Промышленные здания со стальным или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью до 50 тонн без антисейсмических мероприятий	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	25	75	0	0	0	1,75
		9	0	25	75	0	0	2,75
		10	0	0	25	75	0	3,75
17	Промышленные здания со стальным или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью до 50 тонн для расчетной сейсмичности 7 баллов	6	5	0	0	0	0	0,50
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	25	75	0	0	0	1,75
		9	0	25	75	0	0	2,75
		10	0	0	25	75	0	3,75

Продолжение таблицы 1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
18	Промышленные здания со стальным или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью до 50 тонн для расчетной сейсмичности 8 баллов	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	25	0	0	0	0	0,25
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	0	75	25	0	0	2,25
		10	0	25	50	25	0	3,25
19	Промышленные здания со стальным или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью до 50 тонн для расчетной сейсмичности 9 баллов	6	0	0	0	0	0	-
		7	10	0	0	0	0	0,10
		8	75	0	0	0	0	0,75
		9	75	25	0	0	0	1,25
		10	0	75	25	0	0	2,25
20	Промышленные здания со стальными или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью более 50 тонн	6	10	0	0	0	0	0,10
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	25	75	0	0	0	1,75
		9	0	25	75	0	0	2,75
		10	0	0	25	75	0	3,75
21	Промышленные здания со стальным или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью более 50 тонн для расчетной сейсмичности 7 баллов	6	10	0	0	0	0	0,1
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	25	75	0	0	0	1,78
		9	0	25	75	0	0	2,75
		10	0	0	25	75	0	3,75
22	Промышленные здания со стальным или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью более 50 тонн для расчетной сейсмичности 8 баллов	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	0	75	25	0	0	2,25
		10	0	0	75	25	0	3,25
23	Промышленные здания со стальным или железобетонным каркасом и крановым оборудованием грузоподъемностью более 50 тонн для расчетной сейсмичности 9 баллов	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	25	0	0	0	0	0,25
		8	100	0	0	0	0	1,00
		9	10	90	0	0	0	1,90
		10	0	20	75	5	0	2,10

Продолжение таблицы 1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
24	Железобетонные силосы, градирни, бункера, дымовые трубы	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	75	5	0	0	0	0,85
		8	0	75	25	0	0	2,25
		9	0	25	75	0	0	2,75
		10	0	0	25	75	0	3,75
25	Железобетонные силосы, градирни, бункера, дымовые трубы для расчетной сейсмичности 7 баллов	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	75	5	0	0	0	0,85
		8	0	75	25	0	0	1,75
		9	0	25	75	0	0	2,75
		10	0	0	25	75	0	3,75
26	Железобетонные силосы, градирни, бункера, дымовые трубы для расчетной сейсмичности 8 баллов	6	5	0	0	0	0	0,05
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	0	75	25	0	0	2,25
		10	0	25	50	25	0	3,00
27	Железобетонные силосы, градирни, бункера, дымовые трубы для расчетной сейсмичности 9 баллов	6	0	0	0	0	0	–
		7	25	0	0	0	0	0,25
		8	100	0	0	0	0	0,10
		9	25	75	0	0	0	1,75
		10	0	40	60	0	0	2,60
28	Подземные резервуары	6	0	0	0	0	0	–
		7	0	0	0	0	0	–
		8	50	0	0	0	0	0,50
		9	50	50	0	0	0	1,50
		10	0	75	25	0	0	2,25
29	Частично заглублённые резервуары	6	0	0	0	0	0	–
		7	10	0	0	0	0	0,10
		8	75	25	0	0	0	1,25
		9	15	75	10	0	0	1,95
		10	0	25	75	0	0	2,75

Продолжение таблицы 1

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
30	Наземные ёмкости и резервуары	6	0	0	0	0	0	–
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	0	75	25	0	0	2,25
		10	0	0	50	50	0	3,50
31	Газгольдеры	6	0	0	0	0	0	–
		7	50	0	0	0	0	0,50
		8	50	50	0	0	0	1,50
		9	0	75	25	0	0	2,25
		10	0	0	50	50	0	3,50
32	Водонапорные башни и нефтяные вышки	6	0	0	0	0	0	–
		7	75	0	0	0	0	0,75
		8	50	50	0	0	0	1,75
		9	0	25	50	25	0	2,75
		10	0	0	25	75	0	3,75

Так здания кирпичные с железобетонными включениями и с железобетонным каркасом с кирпичными стенами получают легкие повреждения в отдельных случаях и средней степени тяжести в большинстве случаев. В зданиях с железобетонным каркасом и навесными стенами наблюдаются лёгкие повреждения в большинстве случаев и средней степени тяжести в отдельных случаях. А здания крупнопанельной конструкции в большинстве своём, получают лёгкие повреждения. В целом, здания крупнопанельной конструкции ведут себя лучше. Промышленные здания и сооружения в зонах с расчетной сейсмичностью 7 баллов принимаются обычно такой же конструкции, как и в несейсмических регионах. Поэтому здесь может быть подразделение чисто условным. При учете расчётной сейсмичности 8 и 9 баллов сейсмостойкость их повышается соответственно.

Что касается специальных сооружений (резервуары, газгольдеры, нефтяные вышки и др.), то по доступным материалам прошлых землетрясений нам не удалось выяснить учет сейсмических воздействий при конструировании и строительстве этих сооружений. Этим и объясняется то, что не подразделены они по сейсмостойкости конструкций при создании таблицы 1.

Следует отметить в целом, что результаты прямого подсчета, приведённые в таблице 1, не исключают условность. Это обусловлено тем, что при подсчете рассматриваемого типа объекта определённой расчетной сейсмичности не было полной гарантии того, что включённые в подсчет объекты имели именно ту расчетную сейсмичность, которая принята нами. Здесь следует иметь в виду то обстоятельство, что в подавляющем большинстве случаев отсутствовала проектная документация, и авторы других работ не

акцентировали на данном вопросе внимания. В этой связи является уместным подходить к решению данной проблемы с вероятностных позиций.

При проведении массовой паспортизации зданий и сооружений создаётся единая электронная база данных по застройке города.

В базе данных по каждому объекту указываются коды: района, микрорайона, улицы, квартала, номер дома, номер типового или индивидуального проекта, этажность, параметры здания (длина, ширина и высота), конструктивный тип здания (согласно таблицы 1 указываются принятые материалы конструкций, конструктивные решения и сейсмovoоружённость). При необходимости прилагаются фотоматериалы.

Литература:

1. Мартеньянов А.И. Инженерный анализ последствий землетрясений 1946 и 1966 гг. в Ташкенте. – Ташкент: ФАН, 1969. – 198 с.
2. Жунусов Т.Ж., Аубакиров А.Т., Ашимбаев М.У., Буданов В.И., Бучацкий Е.Г. Повреждения зданий и сооружений в Джамбуле при землетрясении 10 мая 1971 года, – Алма-Ата: Казахстан, 1974. – 139 с.
3. Жунусов Т.Ж. Колебания зданий при мощных взрывах в Медео //Колебания зданий при взрывах и землетрясениях. –Алма-Ата: Казахстан, 1972. – С 3–122.
4. Spyropoulos P.I. Report on the Greek Earthquakes of February 24–25, 1981 //Concrete International. – 1982. – Vol.4. – № 2. – P.11–15.
5. Медведев С.В., Шебалин Н.В. С землетрясениями можно спорить. – М.: Наука, 1967. – 131с.
6. Поляков С.В. Последствия сильных землетрясений. – М.: Стройиздат, 1978. – 311с.
7. Borges J.P., Grases J., Ravara A. Behaviour of Tall Buildings During the Caracas Earthquake of 1967 //The Report of Fourth World Conference Earthquake Engineering, Santiago de Chile, January, VIII, J–2, 1969. – P. 107–123.
8. Dedenkold J., Hanson R. The July 29, 1967 Venezuela Earthquake Lessons for the Structural Engineer //The Report of Fourth World Conference Earthquake Engineering, Santiago de Chile, January, V.III, J–2, 1969. – P. 91–100.
9. Fernandes DP., Gluff L.S. Caracas Venezuela Earthquake of July 29, 1967. – Soil Engineering and Engineering Geology Observation //The Report of Fourth World Conference Earthquake Engineering, Santiago de Chile, January, Vol. III, J-2, 1969. – P. 151–166.
10. Абдуррашидов К.С. Натурные исследования колебаний зданий и сооружений и методы их восстановления. – Ташкент: ФАН, 1974. – С. 215.
11. S. Wood. Performance of Reinforced Concrete Buildings During to 1985 Chile Earthquake. // Implications for the Design of Structural Walls //Earthquakes Spectra V. 7, 1991. – P. 607–638.
12. Железобетонные стены сейсмостойких зданий. Исследования и проектирование. (Совместное издание СССР-Греция). – М, Стройиздат, 1988. – 504 с.
13. Газлийские землетрясения 1976г. Инженерный анализ последствий. – М., Наука, 1982. – 196с.
14. Жунусов Т.Ж., Ашимбаев М.У., Абаканов Т. И др. Повреждение зданий при Газлийском землетрясении 1984 г. – Ама-Ата: КазЦНТИС Госстроя КазССР, сер. Промышленное строительство, вып. 1, 1985. – 24 с.
15. Ашимбаев М.У., Абаканов Т., Зиновьев В.Н., Ибраев Р.Б. Поведение сооружений зернохранилищ и производственных зданий при землетрясении 19(20) марта 1984 г., расположенных в Бухарской области // Строительство в особых условиях. Сейсмостойкое строительство. – М. : ВНИИИС Госстроя СССР. – 1984. – Сер. 14. – Вып. 9. – С. 28–31.
16. Ашимбаев М.У., Абаканов Т., Зиновьев В.Н., Намм Л.С. Повреждение конструкций зданий и сооружений комбината хлебопродуктов в Кайракуме при землетрясении //Строительство в особых

условиях. Сейсмостойкое строительство: – М, ВНИИИС Госстроя СССР, сер. 14, вып. 7, 1986. –С. 14-21.

17. Ашимбаев М.У., Абаканов Т., Зиновьев В.Н., Таникин К.Н. Повреждение зданий и сооружений в г. Кайракуме Таджикской ССР при землетрясении в 1985 г. – Алма-Ата: КазЦНТИС Госстроя КазССР, сер. Промышленное строительство, вып. 7, 1986. – 25 с.

18. Газлийское землетрясение 1984 г. Инженерный анализ последствий. – М.: Наука, 1988. – 157 с.

19. Газлийское землетрясение 1984 г. Анализ поведения зданий и инженерных сооружений. – М.: Наука, 1988. – 118 с.

20. Нурмагамбетов А., Сыдыков А., Абаканов Т. и др. Спитакское (Армянское) землетрясение 7 декабря 1988г. //Вестник АН КазССР. – 1989. – №6. – С.23–27.

21. Шебалин И.В. Об оценке сейсмической интенсивности //Сейсмическая шкала и методы измерения сейсмической интенсивности. – М.: Наука, 1975. – С. 87–109.

22. Мушкетов И.В. Землетрясение 28 мая 1987 в г. Верном. // Изв. РГО. – 1998. – Т.ХХI. – Вып. 11. – С. 65–90.

23. Мушкетов И.В. Предварительный отчет об исследовании в г. Верном 28 мая 1887г. –Изв. геол. ком. – 1998. – Т. 7. – С. 5–40.

24. Мушкетов И.В. Верненское землетрясение 28 мая (июня) 1987 г. – Тр. геол. ком. – 1990. – Т.10. – Вып. 1. – 154 с.

25. Мушкетов И.В. Чиликское землетрясение 30 июня (12 июля) 1889 г. материалы для изучения землетрясений России. – Прилож. к XXVII т., Изв. Русс. геогр. общ. – 1891. – Ч. 1. – 62 с.

26. Велецкий С.Н. Землетрясение в г. Верном и Семиреченской области 22 декабря 1910 г. и 1 января 1911г. – Изв. Русс. геогр. общ. т. XVII. – 1911. – Вып. 1–5. – 162 с.

27. Инженерный анализ последствий землетрясений в Японии и США. – М., Госстройиздат, 1961. – 193 с.

28. Сейсмостойкие сооружения за рубежом. – М., Стройиздат, 1968. – 223 с.

29. Штейнбругге К., Моран Д. Инженерный анализ последствий землетрясений 1952 года в Южной Калифорнии. – М., 1957. – 270 с.

30. Окомото Ш. Сейсмостойкость инженерных сооружений. – М., Стройиздат, 1980. – 342 с.

31. Оразымбетов Н.О., Сердюков М.М., Шанин С.А. Ашхабадское землетрясение 1948г. – М.,Госстройиздат, 1960. –306 с.

32. Syrmakizis C.A., Giuftre A., Wenrel F., Vorulmaz M. Seismic Aspekts of Historical monuments // Proc. of the 9 European conf.on Earth. Eng. –Moscow, 1990. – Vol. A. – P. 303–346.

33. Землетрясения то Вранча 1977 г. Последствия в ИР Болгария. – София: Изд. На Блг. Акад. Науките, 1983. – 428 с.

34. Измайлов Ю.В., Карпий А.Ф., Бубуенок И.В. и др. Сейсмостойкость монолитных зданий в Кишиневе при землетрясении 1986г. //Жилищное строительство. – 1987. – № 8. – С. 25–26.

35. Карапетян Б.К. Повреждения зданий с антисейсмическими мероприятиями //Сейсмическая шкала и методы измерения сейсмической интенсивности. – М., Наука, 1975. – 110с.

36. Карапетян Б.К., Карапетян Н.К. Сейсмические воздействия на здания и сооружения. – М.: Наука, 1978. – 159 с.

37. Последствия Карпатского землетрясения на территории СССР //Строительство и архитектура. – М., ЦИНИС, сер. Промышленное строительство, 1979. – С. 53.

38. Cannata D., Costantino M., Priolo D., Stura V., Migliatti G. Missione di studio nelle zone terremotate della Sicilia occidentale. L'industriale delle Costruzioni, 2, fasc. 7, 1968. – P. 11–50.

39. Husid R., Espinosa A.P., 1. De las Calas. The Lima Earthquake of October 3, 1974: Damage Distribution //Bulletin of the Seismological Society of America. – 1977. – Vol. 67. –P. 1441–1472.

40. Жалана-Тюпское землетрясение 25 марта 1978 года. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 136 с.

41. Сильные Камчатские землетрясения 1971г. – Владивосток; ДВНЦ АН СССР, 1975. – 156 с.

42. Shepherd R. Building Damage in the Loma Prieta, California, Earthquake //Proc. of the 9 European Conf. OnEarth. Eng. Moscow, v. 9, 1990. – P. 206–215.
43. Мартемьянов А.И. Предварительная оценка сейсмического риска применительно к некоторым типам сельских зданий //Сейсмостойкое строительство. – М.: ЦИНИС Госстроя СССР, сер. 14, вып. 5, 1978. – С. 15–20.
44. Махатадзе Л.Н. Анализ поведения современных жилых зданий из кирпича при Дманисском землетрясении 2 января 1978г. //Сейсмостойкое строительство. – М.: ЦИНИС Госстроя СССР, сер.14, вып. 9, 1978. – С. 31–33.
45. Махатадзе Л.Н. Повреждения некоторых однотипных зданий в Кишиневе и Кагуле при Карпатском землетрясении 4 марта 1977 г. //Сейсмостойкое строительство. – М.: ЦИНИС Госстроя СССР, сер.14, вып. 10,1978. –С. 34–37.
46. Ципенюк И.Ф., Горбенко В.М. Оценка интенсивности землетрясения 11 декабря 1980г, в Ташкенте по повреждениям жилых зданий современной постройки //Сейсмостойкое строительство. – М., ЦИНИС Госстроя СССР, сер.14, вып. 12, 1981. –С. 25–27.
47. Ципенюк И.Ф., Проскурина С.Ф., Мардонов В.М. и др. Сейсмические воздействия на здания и заглубленные сооружения. –Ташкент: ФАН, 1986. – 295 с.
48. Ципенюк И.Ф., Горбенко В.М. Инженерная оценка последствий Чимионского землетрясения (6 мая 1982) // Строительство в особых условиях. Сейсмостойкое строительство. – М., ЦИНИС Госстроя СССР, сер.13.59, вып. 8, 1988. – С. 34–38.
49. Мартемьянов АИ. Проектирование и строительство зданий и сооружений в сейсмических районах. – М., Стройиздат, 1985. – 253 с.
50. Бучацкий А.И., Ашимбаев М.У., Амиржанова Р.К. и др. Повреждения жилых и промышленных зданий в г. Чирчике при землетрясении //Исследования сейсмостойкости сооружений и конструкций. – Алма-Ата: Казахстан, 1978. – С.23–30.
51. Kurmaev A.M. Statistical Analysis of Damages Suffered by Modern Earthquake - Resistant Buildings in Kishinev Due to CarpationEarthquake of 31(30) August 1986 //Proc. of the 9 European Conf. On Earth. Eng., Moscow. – 1990. – Vol. 9. –P.115–117.
52. Markarian T.G., Davidian L.A., Chugurian V.V. Behavior of Masonry Buildings with Different Constructional Decision DiringSpitak Earthquake of December 7, 1988 //Proc. of the 9 European Conf. On Earth. Eng. Moscow. – 1990. – Vol. 9. –P. 99–105.
53. ZhunusovT.Zh., Boochatski E.G., Shapilov V A. Seismic Resistance of Existent Buildings //Proc. of the 9 European Conf. On Earth. Eng. Moscow. – 1990. – Vol. 9. –P. 346–350.
54. Higashi Y., Endo T., Ohkubo M., Shimizu Y. Experimental St Strengthening Reinforced Concrete Structure by Adding Shear Wall // Proc. of VII WCEE. Istanbul, 1980, Vol.7. – P. 173–180.
55. Kahn L.F., Hanson R.D. Infilled Walls for Earthquake Strengthening //Journal of the Structural Division. February 1979. – P. 286–296.
56. Park R., Pauly T. Reinforced Concrete Structures. // New York, 1975, XVII. – P.769.
57. Yuksel Ercan. On the Seismic Response on School Building in Van: A Closer Look to the Collapsed Gedikbulak School IPRED/UNESCO-GRIPS-IISEE Workshop. 13 March 2015, Roppongi, Tokyo, Japan. 2015.– P.18–26.
58. Raul Alvarez M. Earthquake Disaster Management in the World. IPRED/UNESCO-GRIPS-IISEE Workshop. 13 March 2015, Roppongi, Tokyo, Japan. 2015. – P.31-34.
59. Tan Ming, Yuan Xhong-Xia, Tang Li-Hua, Wang Jian, Yin Li Feng. Analysis on Causes and Damage Investigation of Masonry Structure Civil Hauses in Qingchuan County Aster Wenchuan Earthquake with M_s8.0. The Eighth Inter.Symp. onTianshan Earthquakes.// Coll.ofAbst., Urumqi. China. Sept.23–26, 2013. – P.386.
60. Карапетян Б.К. Повреждения зданий с антисейсмическими мероприятиями //Сейсмическая шкала и методы, измерения сейсмической интенсивности. – М., Наука, 1975. – 110 с.

61. Ершов И.Ф., Шебалин Н.В. Проблема конструкции шкалы интенсивности землетрясений с позиции сейсмологов //Прогноз сейсмических воздействий //Вопросы инженерной сейсмологии. – М., Наука, вып.25, 1984. – С.78–95.

62. Павлык В.С. Повреждения современных зданий при расчетных сейсмических воздействиях // Сейсмическая шкала и методы измерения сейсмической интенсивности. – М.: Наука, 1975. – С.11–116.

Поступила 3 сентября 2016 г.

УДК 622. 27

О ЛИКВИДАЦИИ ХВОСТОХРАНИЛИЩ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Цой С., Ниязова Ш.В., Цой Л.С., Спирюхова Л.Е.

*.Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева,
Алматы, Республика Казахстан
e-mail: lorinnt@mail.ru*

В статье рассматривается решение исторически нерешенной проблемы горнорудной промышленности. Одними из глобальных проблем являются отвалы горных пород и хвостохранилища. В работе обоснована невозможность процесса рекультивации отработанных карьеров. Приведены числовые значения объемов вскрышных пород и объемов отходов черной и цветной металлургии Казахстана. Цифры о занятых под отходы землях говорят об угрожающих последствиях на экологию, сельское хозяйство, на устойчивое развитие общества. Недавно происшедшие чрезвычайные события и катастрофы, связанные с прорывом плотин хвостохранилищ говорят об опасности их существования. По мнению экспертов в ближайшие годы число аналогичных аварий может возрасти, так как добывающие компании не заинтересованы в обработке низкосортной руды и предпочитают сваливать ее в искусственные резервуары.

В статье предлагается нестандартный подход к вопросу извлечения геологических запасов полезных ископаемых, который заключается в новой концепции создания рудника будущего с тезисом: «полная переработка руд (рудоподготовка, обогащение и выщелачивание и производство концентратов) должны быть осуществлены на местах их добычи как непрерывный процесс горного производства». Кроме того, инновационная технология добычи и переработки руд предполагается осуществлять без применения хвостохранилищ. Хвосты переработки предлагают использовать в качестве строительных материалов.

Ключевые слова: *руда, сырье, переработка, отходы, хвостохранилище, технология, рудоподготовка, обогащение, выщелачивание, производство концентратов.*

Мақалада тау-кен өндірісіндегі тарихи шешілмеген мәселелердің шешімі қарастырылады. Жаһандық проблемалардың бірі тау жыныстарының үйінділері мен қалдық тоғандардың соңғы қоймалары болып табылады. Жұмыста өндірілген карьерлерді қалпына келтіру процесінің мүмкін еместігі негізделген. Қазақстанның түсті және қара металлургиясының аршыма жыныстары көлемі мен шығын көлемінің сандық мағыналары келтірілген. Шығынға бөлінген жерлер туралы сандар экологияға, ауыл шаруашылығына, қоғамның бірқалыпты дамуына қауіпті зардаптары туралы айтады. Жақында болған қалдық тоғандар платинасының бұзылуымен байланысты төтенше жағдайлар мен апаттар олардың қауіптілігінің бар екенін көрсетті. Эксперттердің ойынша жақын жылдарда осындай апаттардың санының өсуі ықтимал, себебі өндіріс компаниялары төмен сұрыпты кендірді өңдеуге қызығушылық танытпайды және оларды жасанды резервуарларға төгуді қалайды.

Мақалада пайдалы қазбалардың геологиялық қорларын өндірудің ерекше тәсілдері ұсынылып отыр, болашақ карьердің жаңа концепциясын құруда «кенді толықтай өңдеу (кендайындау, байыту және сілтісіздендіру мен концентраттарды дайындау) олардың өндірілетін жерлерінде тау-кен өндірісінің үздіксіз процесі ретінде жүргізілуі тиіс». Сонымен қатар кенді өндіру мен қайта

өңдеудің инновациялық технологиясын қалдық тоғандарын пайдаланусыз жүзеге асыру көзделеді. Қайта өңдеу қалдықтарын құрылыс материалдары ретінде пайдалану ұсынылып отыр.

Тірек сөздер: *руда, шикізат, өңдеу, қалдықтарды, қалдық тоған, технология, кендайындау, байыту, сілтісіздендіру, концентраттарды дайындау.*

The present article dwells upon solutions for the historically topical and unsolved problem in the mining industry. Rock dumps and tailings facilities are one of the global problems. The report justifies the impossibility of depleted open pits reclamation. Stripping rock volume figures are stated along with the wastes volumes of the ferrous and non-ferrous metallurgy in Kazakhstan. The figures of the land areas allocated for wastes refer to the frightening consequences for the environment, agriculture, sustainable development of the society. Recent accidents and disasters caused by the tailings dams' failures indicate the hazard level of such facilities. The experts tend to forecast the probability for increasing number of similar disasters in the nearest future since the mining companies are not interested in processing of low-grade ore and prefer dumping it into the artificial reservoirs.

The present article proposes an unconventional approach to the recovery of in-place reserves embodied in the new concept of future open pit design pursuing the headnote as follows: "complete ore processing cycle (ore preparation, concentration and leaching, concentrate production) shall be performed in the ore mining areas by continuous process". Besides, the suggested innovative ore mining and processing technology presumes no tailings facilities in itself. The technology implies the use of tailings as construction materials.

Keywords: *ore, raw materials, recycling, waste, tailings, technology, ore preparation, concentration, leaching, concentrate production.*

Деятельность горнорудной промышленности основана на эксплуатации не возобновляемых природных минеральных ресурсов, что накладывает на нее особую ответственность за полноту извлечения геологических запасов полезных ископаемых. Следовательно, вопросы разработки балансовых и забалансовых руд с предельно минимальными допустимыми потерями являются одними из основных современных геотехнологических и геоэкологических проблем рационального использования и охраны недр. Важность этого вопроса особо подчеркивается законом Республики Казахстан «О недрах и недропользовании», согласно которому все горнодобывающие предприятия, независимо от формы собственности, должны обеспечивать полноту извлечения и качество добываемых полезных ископаемых, рациональное и комплексное использование минеральных ресурсов на всех этапах недропользования, а также вести достоверный учет извлекаемых и оставляемых в недрах запасов основных и совместно с ними залегающих полезных ископаемых. «Обеспечение охраны недр и окружающей среды. Обязательным условием осуществления права недропользования является обеспечение предотвращения загрязнения недр и снижения вредного влияния операций по недропользованию на окружающую среду».

В условиях рыночной экономики в целях максимального повышения рентабельности горного производства и получения высокой конкурентоспособности конечной продукции необходимо подойти к нестандартному решению всего комплекса поднятых вопросов, которое должно исходить из совершенно новой концепции, отличающейся от той, на которой основан традиционный метод эксплуатации месторождений полезных ископаемых.

В качестве основной идеи создания рудника будущего может быть принят тезис: «полная переработка руд (рудоподготовка, обогащение и выщелачивание и производство

концентратов) должны быть осуществлены на местах их добычи как непрерывный процесс горного производства» [1].

Современное состояние развития науки и техники вполне позволяет претворять в жизнь принятую нами концепцию.

В последние годы во многих странах мира при добыче и переработке минерального сырья нашли широкое применение компактные модульные стационарные и передвижные на гусеничном или на колесном ходу перерабатывающие комплексы, состоящие из различных технологических модулей. Они могут быстро и легко доставляться на место переработки сырья, в кратчайшие сроки собираться в соответствующую технологическую линию и запускаться к работе. Достоинство таких комплексов особенно заметно при освоении малых месторождений полезных ископаемых, находящихся в регионах с плохо развитой инфраструктурой, где создание дорогостоящих капитальных сооружений нерентабельно.

Ведущими фирмами в мире по производству модульных комплексов, состоящих из полного набора модулей, обеспечивающих осуществление всех технологических операций от дробления руды до получения концентратов, являются «Humboldt-wettag» (Германия), «Swedala» (Швеция), «Lokomo» (Финляндия). Они же выпускают автономные дизельные электростанции, обеспечивающие работу модульных комплексов в полевых условиях.

В настоящее время для обогащения руд на карьерах таких стран, как Иран, Турция, Филиппины, Марокко и Замбия широко применяются обогатительные комплексы модульного типа [2].

В практике эксплуатации месторождений полезных ископаемых в целях уменьшения транспортных расходов обогатительные фабрики обычно стараются располагать вблизи к месту добычи руд.

При открытой разработке месторождений полезных ископаемых невозможно проведение рекультивацию котлована гигантских размеров выработанного пространства карьера. Отвалы вскрышных пород достигают угрожающих размеров. Текущий коэффициент вскрыши на железорудных карьерах составляет 15 т/т, на меднорудных – 20 т/т. При глубине карьера до 1000 м текущий коэффициент вскрыши достигнет до 30–50 т/т. Размещение такого объема пород на поверхности потребуются значительные территории. Расчеты показывают, что при глубине открытых работ от 500 до 1000 м площадь отвала будет превышать площадь карьера в 4–7 раз [3]. За полвека добычи открытым способом на территории вокруг карьера Коунрадского рудника на площади в 1 800 га скопилось более 250 тыс. тонн забалансовых руд. Площадь земель, занимаемая отходами черной металлургии в Казахстане, составляет более 15 тыс. га [4].

Основная часть отходов горно-металлургического комплекса образуется на предприятиях цветной металлургии. При добыче и переработке руд цветных металлов с получением конечного продукта 2 % рудной массы перерабатывается в товарную продукцию, остальные 98 % идут в отвалы и хвостохранилища. Причем для получения 1 т меди перерабатывается 100 т товарной руды; для получения 1 т товарной свинцовой руды необходимо добыть 3 т рудного сырья. Отходами являются вскрышные породы, хвосты обогащения и шлаки горно-металлургических предприятий [5].

В мировой практике добычи минерального сырья и его переработки пользуются единой системой «Рудник – обогатительная фабрика». При этой системе добытая руда подвергается погрузке, транспортировке до обогатительной фабрики, разгрузке, дроблению и измельчению, процессу флотации, а также процессу сушки концентратов полезных компонентов до требуемой влажности.

В состав обогатительных фабрик кроме капитальных производственных корпусов, входят гидротехнические сооружения (хвостохранилища) для складирования отходов производства (хвостов, шламов), под которые заняты большие земельные участки. В республике площади отходов цветной металлургии составляют около 15 тыс. га, из них отвалы горных пород – 8 тыс. га, хвосты обогатительных фабрик – около 6 тыс. га и отвалы металлургических заводов – более 500 га [3].

Общее количество накопленных отходов в черной металлургии Казахстана (железородная, хромовородная и марганцевородная отрасли) составляет более 6,2 млрд. т, из них: попутной добычи и вскрыши – 92,8 %, обогащения – 6,1 % и металлургического передела – 1,1 %. [4]. «В республике 14 предприятий по производству свинца и цинка. Наиболее серьезную экологическую опасность представляют: АО «Акшатау кен-байыту комбинаты», АО «Ачисайский полиметаллический комбинат», АО «Жезказганский горно-обогатительный комбинат», АО «Иртышский полиметаллический комбинат, АО «Лениногорский полиметаллический комбинат», АО «Текелийский свинцово-цинковый комбинат», АО «Шымкенский свинцовый завод» и т.д., которые содержат 40 отвалов пустых пород и забалансовых руд, более 30 хвостохранилищ» [3]. В хранилища отходов ежегодно поступает 14 млн. т хвостов обогащения [6]. Такие хвостохранилища не только занимают плодородные земельные участки большого размера, но и постоянно служат источниками загрязнения окружающей среды, мало того, порой бывают в случае прорыва дамбы причиной возникновения большой беды, образуя селевой поток. Приведем примеры свежих событий и катастроф, с прорывом хвостохранилищ по некоторым странам. 4 августа 2014 года произошло разрушение дамбы хвостохранилища на канадском руднике Маунт Полли, ведущем добычу золота и меди открытым способом в округе Британская Колумбия. В результате прорыва дамбы 17 млн. кубометров воды и 8 млн. кубометров хвостовых отходов устремились в два близлежащих озера. Эта катастрофа стала самым масштабным прорывом дамбы в истории Канады и потрясла всю мировую горнодобывающую отрасль [7].

В бразильском штате Минас-Жерайс 5 ноября 2015 года произошел прорыв сразу двух плотин, сдерживавших сточные воды (хвосты) из шахты по добыче железной руды. Тонны жидкой токсичной грязи обрушились на близлежащие населенные пункты, а селение Бенто-Родригес было практически похоронено под слоем отходов горнодобывающего предприятия. Восемь человек погибло, свыше 250 – получили ранения, более 20 – все еще числятся пропавшими без вести. Прорвавшийся поток токсичных хвостов был настолько силен, что его токсичные следы прослеживаются на протяжении 440 км от дамбы и затрагивают 11 муниципалитетов Бразилии. По предварительным оценкам материальный ущерб составляет около 27 млн. долларов США, но эта сумма может быть увеличена. Было уничтожено 10 мостов, 4,5 км улиц и 18,5 км дорог, 349 жилых домов, множество административных зданий и муниципальных учреждений. Свыше 630 местных жителей были эвакуированы из-за угрозы прорыва третьей дамбы. Возник риск значительного ухудшения качества питьевой воды штата Минас-Жерайс и соседнего с ним Эспириту-Санту [7].

Шахта, на которой произошла авария, эксплуатировалась компанией Samarco Mineracao. Президент Бразилии Дилма Русеф в ходе визита в пострадавший район пообещала привлечь к ответственности всех, кто виноват в катастрофе. Предположительно, на Samarco будет наложен штраф в размере 66,2 млн. долларов США.

За несколько лет до этого на шахте Samarco значительно увеличились объемы выработки, что привело к резкому росту объема отходов добычи. В 2013 году входящий в состав Федерального университета Минас-Жерайса (Federal University of Minas Gerais)

некоммерческий институт экологического и геотехнического моделирования Instituto Pristino предоставил управляющей компании отчет, в котором указывалось на проектные недостатки дамбы. В частности, в нем перечислялись обстоятельства, при которых может произойти прорыв: структура плотины может потерять стабильность в ходе образования по краям сооружения наносов из более пористых, чем тело дамбы, отходов.

Также указывалось, что отвал отработанной руды, находящийся на склоне соседнего холма, создает опасность оползня, который может затронуть дамбу. По результатам этого исследования высота дамбы была увеличена на метр, специальная инспекция признала эту меру достаточной для предотвращения потенциальной чрезвычайной ситуации.

В настоящий момент причины аварии однозначно не установлены, а в корпорации BHP Billiton, которой принадлежит доля в Samarco, настаивают, что была иная причина прорыва. По одной из версий процесс разрушения плотины был запущен под воздействием сейсмической активности и сильных дождей. В дамбе образовалась течь, так как давление отходов на стену дамбы крайне велико, малая трещина быстро расширилась, что и привело к катастрофе.

Катастрофа в Бразилии обратила внимание специалистов со всего мира на проблему хранения хвостов горнодобывающей отрасли. По мнению экспертов в ближайшие годы число аналогичных аварий может возрасти, так как добывающие компании не заинтересованы в обработке низкосортной руды и предпочитают сваливать ее в искусственные резервуары. В качестве решения предлагается сливать воду из хвостохранилищ, предварительно очистив ее до безопасного уровня. Это снизит давление на стены уже существующих дамб и повысит их прочность. Также в качестве альтернативы предлагается вообще отказаться от хранения отходов горнодобывающего комплекса под водой в созданных плотинами резервуарах. Вместо этого следует использовать метод сухого складирования. Также предлагается ужесточить нормативы укрепления дамб и правила их проектирования.

По данным [9] площадь земель, занятых только отвалами ГОКов и металлургических заводов, в настоящее время в СНГ превышает 10 млн. га, на содержание хвостохранилищ в 1980 г. израсходовано 100 млн. руб. В ценах до 1991 г. убытки от загрязнения воздушной среды ежегодно в СНГ составляют 12-13 млрд. руб. В Кривбасе в результате повышения запыленности воздушного бассейна за счет хвостохранилища за 1979–1989 гг. показатель смертности повысился на 28 %, детской – 12 %. На Магнитогорском металлургическом комбинате 2 ноября 1992 г. разрушилась дамба хвостохранилища - было выброшено около 2 млн. м³ разжиженного шлама. Затопленными оказались территории завода и городские улицы. Аналогичные случаи наблюдались в 1981 г. на Кустанайском медно-аммиачном заводе, на Украине в 1983 г. на Стебниковой калийной обогатительной фабрике. При прорыве плотин хвостохранилищ разрушены жилые здания, сооружения, причинен большой материальный ущерб [1].

23 мая 2016 г. на Риддерском ГОК ТОО «Казцинк» случился прорыв Таловского хвостохранилища. В связи с этим пришествием 24 мая были отобраны пробы в реке Филипповка, которые по 37 инградиентам показали превышение предельно-допустимых концентраций по меди в 18 раз, цинка в 16,5 раза, марганца 9,7 раза, азота нитрита в 2,6 раза и железа общего в 1,9 раза [8].

Из вышеприведенных информационных данных об ущербе, наносимом хвостохранилищами на поверхности, следует, что при создании рудника будущего необходимо разработать такую технологию обогащения руд, которая позволила бы

исключить строительство гидротехнических сооружений для хранения хвостов-шламов, т.е. строить как наземные, так и подземные обогатительные фабрики без хвостохранилищ.

Современное состояние развития науки и техники вполне позволяет разработать инновационную технологию обогащения руд, не требующую строительства хвостохранилищ.

В связи с появлением самой передовой фильтрационной технологии есть возможность исключить отныне строительство хвостохранилищ при обогащении твердых полезных ископаемых.

Непрерывный сброс пульпы в хвосто- и шламоохранилища и золоотвалы и отсутствие противотриационных экранов в ложе и ограждающих дамбах вызывают значительные потери воды от общего объема жидкой фазы. В результате этого окружающие территории подвергаются интенсивному подтоплению, а подземные воды – загрязнению до еще более высоких концентраций солей тяжелых металлов.

Негативное воздействие перечисленных выше техногенных объектов не ограничивается только загрязнением подземных вод. Не менее значительный ущерб окружающей среде причиняет снос пыли с отвалов и сухих пляжей хвостохранилищ и золоотвалов. Этот фактор также следует относить к постоянно действующим, поскольку атмосферная пыль, оседая на окружающие территории, загрязняет земную поверхность, а при последующем растворении токсичные соединения мигрируют в почвы, подпочвы и, в конечном счете, в подземные воды.

Исходя из вышеизложенного, считаем, что можно создать обогатительный комплекс модульного типа, размещенный полностью на карьерах.

На открытых разработках, так же, как и в подземных условиях в основе обогатительного комплекса лежит использование модульной фабрики, которую можно перемещать по мере изменения мест ведения горных работ.

Одной из основных задач создания рудника будущего является получение высоких технико-экономических показателей на весь период эксплуатации рудника, достигающих уровня мирового стандарта. При этом предъявляются жесткие требования выполнения экологически чистой технологии производства.

Сущность новой концепции горного производства заключается, во-первых, в полном отказе от строительства наземной обогатительной фабрики, приводящем к ликвидации многих наземных и подземных шахтных капитальных сооружений; во-вторых, во введении новой технологической схемы добычи руд, рудоподготовки, биохимического выщелачивания и с применением пресс-фильтров типа Ларокса, при этом получаемый кек используется как для закладки выработанного пространства, так и для производства строительных материалов, а фильтрат (раствор с концентрациями различных полезных компонентов–металлов) подвергается к различным способам переработки (цементации, электролиз и др.). Как видно, при осуществлении подобной комплексной технологии переработки руд не требуется строительства хвостохранилища [10, 11].

В течение нескольких десятилетий многие ученые и специалисты время от времени поднимают вопрос о необходимости строительства подземной обогатительной фабрики с использованием выработанного пространства для гидрозакладки в качестве хвостохранилища [12, 13].

В указанных работах отмечается, что в настоящее время функционируют подземные обогатительные фабрики в Канаде (рудники «Сонро», «Джокер Флэте», «Мидлозиан»), США (рудник «ИГЛ МАЙН»), Перу (рудник «Мадригал»), Чили (рудник «Рио Бланко»), Франции

(рудник «Сало»), Италии (рудник «Сала фосса»), ЮАР (рудник «Вестерн ДийЛевелз»), Болгарии (рудник «Оброчище») и Гренландии. Подземные обогатительные фабрики на этих рудниках работают по традиционной схеме обогащения руд флотационным методом, т.е. дробление, измельчение, флотация, доводка концентратов и хвостовой пульпы, которая либо откачивается на дневную поверхность в хвостохранилища, либо применяется в качестве гидрозакладки [4]. Следует отметить, что гидрозакладка выработанного пространства сильно нарушает экологию подземного горного пространства, а порой не гарантирует безопасность ведения горных работ. По этой причине в практике горнорудной промышленности этот метод закладки применяется редко и только для ликвидации эндогенных пожаров в выработанных пространствах.

Одним из основных вопросов, от решения которого зависит создание рудника или карьера будущего, является вопрос о ликвидации хвостохранилища.

При работе подземной обогатительной фабрики с применением существующей технологии обогащения руд, хвостохранилище может быть размещено либо на дневной поверхности, либо в специально пройденной выработке. Последний вариант, т.е. строительство подземного хвостохранилища, не может быть принят, во-первых, из-за технической трудности строительства гидротехнического сооружения, требующего большого объема пространства для его размещения, во-вторых, этот вариант не отвечает требованиям экологии и техники безопасности. Таким образом, остается единственный вариант размещения хвостохранилища на дневной поверхности, куда из подземной обогатительной фабрики подается по трубопроводам хвостовая пульпа. Этот вариант вполне приемлем с точки зрения технической возможности, соблюдения техники безопасности, а также допустимых размеров как капитальных, так и эксплуатационных затрат. Однако хвостохранилища на поверхности не только занимают большие территории земельных участков, но и требуют больших материальных и денежных средств на их строительство и содержание. Кроме того, они являются постоянными источниками загрязнения окружающей среды, а порой бывают, в случае прорыва плотины, причиной возникновения катастрофических событий.

В настоящее время на золотодобывающих предприятиях Казахстана накоплено около 320 млн. т отходов и свыше 50 млн. т заскладировано на золотоизвлекательных фабриках [6]. По Казахстану в хранилища отходов горного, обогатительного и металлургического производств поступает ежегодно 30 млн. т сырья, в том числе 14 млн. т хвостов обогащения, около 14 млн. т вскрышных пород и порядка 1,5 млн. т металлургических отходов [6].

Сейчас только в Семипалатинском Прииртыше действует более 10 горных предприятий по добыче золота, которые в совокупности наносят большой вред окружающей среде. К крупнейшим из них относятся: Бакырчик, Жанал, Центральный Мукур, Суздальское, Миялы, Жерек.

В процессе обогащения кондиционных руд образуются отходы производства, складываемые в хвосто- и шламоохранилища. Так, при обогащении руд цветных металлов выход хвостов составляет 92–96 %, а железных и марганцевых руд – 50–70 %. С каждой тонной хвостов с обогатительных фабрик удаляется от 3 до 10 м³ сточной воды. На удаление и хранение отходов обогащения затрачивается в среднем 5-8 % стоимости производимой продукции.

Непрерывный сброс пульпы в хвосто- и шламоохранилища и золоотвалы и отсутствие противофильтрационных экранов в ложе и ограждающих дамбах вызывают значительные потери воды от общего объема жидкой фазы. В результате этого окружающие территории

подвергаются интенсивному подтоплению, а подземные воды — загрязнению до еще более высоких концентраций солей тяжелых металлов. Негативное воздействие перечисленных выше техногенных объектов не ограничивается только загрязнением подземных вод. Не менее значительный ущерб окружающей среде причиняет снос пыли с отвалов и сухих пляжей хвостохранилищ и золоотвалов. Этот фактор также следует относить к постоянно действующим, поскольку атмосферная пыль, оседая на окружающие территории, загрязняет земную поверхность, а при последующем растворении токсичные соединения мигрируют в почвы, подпочвы и, в конечном счете, в подземные воды. Крайняя опасность наземного размещения техногенных образований заключается в том, что их отрицательное воздействие на окружающую среду осуществляется в течение очень длительного периода.

В свете реализации Госпрограммы форсированного индустриально-инновационного развития страны в 2010–2014 гг. ключевым фактором решения экономических проблем может стать модернизация производства за счет использования инновационных технологий и прогрессивного оборудования. Об этом свидетельствует зарубежный и отечественный опыт. Принципиальным недостатком ныне действующих технологий является извлечение одного полезного компонента при высоком содержании сопутствующих полезных компонентов, которые уходят в отходы. Например, на отечественных предприятиях горно-металлургического комплекса в отвалах накоплены сейчас остродефицитные полезные компоненты, ценность которых составляет 25–50 % от суммарной ценности добытого минерального сырья. С другой стороны, несовершенство функционирующих технологий перерабатываемого сырья приводит к накоплению в отвалах вредных тяжелых металлов, радионуклидов, продуктов разложения технологических реагентов и других вредных веществ. Наличие же в отвалах тяжелых металлов и других веществ, содержание которых превышает ПДК, не позволяет использовать их в промышленно-гражданском и дорожном строительстве.

Вместе с тем в последние годы все большее значение приобретает разработка богатых медью техногенных отвалов, копившихся еще с советского периода. В частности, отвалов Коунрадских карьеров, занимающих общую площадь 23 км².

В перспективе главной задачей горно-обогачительных и металлургических производств должна стать минимизация поступления металлосодержащих отходов в отвалы за счет снижения потерь металлов на всех технологических циклах: от добычи и обогащения до металлургического передела. Сегодня на долю добычи и металлургии приходится около 40 % потерь, на долю обогащения — более 75 %. Средневзвешенные потери металлов колеблются от 22 до 52 %, причем для полиметаллических — 25–35 %, а редкометалльных — 30–52 % [13].

На горнорудных предприятиях Восточно-Казахстанской области (регион является крупным и ведущим центром добычи и переработки руд цветных металлов) вместе с накопленными отходами, образующимися в производственной цепи добыча-обогащение-металлургия, теряется более трети добываемых с рудами цветных и благородных металлов, замораживаются огромные запасы разнообразного строительного сырья. Сквозные потери свинца составляют 33 %, цинка — 28 %, меди — 21 %, золота — 41 %, серебра — 35 %. Из общих сквозных потерь при добыче теряется 15–20 % цветных и 8–12 % благородных металлов, при обогащении — соответственно 43–48 % и 74–75 %, при металлургии — 35–42 % цветных и 14–17 % благородных металлов. Превышение потерь ценных компонентов при обогащении в 2–3 раза по сравнению с потерями в горном производстве и при металлургической переработке привело к возникновению многочисленных техногенных

месторождений. Точное определение объемов промышленных отходов и тем более управление ими, по утверждению Территориального управления охраны окружающей среды Восточно-Казахстанской области, в настоящее время не представляется возможным.

Поскольку существующие ныне в Казахстане технологии переработки сырья по выходу отходов (на единицу продукции) значительно превосходят зарубежные аналоги, в будущем улучшение экологической обстановки в области добычи и переработки руд цветных и черных металлов полностью определяется разработкой новых инновационных технологий как для исходного сырья в первичных переделах, так и для переработки отходов этих производств. Без решения технологических проблем одни лишь организационные усилия не приведут к улучшению экологической безопасности в районах накопления отходов. Организационные усилия будут эффективны в том случае, когда производства будут привлекать к наукоемким технологиям.

Учитывая ущерб, наносимый хвостохранилищами на поверхности, следует, что при создании рудника будущего необходимо разработать такую технологию обогащения руд, которая позволила бы исключить строительство гидротехнических сооружений для хранения хвостов-шламов, т.е. строить как наземные, так и подземные обогатительные фабрики без хвостохранилищ.

В связи с появлением самой передовой фильтрационной технологии есть возможность исключить отныне строительство хвостохранилищ при обогащении твердых полезных ископаемых. Авторы работ [9, 10] для решения данного обсуждаемого вопроса предлагают новую технологическую схему.

Авторы работ [10, 11] считают, что с применением указанной технологической схемы отпадает надобность в строительстве хвостохранилища.

Выводы: На протяжении всей истории горнорудная промышленность развивалась с применением хвостохранилищ. В связи с развитием научно-технического прогресса есть возможность разработать инновационные технологии переработки руд без хвостохранилищ, путем использования хвостов в качестве строительных материалов.

Нами разработана инновационная технология переработки руд с ликвидацией хвостохранилищ [10, 11].

Преимущество строительства рудника будущего – исключается строительство хвостохранилища.

На рудниках будущего все производственные процессы – отбойка руды, ее погрузка, транспортировка, доставка, дробление, измельчение, выщелачивание, пресс-фильтрация продуктивных растворов, извлечение металлов из фильтрата, производство строительных материалов из кеков рассматриваются как единая технология горного производства.

Все указанные производственные процессы выполняются непрерывно и в местах непосредственной близости от добычи цветных металлов.

Рудник будущего гарантирует высокую надежность функционирования технологических процессов, безотходное экологически чистое производство без потери полезных компонентов, а также получение наивысших технико-экономических показателей при валовой добыче и переработке руд геологических запасов месторождения без разделения на балансовые и забалансовые запасы.

Литература:

1. Цой С. Основы проектирования рудника будущего: Учебное пособие. – Алматы: Signet Print, 2011. – 516 с.
2. Абрамов В.Ф., Лушников В.И., Сажнеев А.А. Опыт разработки месторождений с подземным обогащением руды на зарубежных рудниках // Цветная металлургия. – 1984. – № 12. – С.71–72.
3. Жараспаев М., Кульдеев Е.И., Әділғазы Қ., А.Қ. Жумабаева. Влияние выбросов на окружающую среду при разработке месторождений минерального сырья // Изв. Нац. Акад. наук. Серия геологии и технических наук. – 2014. – № 2. – С.75–60.
4. Уманец В.Н., Бугаева Г.Г., Завалишин В.С. и др. Перспективы освоения техногенных месторождений Казахстана // Научно-техническое обеспечение горного производства: Сб. науч. тр. ИГД им. Д.А. Кунаева. – Алматы: ИГД им. Д.А. Кунаева, 2002. – Т. 63. – С. 153–160.
5. Айсаутова С. Снижение накопления отходов ГМК // Промышленность Казахстана. – 2005. – № 5(32). – С. 62–64.
6. Сейдалы А.С. Кадастровая оценка техногенных образований Казахстана // Горный журнал Казахстана. – 2004. – № 3. – С. 2–4.
7. Косачев А. Прорыв хвостохранилища в Бразилии может изменить отраслевые стандарты // Инженерная защита в России. – 2015. – <http://territoryengineering.ru/vyzov/proryv-hvostohranilishha-v-brazilii-mozhet-izmenit-otraslevye-standarty/>
8. Аварийный прорыв хвостохранилища в Риддере ликвидировали с помощью вертолетов. // Times.kz. – 2016. – <http://timeskz.kz/16071-avariyny-proryv-hvostohranilishha-v-riddere-likvidirovali-s-pomoschyu-vertoletov.html>
9. Кармазин В.И., Кармазин В.В. Основные принципы создания экологически безопасных горно-обогатительных комбинатов / В кн.: Комплексное освоение твердых полезных ископаемых. Вып.2. – М.: Информационно-аналитический центр горных наук, 1992. – 287 с.
10. Инновационный патент № 21941 РК. Способ выщелачивания металлов в турбулентном циркуляционном потоке. E21B 43/2, (2008/14.11) / Цой Л. С., Скляр П.В., Ниязова Ш.В., Байысбеков Ш.Б., Цой С., Курманкожаев А., Спирихова Л.Е. Бюлл. № 12 (1). – 2009 г. (15.12.2009).
11. Инновационный патент РК № 29986. Способ инновационной технологии переработки природного и техногенного сырья на изобретение / Цой С.Мамытбеков Г.К., Мутанов Г.М., Жусупбеков С.С., Ниязова Ш.В., Агайдаров Д.А., Еркебалаев Ж.Р.; опубл. Бюлл. № 6, 2015.
12. Ефремовцев Н.С., Абрамов В.Ф., Лушников В.И. и др. Новая технология разработки рудных месторождений // Горный журнал. – 1985. – № 10. – С.35–38.
13. Шварц Ю.Д., Семигин Р.И., Зицер И.С., Кутузов Д.С. Безотходное горно-обогатительное производство на базе подземных комплексов // Горный журнал. – 1992. – № 5. – С.42–45.

Поступила 1 сентября 2016 г.

ВСЕГДА НА ПЕРЕДНЕМ ПЛАНЕ ГОРНОЙ НАУКИ ***Профессору Цой Самену Викторовичу – 95 !***



Цой Самен Викторович

***доктор технических наук, профессор,
академик международной академии
информатизации,
академик Казахской
Национальной Академии Естественных
наук***

Цой Самен Викторович родился 10 ноября 1921 года в г. Сучан Приморского края. Окончил Карагандинский горный техникум (1941), Казахский горно-металлургический институт (1948), аспирантуру института горного дела АН Казахской ССР (1953). Главный инженер треста топливной промышленности (1948). Младший научный сотрудник, заведующий лабораторией, заведующий сектором Института горного дела АН Казахской ССР (1953), профессор Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева (1971–2016). Видный ученый в области горной науки Цой Самен Викторович внес крупный вклад в развитие отечественной науки и техники, в подготовку специалистов высшей квалификации для горной промышленности.

Цой Самен Викторович работал главным инженером треста угольной промышленности Хакасской автономной области РСФСР, преподавателем Карагандинского горного техникума, заведующим лабораторией оптимизации параметров и процессов и сектором кибернетики института горного дела АН КазССР, профессором кафедры КазНТУ. Самен Викторович всегда проявлял исключительное трудолюбие, личную ответственность, высокий профессионализм, требовательность к себе и своим ученикам и студентам, оставаясь при этом истинным интеллигентом по своим человеческим качествам.

Его жизненный путь – яркий пример становления ученого гражданина педагога-воспитателя научных и инженерных кадров. Его личные качества – это порядочность, прямолинейность, пунктуальность, доброта. Эрудиция и обширность знаний в различных областях науки и техники позволили ему проявить всю многогранность таланта ученого-исследователя.

За время своей 60-летней научной деятельности профессор Цой С.В. провел обширный комплекс фундаментальных исследований по разработке передовых технологий добычи руд и их переработки. Им опубликовано свыше 400 научных трудов, в том числе 29 книг (монографии, учебники и учебные пособия), получено 60 авторских свидетельств, предварительных и инновационных патентов на изобретения. Под его научным

руководством защищено 58 докторских и кандидатских диссертаций. Учебник «Основы аэрологии горных предприятий», опубликованный в соавторствах со своими учениками, не имеет аналогов в мировой технической литературе в области рудничной вентиляции.

Цой С.В. избран в 1996 г. академиком и вице президентом Народной академии Казахстана «Экология», академиком международной академии информатизации и в 2009 году избран академиком Казахстанской Национальной Академии Естественных наук.

Цой С.В. награжден юбилейной медалью «За доблестный труд» в ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина, медалями «Ветеран труда» и «50 лет Победы в Великой Отечественной Войне» и за развитие науки РК почетным дипломом о занесении Цой С. в «Золотую Книгу Почета КазССР», Почетными Грамотами АН КазССР, МВО и Науки КазССР и РК, КазПТИ, КазНТУ.

Дорогой Самен Викторович!

***НТО «КАХАК» поздравляет Вас с 95-летием со дня рождения
и 60-летием служения горной науке!***

***Мы гордимся Вами, равняемся на Вас и рады, что Вы есть у нас!
ЗДОРОВЬЯ и УСПЕХОВ!***



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. Абаканов А.Т. – доктор PhD, ведущий научный сотрудник Казахского научно-исследовательского и проектного института строительства и архитектуры
2. Абаканов Т. – д.т.н., академик КазНАЕН, директор института сейсмологии
3. Азимбай Т.А. – магистрантка 2-го курса факультета химии и химической технологии Казахского Национального университета им. Аль-Фараби
4. Айса Х.А. – профессор Синьцзянского технического института физики и химии, Урумчи, КНР
5. Ахметова Г.С. – д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ института химических наук им. А.Б.Бектурова
6. Бегимова Г.У. – PhD докторант Казахстанско-Британского технического университета
7. Бектуров Е.А. – академик НАН РК, д.х.н., профессор Казахского национального педагогического университета им. Абая
8. Ермухамбетова Б.Б. – к.х.н., старший научный сотрудник научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов при Казахском национальном университете им. Аль-Фараби
9. Женис Ж. – доктор PhD., и.о. доцента факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. Аль-Фараби
10. Ирмухаметова Г.С. – к.х.н., старший преподаватель кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров Казахского национального университета им. Аль-Фараби
11. Кравченко А.А. – к.т.н., заведующий лабораторией обследования и усиления производственных зданий Казахского научно-исследовательского и проектного института строительства и архитектуры
12. Ли А.Н. – к.ф.-м.н., член-корреспондент КазНАЕН, заместитель директора по науке института сейсмологии

13. Мангазбаева Р.А. – к.х.н. доцент кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров Казахского национального университета им. Аль-Фараби
14. Меркибаева А.Ш. – магистрантка 2-го курса факультета химии и химической технологии Казахского Национального университета им. Аль-Фараби
15. Мун Г.А. – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
16. Мухаметканова А.М. – магистрант Научно-образовательного центра химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета
17. Ниязова Ш.В. – кандидат технических наук, ассоциированный профессор кафедры общей и теоретической физики Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева
18. Оспанова С.И. – студентка 4 курса Научно-образовательного центра химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета
19. Рахматулина Р.М. – студентка Научно-образовательного центра химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета
20. Садыров Р.К. – к.т.н., учёный секретарь института сейсмологии
21. Пралиев К.Д. – академик НАН РК, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии синтетических и природных лекарственных веществ института химических наук им. А.Б.Бектурова
22. Садырбаева Ф.М. – PhD докторант Казахстанско-Британского технического университета
23. Спирюхова Л.Е. – старший лаборант кафедры горного дела Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева
24. Султанова Д.А. – студентка 3 курса Научно-образовательного центра химической инженерии Казахстанско-Британского технического университета

- 25. Цой Л.С. – старший научный сотрудник кафедры горного дела Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева
- 26. Цой С.В. – доктор технических наук, академик КНАЕН, профессор кафедры горного дела Казахского национального исследовательского технического университета им. К.И. Сатпаева
- 27. Шайхутдинов Е.М. – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров Казахского национального университета им. Аль-Фараби
- 28. Ю В.К. – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им. А.Б.Бектурова

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

БЕКТУРОВ Е.А.

Макромолекулярные наноразмерные объекты 4

ХИМИЯ

**АХМЕТОВА Г.С., ОСПАНОВА С.И., СУЛТАНОВА Д.А., Ю В.К.,
САДЫРБАЕВА Ф.М., ПРАЛИЕВ К.Д.**

Синтез новых амидов циклопропанкарбоновой кислоты 24

МЕРКИБАЕВА А.Ш., ӘЗІМБАЙ Т.Ә., ЖЕҢІС Ж., Х. АЙСА

Сексеуіл өсімдігінің (*Haloxylonammodendron*) жер асты бөлігінің биологиялық белсенді заттар құрамын зерттеу 31

**МУН Г.А., ШАЙХУТДИНОВ Е.М., МАНГАЗБАЕВА Р.А., ЕРМУХАМБЕТОВА Б.Б.,
ИРМУХАМЕТОВА Г.С.**

Межмакромолекулярные взаимодействия неионных полимеров с полиакриловой кислотой в водных растворах 40

Ю В.К., БЕГИМОВА Г.У., ПРАЛИЕВ К.Д., РАХМАТУЛИНА Р.М. 50

Некоторые подходы к синтезу фосфорорганических соединений

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

АБАКАНОВ Т., АБАКАНОВ А.Т., ЛИ А.Н., САДЫРОВ Р.К., КРАВЧЕНКО А.А.

Методика проведения паспортизации зданий жилищно-гражданского и промышленного назначения на сейсмостойкость 57

ЦОЙ С.В. НИЯЗОВА Ш.В., ЦОЙ Л.С., СПИРЮХОВА Л.Е.

О ликвидации хвостохранилищ при переработке природного и техногенного сырья 70

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

Профессору Цою Самену Викторовичу – 95! 80

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 82

CONTENTS

REVIEW

BEKTUROV E.A.

Macromolecular nanosized objects	4
--	---

CHEMISTRY

AKHMETOVA G.A., OSPANOVA S.I., SULTANOVA D.A., YU V.K.,

SADYRBAYEVA F.M., PRALIYEV K.D.

Novel amides of cyclopropanecarboxylic acid synthesis	24
---	----

MERKIBAEVA A.SH., AZIMBAY T.A., JENIS J., AISA H.

Study on biological active constituents from underground part of <i>Haloxylon ammodendron</i>	31
---	----

MUN G. A., SHAYKHUTDINOV E. M., MANGAZBAYEVA R. A., ERMUKHAMBETOVA B. B., IRMUKHAMETOV G. S.

Intermacromolecular interactions of nonionic polymers with polyacrylic acid in water solutions	40
--	----

YU V.K., BEGIMOVA G.U., PRALIYEV K.D., RAKHAMATULINA R.M.

Some approaches to the synthesis of organophosphorous compounds	50
---	----

TECHNICAL SCIENCES

ABAKANOV T., ABAKANOV A.T., LEE A., SADYROV R., KRAVCHENKO A.

The method of civil and industrial buildings certification for seismic stability	57
--	----

TSOY S., NIYAZOVA SH.V., TSOY L.S., SPIRIYHOVA L.E.

On elimination of tailings facilities in natural and manmade raw materials processing industry Quality evaluation of services in modern networks of mobile communication	70
---	----

JUBILEE DATE

Professor TSOY S.V – 95!	80
---------------------------------------	----

THE INFORMATION ABOUT AUTHORS	82
--	----

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

1. Журнал «Известия НТО «Кахак» публикует написанные на русском, казахском, английском и корейском языках оригинальные статьи, обзоры. Журнал дает информацию, связанную с деятельностью общества.

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. Все статьи проходят именное рецензирование.

6. Авторы могут представить электронную версию своей статьи по адресу: izv.ntokaxak@mail.ru

Требования к оформлению рукописей

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

Шрифт Times New Roman 12 pt. Межстрочный интервал одинарный. Поля: верхнее – 2,0 см, нижнее – 2,0 см, левое – 2,0 см, правое – 2,0 см. Абзац – красная строка – 0,5 см.

Текст статьи должен начинаться с указания:

с левой стороны – **индексов МРНТИ и УДК**, *ниже* приводятся:

- название статьи (прописные буквы, форматирование по центру),
- фамилии и инициалы авторов (прописные/светлые, форматирование по центру),
- название организации и ее местонахождение,
- e-mail авторов
- резюме (краткое изложение содержания статьи, дающее представление о теме и структуре текста, а также основных результатах, **7–10 предложений**),
- ключевые слова, обеспечивающие полное раскрытие содержания статьи (**7–10 слов**),
- текст статьи,
- список литературы,
- Ф.И.О. авторов, название статьи, резюме, ключевые слова на трех языках (на казахском, английском и русском).

Рисунки должны быть представлены в отдельном файле.

Статья представляется в **doc** или **docx** формате, а также идентичная копия в **pdf** формате, на электронный адрес журнала, в отдельных файлах дублируются рисунки, таблицы, графики, схемы, а также приводятся сведения об авторах (имя, отчество, ученая степень, ученое звание, служебный адрес, место работы, должность и телефоны для связи).

Ссылки на литературные источники в тексте приводятся в квадратных скобках. Библиографический список оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ 7.1-2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание: общие требования и правила составления».

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Курмангазы, 40 (Дом Дружбы), офис 34
Тел. 8(727)-726774

Подписано в печать 15.12.2016 г.

Печать трафаретная. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная № 1.

Тираж 500 экз.

Отпечатано в «Print Express. Издательство и полиграфия»

Алматы, ул. Курмангазы/Мауленова 110/81

Тел. 8(727)-2726011, 8(727)-2726050