

Министерство
на образованието и науката

АЗ·БУКИ

Национално издателство
за образование и наука "Аз Буки"

**БЪЛГАРСКИ ЕЗИК
И ЛИТЕРАТУРА**

Българско научно-методическо списание
• година XXI, 2012 • киевски 1

ИСТОРИЯ

Българско научно-методическо списание
• година XXI, 2012 • киевски 1

**МАТЕМАТИКА
И ИНФОРМАТИКА**

Българско научно-методическо списание
• година XXI, 2012 • киевски 1

**ПРЕДУЧИЛИЩНО
НАЧАЛНО ОБРАЗОВАНИЕ
Педагогика**

Българско научно-методическо и педагогическо списание
• година XXI, 2012 • киевски 1

**ХИМИЯ
ПРИРОДНИТЕ НАУКИ
В ОБРАЗОВАНИЕТО**
астрономия
биология
география
физика

**ПРОФЕСИОНАЛНО
ОБРАЗОВАНИЕ**

Българско научно-методическо списание
• година XXI, 2012 • киевски 1

**СТРАТЕГИИ
НА ОБРАЗОВАТЕЛНАТА
И НАУЧНАТА ПОЛИТИКА**

Научно-методическо списание
• година XX, 2012 • киевски 1

Философия

Българско научно-методическо списание
• година XXI, 2012 • киевски 1

**Чуждоезиково
обучение**

Научно-методическо списание
• година XXXV, 2012 • киевски 1

Избрано

от текстовете, публикувани в списанията
на Национално издателство

АЗ·БУКИ

29 21 – 27 ЮЛИ
2016 Г.

Нови методи на полимеризация

Откъс от „The Novel Methods
of Polymerization at Hand“

Saâd Moulay

Université Saâd Dahlab de Blida, Algeria

Introduction

Polymeric materials are nowadays integral parts of our modern life commodities. For their intrinsic characteristics, engineering polymers of high molecular weights, such as Kevlar and Nomex, equate metallic structures, and, in some instance, outdistance them. A polymer is a macromolecular build-up made of several covalently connected units called “monomers”, realized via a chemical reaction called “polymerization” (Eq. 1). Commonly known are a homopolymer, made of one monomer unit, and a copolymer, made of two or more different monomer units. Polymerization of styrene (C_8H_8 , $M_{st} = 104$ g/mol, liquid) provides a material called “polystyrene” ($M_{pst} =$ several thousand Daltons, solid), a ubiquitous plastic material (Eq. 2). Throughout the twentieth century, chemists have strived to develop and establish the requisite conditions for the monomer→polymer transformation, which are by now termed ‘conventional or classical polymerizations’ (Moulay, 1999; Feldman, 2008). Every textbook in polymer science describes the two general and broad mechanisms of polymerization: (1) addition growth polymerization and, (2) step growth polymerization. The first one deals with free radical, anionic, cationic, and ring opening polymerizations of vinyl and cyclic monomers. The second one is mostly confined to condensation polymerization of monomers with functional groups other than vinyl.

Заглавието е на редакцията



www.science.azbuki.bg

Главен редактор

Проф. д-р Борислав Тошев

E-mail: toshev@chem.uni-sofia.bg

Редактор

Георги Дянков

0887 81 27 67

Тел.: 02/425 04 70

02/425 04 71

E-mail: science@azbuki.bg

**Съдържание
на сп. „Химия. Природ-
ните науки
в образованието“,
кн. 2/2016:**

EDUCATION: THEORY AND PRACTICE

Mediation in Resolving Conflicts between Chimeric School Groups – A Restorative Practice in School / *D. Chankova, N. Tsankov, E. Popova*

TEACHING EFFICIENCY

The Contribution of Model Teaching and Material Development to Physics Teaching: Faraday's Law of Induction / *I. Karaman, R. Dilber, A. Yelgün*

EXPERIMENTS

Acid Modified Baby Powder Based Talk – a Sorbent Material

for Thin-Layer Chromatography / *S. Ergül (Turkey)*

The Novel Methods of Polymerization at Hand / *S. Moulay (Algeria)*

HISTORY AND PHILOSOPHY OF SCIENCE

Сто години от рождението на професор Христо Иванов / *И. Х. Иванов*

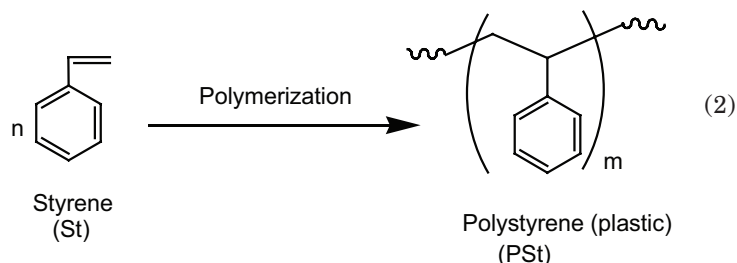
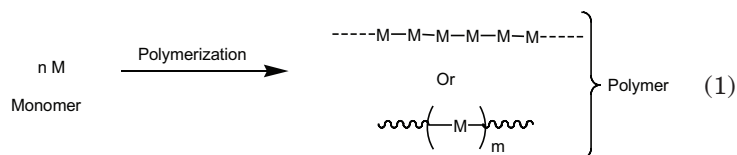
NEW INFORMATION MEDIA

Context-Based Chemistry Lab Work with the Use of Computer-Assisted Learning System / *N. A. Stozhko, A. V. Tchernysheva, E. M. Podshivalova, B. I. Bortnik (Russia)*

Variation Degree in E-Learning Courses: Assessment through Feature Models / *I. Damyanov, N. Tsankov*

BOOK REVIEWS

Teaching about the Book of Nature: The Challenge of Demystifying Chemistry at School Level / *K. S. Taber (UK)*



Polymerization of some monomers such as the vinyl ones requires the use of a polymerization-inducing or -promoting species, generally called 'Initiator' and 'Activator', or 'Catalyst' in some cases. Initiator/co-initiator (Kennedy & Marechal, 1981) and inifer/initiator system (Kennedy et al., 1981; Mah et al., 1987) were introduced as in Lewis acid-initiating cationic polymerization of some vinyl monomers; the term 'inifer' refers to a species that acts both as initiator and transfer agent, such as cumyl chloride in cumyl chloride/ BCl_3 initiating system in the cationic polymerization of isobutylene (IB), hence the inifer polymerization. Later, the term 'iniferter' was invented to designate the following three actions of a compound, such as a dithiocarbamate, in radical polymerization (Otsu & Yoshida, 1982): initiator, transfer agent, and terminator; hence, the 'iniferter polymerization'. A countless number of initiating systems have been invented and discovered within the 20th century, mostly for vinyl monomers. And, all of them exhibited either the conventional radical or ionic mechanism. Yet, the basic radical initiators have been diazo compounds such as 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-dimethyl)valeronitrile (AMVN), 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACP), and peroxides such as dibenzoyl peroxide (BPO) and dilauroyl peroxide (LPO); redox systems such as Fenton's reagent have been judiciously employed in aqueous radical polymerization. Alpha-olefins such as propylene and acetylenic or alkyne monomers undergo polymerization with special catalyst systems called Ziegler-Natta catalysts or with alike catalysts, affording polymers with high stereoregularity, and hence the term 'stereoregular or stereospecific polymerization'.

Molecular weight distributions MWDs or polydispersity index PDIs ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) of the high polymers obtained by the above-mentioned methods are generally broad, particularly those achieved through polycondensation, usually greater than two. Highly polydisperse polymers are usually undesirable in that their intrinsic properties are ill-defined. Also, some polymerization methods

lead to polymers with high molecular weights. Controlling the molecular weights of vinyl polymers is deliberately made with the use of chain transfer agents (CTA). However, living anionic polymerization (LAP) of vinyl monomers had been the method to resort to for making high polymers with narrow MWDs (Odian, 2004). Indeed, standard polystyrenes for the calibration of gel permeation chromatography (GPC) were accordingly made.

New ways of making polymers such as ‘group-transfer polymerization (GTP)’ were described earlier (Ebdon, 1991). However, before the eclipse of the 20th century and at the dawn of the 21st century, novel methods of polymerization have startlingly emerged and widened further the polymer synthesis field. Each of these methods opened new insights with regards to the polymerization mechanism, the molecular weight controlling, the molecular weight distribution narrowing, the well-defined and tailored architecture, and other related features. Henceforth, in this paper, are tackled the following novel ways of polymerization in this order: *Atom transfer radical polymerization (ATRP)*, *Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)*, *Stable free radical mediated polymerization (SFRP)*, *Reverse iodine transfer polymerization (RITP)*, *Click polymerization (CP)*, *Acyclic diene metathesis polymerization (ADMET)*, *Catalyst-transfer polycondensation (CTP)*.

Atom transfer radical polymerization (ATRP)

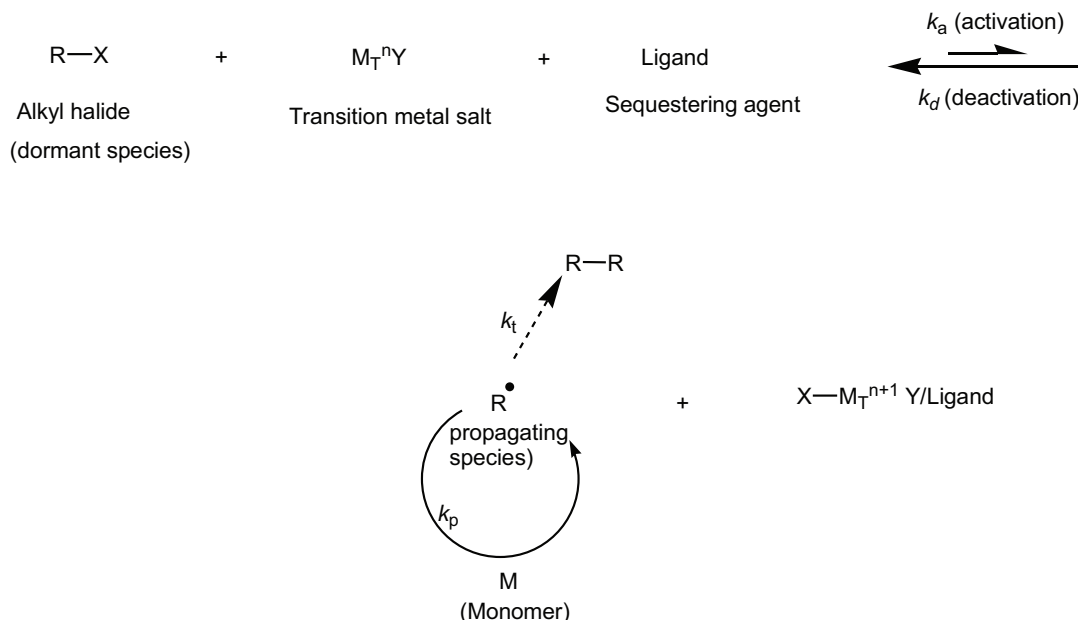
Atom transfer radical polymerization (ATRP) belongs to the class of living/controlled radical polymerizations (LCRP), also coined reversible-deactivation radical polymerizations. ATRP was brought forth in 1995, independently by Matyjaszewski in USA (Wang & Matyjaszewski, 1995a; 1995b) and Sawamoto in Japan (Kato et al., 1995). This nomenclature was adopted with analogy to *atom transfer radical addition (ATRA)* (Matyjaszewski, 2002). The novelty of this polymerization lies on the nature of initiating system which consists of an organohalide (R-X), a transition metal salt (M_r^nY), and a ligand; hence, ATRP is otherwise termed ‘transition metal-mediated living radical polymerization’. One can speak about copper-, cobalt-, nickel-, iron-, ruthenium-, rhenium-, rhodium-, molybdenum-, chromium-, palladium-, selenium-, telluride-, and stibine-mediated living radical polymerizations (Matyjaszewski & Xia, 2001; Yamago & Nakamura, 2013). Of these transition metal salts, cuprous chloride or bromide ($Cu(I)X$, $X = Cl, Br$) has been the most favored one. The commonly used ligands are polyamines such as 2,2'-bipyridine (Bipy) and N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), polycarboxylic acids such as isophthalic acid (IPA), and amino polycarboxylic acid such as iminodiacetic acid (IDA), and phosphines such as triphenyl phosphine (PPh_3). ATRP has been mostly applied for styrenics and acrylic monomers, namely styrene and methyl methacrylate (Matyjaszewski & Xia, 2001). The generally accepted mechanism is depicted in Scheme 1 and involves: (a) the halogen atom transfer from the alkyl halide to the transition metal salt that is readily complexed by the ligand, leaving the alkyl as a free radical, (b) the latter radical then initiates and propagates the polymerization of vinyl monomer M; the concomitant oxidation of the transition metal occurred upon the halogen transfer. The built-up polymeric radical $P_m^{\bullet}$ ($m =$ a degree of polymerization) from the propagating species $R^{\bullet}$ may reversibly be converted to P_m-X as a dormant species via a deactivation process. The polymerization experiment can be conducted in bulk, solution, suspension, and emulsion. A spectrum of solvents can be employed to carry out ATRP in solution, including polar ones such as DMF, DMSO, MeOH, NMP, MeCN, 1,4-dioxane, water, and less polar ones such as toluene and xylene, and green solvents such as ionic liquids and supercritical carbon dioxide. The reaction temperature generally fluctuated from ambient ones to 150 °C.

With ATRP method, the molecular weight can be established theoretically ($\bar{M}_{n,th}$) by rationalizing the monomer/initiator molar ratio (Eq. 3), and generally the theoretical molecular weights are closer to the measured ones. And, molecular weight distributions MWDs of lower than 1.5 can be achieved; to recall, MWDs higher than 1.5 are typical for conventional free radical polymerization.

$$\bar{M}_{n,th} = ([M]_0/[R-X]_0) \times M_{mon} \times \rho \quad (3)$$

where $[M]_0$, $[R-X]_0$, M_{mon} , ρ are the initial monomer concentration, the initial initiator (alkyl halide) concentration, the molecular weight of the monomer, and the conversion, respectively.

The living character of the ATRP method is demonstrated by the fact that molecular weight of the polymer increases linearly with monomer conversion, and by the plausible formation of a block polymer upon addition of a new monomer. For example, the first polystyrene made by ATRP method, using 1-phenylethyl chloride/CuCl/2,2'-bipyridine system and at 130 °C for 3 h, had a molecular weight of 3.8×10^3 - 1.05×10^5 g/mol with a MWD of 1.3-1.45 (Wang & Matyjaszewski, 1995a).



Scheme 1. General mechanism of ATRP method

Several variants of ATRP method based on activator regeneration process have been emerged in the last decade: Activators regenerated by electron transfer ATRP (ARGET ATRP), Initiators for continuous activator regeneration (ICAR ATRP), Supplemental activator and reducing agent ATRP (SARA ATRP), Electrochemical ATRP (eATRP), Photoinduced ATRP, Reverse ATRP, Simultaneous reverse and normal initiation (SR&NI ATRP), Activators generated by electron transfer ATRP (AGET ATRP), Metal-free ATRP, Surface-initiated ATRP (SI-ATRP). The latter variant is a valuable means for fashioning particle brush nanomaterials which find a wide application ranging from photonic inks and paints to advance nanocomposites with enhanced optical and mechanical properties (Hui et al., 2014).

Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT)

The second LCRP method is 'reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization', abbreviated as RAFT. It was discovered in 1998 by researchers of CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) at Australia (Le et al., 1998; Chiefari et al., 1998). The key feature of this method consists in the use of a thiocarbonylthio type (a dithioester) (1), a chain transfer agent (CTA) termed RAFT agent, along with a conventional radical initiator (peroxide or azo compound). The RAFT agent 1 is more effective if R' is aryl or alkyl group and R a good leaving group such as cumyl and cyanoisopropyl, and the ensued R' being able to reinitiate the radical polymerization. The polymerization experiment can be either carried out in bulk, solution, and aqueous dispersion, and under reaction conditions of classical free radical polymerization with the same

precautions. The mechanism illustrated in Scheme 2 shows, besides the conventional steps of free radical polymerization (initiation, propagation, and termination), a step for the reversible addition/fragmentation chain transfer to provide the dormant/living species.

As with ATRP, a range of vinyl monomers can be polymerized via RAFT way, including styrenics, acrylics, and their corresponding functional ones. Also, the polymerization temperature varies from room temperature to 150 °C. The molecular weights of the thus-synthesized polymers ranged from low to high and the molecular weight distributions can be even smaller than 1.3. For example, the first poly(methyl methacrylate) (PMMA) made through RAFT polymerization was accomplished by polymerizing MMA in benzene using cumyldithiobenzoate, a RAFT agent **1** ($\mathbf{R}' = \text{Ph}$, $\mathbf{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$), and BPO as radical initiator at 60 °C for 18 h (Chiefari et al., 1998); its number-average molecular weight $\bar{M}_n$ and MWD were 47 kDa and 1.04, respectively. Very often, the CTA agents are prepared in laboratory, as they are not commercially available, and required intensive purification. Nearly, the same features as with ATRP, RAFT method proves the possibility of tailoring block copolymers and homopolymers with narrow molecular weight distributions, linear molecular weight-conversion relation, and the control of molecular weight ($\bar{M}_{n,th}$) by suitably setting monomer/RAFT agent molar ratio as given in Eq. 4. The measured molecular weights are usually not far from the predicted ones. A block copolymer, poly(MMA)-b-poly(NIPAAm) (MMA = methyl methacrylate; NIPAAm = N-isopropylacrylamide), with a molecular weight of 58 550 g/mol and of a MWD of 1.04 was successfully synthesized by RAFT method (Vega-Rios & Licea-Claverie, 2011).

Пълния текст четете в сп. „Химия. Природните науки в образованието“, кн. 2

Непознатите дарители

Откъс от „Иван Тодоров Пулиев (Горан) между историографската недостатъчност, подценяването и стигматизирането“

Ивайло Найденов

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Много е писано за стопанската и обществената дейност на Евлоги и Христо Георгиеви. Не така стои въпросът с техните роднини и съдружници Пулиеви. На практика, не разполагаме със самостоятелно проучване, което да хвърля повече светлина върху стопанската и обществената активност на „трите поколения“ Пулиеви. Тази оценка е валидна за Иван Тодоров Пулиев. Наистина, съществуват някои публикации, даващи най-обща представа за него и семейството му, но два факта правят впечатление. Първо, липсва детайлно изследване на търговската му дейтелност. Второ, тази историографска недостатъчност е заменена от тенденцията за неговото подценяване като предприемач и дори стигматизирането му поради конфликта с Евлоги Георгиев по финансови дела.

Целта, която си поставям в настоящия текст, е да представя предприемаческите дела на Иван Т. Пулиев. С оглед на това, че широката публика не е запозната с генеалогичните връзки в голямата Пулиева фамилия, ще изтъкна някои основни моменти в тази връзка.

Конкретните задачи, които си поставям, са следните. Първо, да изясня въпроса за това кога и какъв капитал е вложил Иван Т. Пулиев в съдружието „Пулиеви-Георгиеви“. Второ, какви са били

Заглавието е на редакцията



www.history.azbuki.bg

Главен редактор
Проф. д-р Пламен Митев
E-mail: plamdm@abv.bg

Редактор
Д-р Албена Симова
0889 88 21 83
Тел.: 02/425 04 70
02/425 04 71
E-mail: history@azbuki.bg

Съдържание на сп. „История“, кн. 3/2016:

ПОГЛЕД НАД БАЛКАНИТЕ

Иван Тодоров Пулиев (Горан) между историографската недостатъчност, подценяването и стигматизирането / *Ивайло Найденов*

Московска българска дружина / *Марията Кожухарова*

ЦИВИЛИЗАЦИОННИ ГРАНИЦИ

Архитектурният комплекс на Златния рог като констук-

тивна идея / *Благовеста
Иванова*

**ПАЗИТЕЛИ
НА ПАМЕТТА**

Индустрията и музейно-
то пространство (поглед
към съвременния музей) /
Мира Маркова

БЪЛГАРИЯ ПО СВЕТА

Българските общности
в Северна Америка – тра-
диции и съвременност /
Коянка Димитрова

**РЕЦЕНЗИИ
И АНОТАЦИИ**

Залезът на средновеков-
на България / *Красимира
Йорданова*

Нов изследователски
поглед върху историята
на Османската империя
от края на XVI и първата
половина на XVII век /
Димитър Ницов

Огледало на бежанската
трагедия на България / *Ев-
гений Еков*

ХРОНИКА

задълженията му в началото на функционирането на фирмата по силата на договора от 1.01.1839 г., както и по-късно. На трето място – особено интересна е идеята му за разширяването на периметъра на дейност на дружеството в региона на Серес, както и тази за „поставянето“ на доверен човек в Цариград. Четвърто, любопитни са отношенията му с Евлоги Георгиев и брат му Никола Т. Пулиев.

Фамилията Пулиеви води началото си от Полихрон, живял в с. Арбанаси, Търновско. Вероятно в края на XVII или в началото на XVIII в. се преселват в Карлово. Твърди се, че наследниците на Полихрон – Димитър и Никола Полихронови (Пулиеви), се занимавали с търговия. Макар че не успях да открия подобни сведения, е възможно да се допусне, че посочените личности са били търговци. Средният от синовете на Никола Полихронов (Пулиев) – Тодор, се оженил за Мария Недева (Нектариева) от Сопот. От този брак се родили 6 деца – четирима снове (Христо, Димитър, Никола и Иван) и две дъщери (Евдокия и Нешка Т. Пулиеви). Три от децата – Христо, Никола и Иван, търгували дълги години със своите роднини Евлоги и Христо Георгиеви – наследници на Евдокия Т. Пулиева и Георги Недев от с. Митиризово, Пловдивско.

Подобно на по-големите си братя – Христо и Никола, Иван избрал за свое професионално поприще търговията. Какво е известно за тази личност до момента, в който се включва в дейността на фирмата „Пулиеви-Георгиеви“? Иван бил роден на 9 май 1820 г. в Карлово и починал през 1899 г. в София. Не се знае много за живота му в периода 1820 – 1839 г. Вероятно е учил при Райно Попович в Карлово. Фактът, че е написал брошура на гръцки език, в която защитава своята гледна точка по финансовия си спор с Евлоги Георгиев, е доказателство, че подобно на братята си е владеел споменатия език – широко използван в търговията през XVIII – XIX в. Все в този ред на мисли, трябва да се изтъкне, че Евлоги е записал в своя тефтер, че е закупил през декември 1839 г. два тома „География“ за Иван Т. Пулиев. Тази податка е важна, защото „географията е една от основните природонаучни и обществени дисциплини, чрез които търговските знания достигат до българското училище още през първата половина на XIX в.“. В подобни съчинения начинаещият предприемач би могъл да намери ценна информация за държави и градове, панаири, стоки и пр. сведения, които биха му помогнали и биха го улеснили в начинанията му.

Интересен е фактът, че същата личност променила фамилията си име на Горан (ов), т. е. човек „от гората“ (който няма семейство). За това свидетелства една дописка, отпечатана в „Цариградски вестник“ в началото на 1859 г., където се посочва, че Иван Т. Пулиев занаятчийц да се подписва „Ив. Т. Горанъ“. Според внучката на Ел. Караминкова – Елисавета Караминкова-Коледарова,

Иван Т. Пулиев дори заявил, че няма семейство и е „от гора“, защото бил лъган от Евлоги Георгиев по финансови въпроси.

През 1845 г. се оженил за съгражданката си Нега Папазоглу, чийто баща – Хитю Папазоглу, бил златар и сарафин. Въртял търговия с розово масло. Не е пресилено да се каже, че в случая става дума за сродяване, подтикнато от финансови съображения. Чрез подобен брак биха могли да се установят и поддържат търговски контакти, да се наследи опит, да се запазят професионални тайни. Имайки предвид произхода на Иван Т. Пулиев – това, че баща му, а вероятно и неговите предци, са се занимавали с търговия, не бива да ни учужва въпросното решение.

Нега Папазоглу и Иван Т. Пулиев имали 10 деца, някои от които починали рано. Само 3 от 10-те деца оставили потомство – Богдан, Елисавета и Мария Горанови.

Както посочих, в историографията Иван Т. Пулиев твърде често е подценяван. Например П. Чолов го характеризира като „бедния роднина“ във фирмата. Може би влаганят от Иван капитал в съдружието „Пулиев-Георгиеви“ доказва това твърдение. В запис под дата 1 януари 1843 г. в един от тефтерите на Пулиев е посочено, че е вложен следният капитал – 287 600 гр., от които 117 000 са на Христо Пулиев, 70 000 – на Никола Т. Пулиев, а Иван Т. Пулиев вложил 23 000 гр., т.е. 8%. Евлоги и Христо Георгиеви участвали с общо 77 600 гр. Една година по-късно Иван вложил 36 000 гр. (общ капитал – 351 000 гр.), т.е. 10.3%. През 1852 г. вложил 30 785 (общ капитал – 1 355 000 гр.), т.е. 2.3%. Разполагаме също така със сведения, че през 1858 г. общият капитал на дружеството бил 5 269 818 гр., а Иван е участвал с 98 998 гр., т.е. 1.9%. От така приведената информация може да се заключи, че участието му е било скромно – вложените средства варират от 1.9 до 10.3%, но в случая ще бъде по-интересно да се отиде отвъд сухите цифри и да се проследи конкретната му търговска активност. Ще се опитам да направя това на фона на историографската оценка, според която се е занимавал с търговия, но „не е могъл да се примири с неуспехите си в търговията и с бързото преуспяване на племенниците си Евлогий и Христо Георгиеви като търговци и банкери“. Нещо повече, Иван Т. Пулиев е характеризиран като амбициозна личност, която не е могла „да се разгърне в търговските си начинания **дори като своите братя**“ [Курсивът е мой. – И.Н.]. Какво знаем за живота и дейността му оттук насетне и релевантна ли е тази твърде едностранчива оценка?

Прави впечатление, че Иван Т. Пулиев се споменава по-рядко в счетоводната документация от 40-те и 50-те години на XIX в. Това, както и фактът, че самият той отбелязва, че е изпълнявал функцията на *секретар* (γραμματεὺς) в съдружието през 1845 г., ме кара да мисля, че е играел много по-малка, спомагателна роля във фирмата за разлика от своите по-големи братя. Неслучайно в брошурата, издадена през 1871 г. на гръцки език, говори за Хр. Т. Пулиев като „опитен и общ/генерален директор/управител“, а „останалите“ (т.е. Никола Т. Пулиев и братя Георгиеви) характеризира като „подуправители“. На следващо място трябва да се има предвид, че въпросната позиция, която заемал по това време Иван, е била повече от необходима за всеки, който е искал да превърне търговията в свое професионално поприще. В този смисъл, Иван Т. Пулиев, а и много други български предприемачи, следват един познат модел. Ще посоча следния пример, който, смятам, е достатъчно красноречив. В своите „Фамилиарни бележки“ русенският търговец и общественик Костаки Маринович отбелязва, че Рали Мавриди му е възложил да помага за писането на тефтерите. Освен това Костаки е изпълнявал и други задължения: ходел е на пристанището, митниците, „магазините“, поставял е марки на стоките, закупувани от Рали х. Мавриди, товарел ги е на кораби и т.н.

През първоначалния период на функциониране на фирмата (1839 – 1841 г.) Пулиев не били напълно установени в Българско. Иван Т. Пулиев е пребивавал във Влашко и е помагал на брат си Никола. Едва след 1841 г. Георгиеви поели щафетата на търговските дела в Галац и Букурещ, а Никола се „затворил“ в Карлово при брат си Христо. От този момент насетне Пулиев отговарял за закупуването на различни стоки и изпращането им на север от Дунава.

В договора, подписан между Хр. и Н. Т. Пулиев и Е. Георгиев на 1.01.1839 г., неслучайно е посочено, че „*Николай Пулиев ще да има в Галац за слуга Ивана брата своего*“, чието възнаграждение възлиза на 500 турски гр. Тези, а и други податки, оборват твърдението в литературата, че Иван Т. Пулиев „*никога не е работил с братята си Никола и Христо Пулиев*“.

Информацията е оскъдна и разпръсната, но все пак дава някаква представа за първоначалните стъпки на Иван Т. Пулиев на търговското поприще. В края на 1839 г. Иван Пулиев известява Евлоги, че е писал на някой си Атанасиос Д. в Браила, който му отговорил, че „*ни са пристигнали и още мешините*“. Малко по-късно – в началото на януари 1840 г., Иван съобщава на Евлоги, че ако намери някой „*мющориа за мешини*“ и успее да спазари, ще му съобщи. Освен това го моли „*да ми направите 1 печат по срет само главните слова І.Ө. П. а на около цели думите Іоан Ө. Пульовичъ...*“. Очевидно е желанието му да се занимава с търговия, поради което му е бил необходим и въпросният печат, за да заяви своето място сред търговското съсловие.

В няколко отделни писма, отнасящи се до май 1841 г. и вероятно писани от Иван Т. Пулиев, пребиваващ в Галац, става дума за въськ, ориз, сахтияни (черни, бели и жълти). Внимателният прочит на тези писма, както и на писаните от Евлоги и адресирани до Никола Т. Пулиев, показва, че Иван е имал помощна роля в съдружието. Фактът, че в интервала септември – декември 1839 г. са изпратени 13 писма до Никола и само едно писмо до Иван в Галац, е повече от показателен. Само в случаите, когато брат му Никола е отсъствал от Галац, Иван го е замествал. „Героят“ на настоящия текст, на свой ред, е наставлявал по-младия и неопитен в търговията Христо Георгиев. Така например в писмо от 19 май 1841 г. Иван посочва, че брат му Никола е пристигнал „*и казува да ви пиша последните*“, след което съветва адресата Христо Георгиев да продаде въська и „*с първо*“ да пише „*на Сищов ако има наш урис, да испратите и за тука до 120 чов. урис*“. Разменената кореспонденция показва нагледно как е функционирало съдружието и каква е ролята на постоянното циркулиране на информация за успешния „алъш-вериш“.

По-късно, през август 1841 г., чрез верните „приятели“ в Свищов „Боро Ненович и Др.“ са изпратени до Карлово монети, от които Хр. Пулиев е трябвало да мине на „хесапа“ на Иван Т. Пулиев в турски гроша 4235. Не след дълго Иван Пулиев тръгнал за българските земи през Свищов, поради което Евлоги заявява на Хр. Т. Пулиев в Карлово: „*Г. Иван трагна на 22... за тамо, от когото ще са научите потребните*“. Иван не е бил напълно установен в Галац през този период и често е пътувал – практика, характерна и за други търговци през епохата. Мобилността му проличава от следната информация, съдържаща се в писмо от края на 1841 г.: „*Г. Иванна Т. Пулиоглу недейте провожда сега и да доди зимно време нема кому да продава. От стоката каквото остани ще я остава на Г. Варсама (?) и Г. Никола П. Пулиоглу*“ (курсивът е мой – И.Н.).

В края на септември 1841 г. Иван вероятно отново е бил в Карлово, както и през май 1842 г. Автентичните документални свидетелства подсказват, че този представител на Пулиевата фамилия дейно е помагал на братята си, пребивавайки в Карлово. Така например осведомява своя роднина Христо Георгиев, вече установил се в Букурещ, че „*Г. Никола е на Филибе за ориз, ни пише зел ли е, но каквото слушам ще да вземе. Г. Христо утиди на 27 прошлаго на Сливян за аби...*“. Видно е, че по-възрастните и опитни в търговските дела братя Христо и Никола Т. Пулиев са натоварени със задачата бързо да закупват гадените стоки, а от своя страна, Иван е приемал въпросните артикули в Карлово и ги е препращал към Влашко и Молдова. Освен това трябва да се има предвид, че от този момент насетне Пулиев разширили периметъра на своята дейност, „вербувайки“ свои доверени партньори не само в Сливен, но и в много други селища из Българско.

Дейността на Иван Пулиев е намерила отражение в по-ранните тефтери, запазени във ф. 34к в НА-БАН и ф. 7 в БИА-НБКМ. Записите се отнасят за времето 1840 – 1841 г., когато Иван е пребивавал в Галац, и в тях се споменават гъонове,

каплами, мешини и пари, които са му давани или такива, които е събирал от различни контрагенти.

Ангажиментите на представителя на Пулиевата фамилия проличават в счетоводната документация за следващите години (1843 – 1845). Споменават се суми, които са му давани и които той е изплащал на различни лица в Пловдив и Пазарджик във връзка със закупуването на стока и пр. информация. Ще посоча някои примери. През април 1843 г. е приел да носи в Пловдив 11 311 гр. Малко по-късно, през юли 1843 г., е занесъл пак там сумата от 11 865 гр. През есента на същата 1843 г. Христо Т. Пулиев е броил отново в Пловдив чрез Иван Т. Пулиев „за опцото“ 10 675 гр. В запис под дата 28 април 1844 г. се посочва, че е „костисал“ отново в Пловдив 142 гр. Любопитни са записите, в които става дума за купен ориз от контрагенти в Пловдив и Пазарджик. Някъде педантично се споменават похарчените пари за „ходенето по вѣн“, ядене, връзване на чувалите и пр., което е пример за строга отчетност и модерна търговска дейност, при която всеки грош е осчетоводяван. Например в няколко записа, отнасящи се до есента на 1844 г., се посочва: „Копихъ чрезъ Г. Иоанна Т. ориз от разни продавачи у Пазарджик“. Общото количество е 860 кг на обща стойност 14 723 гр. и 30 пари. Упоменато е също: „Да са увери Г. Иоаннъ Т.П. за колкото броилъ у Филибе и Пазарджикъ за опцото“ 40 862 гр. и 30 пари. Сумата, дадена за чували, дамги, аконто, „него си“, т.е. за Иван Т. Пулиев, е 1010 гр. и 20 пари.

Любопитна е следната информация: „Да се удолжи Г. Иоаннъ Т. П. за колкото собралъ у Филибе от Мииз Хасана чрез Х. Молоому, Х. Смаила, Мостафа Калфа“. Посочва се също лихвата и азиото (ажио – разликата, която се плаща при размяна на пари), като числото е 5421 гр. и 21 пари. Цитираните, а и много други податки, опровергават едно становище, изказано в българската историография, според което турците не се занимавали със занаяти и търговия. Очевидно е, че подобно на баща си Теодор, Христо, Никола и Иван Пулиеви били постоянно в досег с мюсюлмани, вършейки своите ежедневни търговски дела.

Пълния текст четете в сп. „История“, кн. 3

Образованието по математика в Русия през XVIII век

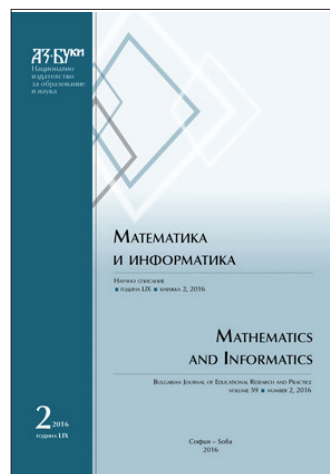
*Откъс от „Развитие математического
образования в России XVIII века“*

Татяна Сергеевна Буторина

Директор НОЦ Ломоносовский институт САФУ имени
М. В. Ломоносова

XIX век называют веком информатизации. Именно в этот период обострились проблемы личности преподавателя, понимание его роли в образовании и воспитании юношества. Осмысливая их, обратимся к предшествующим поколениям, к педагогам, оставивших особый вклад в област педагогике и методике преподавания. В этом смысле нам интересен опыт XVIII века, века просвещения, века формирования новых экономических отношений, появления учебных заведений разного уровня и направленности. Уже в самом начале его развивалась научная мысль в странах Европы, распространялось книгопечатание, выпускались журналы и научные книги, происходило взаимопроникновение культур, обмен между учеными научными теориями, учебными изданиями. Так, значительным событием в славянской педагогике явился перевод учебных книг Я. А. Коменского. В России это было сделано по указу императора Петра Великого. Иллюстрированная гетская энциклопедия великого чешского педагога «Мир чувственных вещей в картинках» знакомила детей с природным и духовным богатством, помогала изучать иностранные языки. В России в течение XVIII века работы Я. А. Коменского издавались несколько раз. В современных крупнейших библиотеках страны находятся свыше 60-ти книг педагога, напечатанных в XVII – XVIII в.в. (Буторина, 2013, с.182). Взаимодействие российского и европейского образования в XVIII веке выражалось в разных формах: обучение молодых

Заглавието е на редакцията



www.mathinfo.azbuki.bg

Главен редактор

Проф. д.п.н. Сава Гроздев

E-mail: sava.grozdev@gmail.com

Редактор

Йордан Ходжев

0889 81 15 65

Тел.: 02/425 04 70

02/425 04 71

E-mail: mathinfo@azbuki.bg

Съдържание на сп. „Математика и информатика“, кн. 2/2016:

ВЪПРОСИ НА ПРЕПОДАВАНЕТО

Развитие математического образования в России XVIII века / *Татяна Буторина*

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИ СТАТИИ

Програми експерименти със задачи от тип Негон / *Павел Азълов*

Ойлер-Вен диаграми или MZ-карти в началната училищна математика / *Здравко Лалчев, Маргарита Върбанова, Ирина Вутова, Иван Душков*

ОБРАЗОВАТЕЛЬНИ ТЕХНОЛОГИИ

Още една идея за решаване на тригонометрични уравнения / *Диана Стефанова, Пламен Пенев*

ПРОУЧВАНИЯ, РЕЗУЛТАТИ

Обвързване на обучението по алгебра и геометрия / *Румяна Маврова, Пенка Рангелова*

Comparative Analysis Regarding the Use of Complex Numbers in Secondary School / *Katerina Anevska, Sava Grozdev, Risto Malčeski*

Методическа и технологична реализация на дидактическо проектиране в обучението по математика / *Наталия Павлова*

КОНКУРСНИ ЗАДАЧИ

Конкурсни задачи на броя

Решения на конкурсните задачи от брой 6, 2015

специалистов за границей, приглашение ученых и учителей для научно-педагогической деятельности, перевод учебных пособий и произведений зарубежных авторов. Среди важных событий своего правления Петр I считал то, что он «дал позволение всем своим подчиненным ездить во иностранные европейские государства для обучения, которое прежде было запрещено под казнью, и не только позволил на сие, но еще к тому их принуждал» (Буторина, 2013, с.176). Это ценил М. В. Ломоносов. Он писал, что Петр I «усмотрел тогда ясно, что ни полков, ни городов надежно укрепить, ни кораблей построить и безопасно пустить в море, не употребляя математики; ни оружия, ни огнедышащих машин, ни лекарств, поврежденным воинам без физики приготовить; ни законов, ни сугуб провести, ни честности нравов без учения философии и красноречия ввести, и словом ни во время войны государству надлежащего защищения, ни во время мира украшения без воспоможения наук приобрести невозможно». Учтивая потребность страны в технических кадрах, Петр I издал указ об открытии математико-навигационной (1701 г.), первой медицинской (1706 г.), инженерной (1711 г.), артиллерийской (1712 г.), цифирных (1714 г.) школ.

В этих школах осваивались как общеобразовательные, так и технические предметы. Естественно, что в содержании образования данных учебных заведений ведущую роль играла математика. Перемены, совершившиеся в развитии отечественного образования в XVIII веке за одно столетие были очень значительны. Также значительна была и та работа, которую проделали русские педагоги-математики того времени: А. Ф. Магницкий, С. К. Котельников, С. Я. Румовский, Н. Г. Курганов, Я. П. Козельский, М. Е. Головин, Т. Я. Осиповский и С. Е. Гурьев.

В математической подготовке отечественных специалистов в середине XVIII века особая роль принадлежала Эйлеру и Ломоносову. Истинным основателем математической школы следует считать Леонарда Эйлера, который во второй половине XVIII столетия составлял славу и гордость науки. Именно Эйлер сделал большую часть открытий, обогативших математическую науку XVIII века. Его наследие составляло около 800 работ. Они включают гениальные труды по математике, механике, гидромеханике. Эйлер все свои достижения связывал с пребыванием в Петербургской Академии наук, с тем, что ему были созданы «благоприятные обстоятельства» для работы. Эйлер написал введение в «Арифметику», составлял учебник, активно участвовал в улучшении школьного дела в России, подготовил выдающихся ученых (М. Е. Головин, П. Б. Иноходцев, С. К. Котельников, А. И. Лексель, С. Я. Румовский, Н. И. Фусс и др.), которые не только развивали теорию математики, но и являлись прекрасными преподавателями в различных учебных заведениях Петербурга. Они называли себя учениками великого Эйлера и гордились этим.

Имя Эйлера непосредственно пересекается с именем М. В. Ломоносова. Даже хронологию Ломоносовского периода в истории отечественной науки связывают с Эйлером – с 1741 (приезд Ломоносова из Германии в Санкт-Петербург совпал с отъездом Эйлера из России, за три дня до его возвращения) по 1765 г. – год ухода из жизни М. В. Ломоносова и возвращения Эйлера в Санкт-Петербург в 1766 г. Ломоносов опережал свое время на 100 – 150 лет, но при жизни только один Эйлер понял и оценил его идеи, его гениальность. Предполагают, что он мог знать Ломоносова как студента академического университета в 1736 году. Они переписывались несколько лет, начиная с 1748 года. Эйлер послал в Академию наук позитивные отзывы о первых работах Ломоносова по физике и химии: «Все сии сочинения не токмо хороши, но и превосходны, ибо он изъясняет физические и химические материи самые нужные и трудные, кои совсем неизвестны и невозможны были к истолкованию самым остроумным ученым людям, с таким основательством, что я совсем уверен в точности его доказательств. При сем случае я должен отдать справедливость Ломоносову, что он одарован самым сметливым остроумием для объяснения явлений физических и химических. Желать надобно, чтобы и все прочие Академии были в состоянии показать такие изобретения, которые показал г. Ломоносов» (Ломоносов, 1951, с. 253 – 254).

Эйлер всегда отдавал дань уважения гению Ломоносова. Так, например, предлагая ему в 1749 году участвовать в конкурсе на тему «О селитре», предложенной Берлинской Академией наук, Эйлер писал в Российскую Академию: «Я не сомневаюсь, чтобы об этом кто-нибудь, смог представить лучше, чем господин Ломоносов, написать об этом лучше, которого я прошу убедить взяться за эту работу. Было бы, конечно, весьма почетно, если бы член императорской Академии, да к тому же русский, удостоился нашей премии» (Ломоносов, 1989, с. 3).

Во всех своих письмах Эйлер позитивно отзывался о дарованиях Ломоносова и хвалил его работы. Семилетняя война, разразившаяся в 1756 году, прекратила переписку Эйлера и Ломоносова, оказавшихся в воюющих друг с другом странах.

Последнее письмо, полученное Ломоносовым от Эйлера, относилось к 1761 году и было написано по следующему поводу.

18 октября 1760 года русские войска заняли Берлин. Дом Эйлера сгорел, и он должен был уплатить контрибуцию, потеряв в общем 1200 руб. убытка. Возвращения этих денег и добивался Эйлер как почетный член Петербургской Академии наук. Он просил Ломоносова помочь ему. Ломоносов предпринял необходимые шаги, и при Екатерине II Эйлер получил эти деньги (Прудников В. Е.).

Эйлер внес особый вклад в создание отечественной учебной литературы по математике. Он написал руководства по элементарной и высшей математике, которые явились источником для других учебников по арифметике, алгебре, тригонометрии, математическому анализу.

Одним из лучших учебников XVIII века была первая русская печатная арифметика Леонтия Магницкого, опубликованная в 1703 г. Труд Магницкого – это солидный том в 360 страниц, содержащий полный курс арифметики. Помимо арифметики в него были включены основания алгебры и геометрии, необходимые сведения для навигатора (приложение математики к навигации). Автор тесно связал теорию и практику. Хотя он учил, главным образом, как производить действия, а не объяснять причины того или иного математического закона, поражает обилие приводимых Магницким «прикладов» (примеров). Учебник Магницкого был крупным вкладом в учебную и научную литературу того времени, его появление было выдающимся событием. М. В. Ломоносов назвал его «вратами учености».

В России учебная литература, особенно в первой половине века, чаще всего переводилась с иностранных языков, затем перерабатывалась, дополнялась, изменялась и с учетом опыта преподавания готовилась новая. Например, М.В.Ломоносов, отстаивая значимость выбора самими учащимися предмета для углубленного изучения, рекомендовал издавать вариативные учебные руководства и научно-популярные брошюры. В 1760 г. вышли «сокращенные математики» С. Я. Румовского, в 1761 г. – «О пользе упражнения в чистых математических рассуждениях» С. Г. Котельникова и «Краткое понятие о

физике; в 1762 г. – «Краткое руководство к теоретической геометрии» Г. Крафта; в 1763 г. – «О начале и приращении оптики» С. Я. Румовского. В эти же годы были изданы книги самого Ломоносова, содержащие понятие о предмете и сущности некоторых наук.

В конце века особая роль в переводе и составлении учебников принадлежала Ф. И. Янковичу де Мириево. Он организовал авторский коллектив, силами которого были подготовлены 20 учебных пособий, разработаны таблицы и лангкарты для школы, методические пособия для учителей. Его изданиями пользовались почти до 60-х гг. XIX в. Под наблюдением Ф. И. Янковича де Мириево были изданы исторические и географические карты, глобусы, атласы и различные таблицы. К большому количеству книг он писал специальные предисловия. Совместно с другими авторами Ф. И. Янкович де Мириево составил первое русское дидактико-методическое руководство для учителей.

Важную роль в подготовке учебных пособий сыграл ведущий научно-учебный центр России – Московский университет. Еще в 1768 г. профессор Шаден подготовил и издал «Видимый мир» Коменского на латинском, русском, немецком, итальянском и французском языках. Интересные учебники составил профессор университета А. Барсов. Необходимо отметить, что Московский университет издал малоизвестное ныне дидактико-методическое руководство «Способ учения подготовляющегося к Университету». Оно было издано в 1771 г. на четырех языках: русским, латинском, немецком и французском.

Наиболее выдающимся учеником Эйлера, первым русским ученым, имевшим самостоятельные работы по математике и механике, был Семен Кириллович Котельников. Благодаря своим отличным способностям и усердию, он получил звание ординарного академика и занимал одно из первых мест среди русских ученых XVIII века.

Деятельность Котельникова была многообразна. Он составил и издал ряд руководств по математике, механике и геодезии, принимал участие в разработке проекта об учреждении новых школ и подготовке научных и преподавательских кадров. Обладая многими иностранными языками, в том числе латинским и испанским, Котельников принес немалую пользу в создании библиотеки Петербургской Академии наук.

Котельников родился в 1723 году в Петербурге. Чтению его научил отец, солдат лейб-гвардии Преображенского полка. Котельников в 11 лет поступил в известную в то время школу, созданную Феофаном Прокоповичем, знаменитым сподвижником Петра I.

Феофан Прокопович учредил свою школу преимущественно для бесприютных сирот и детей бедняков и принимал самое живое участие как в образовании, так и в последующей жизни своих питомцев. В этой школе Котельников изучал грамматику, риторiku, историю, географию, арифметику, геометрию, языки (русский, латинский и греческий), рисование и другие предметы.

В 1738 году школа при «доме» Феофана Прокоповича перестала существовать. Часть ее питомцев, в том числе и Котельникова, определили в Александро-Невскую семинарию, где для этих питомцев были отведены особые покои, чтобы «они как в житье, так и в пище от прочих семинаристов были отменны».

В семинарии Котельников пробыл около трех лет. В 1741 году высшее духовное начальство, находя, что многие из семинаристов «летами уросли» и не могут с пользою продолжать образование, решило ознакомиться с каждым семинаристом и распределить их по способностям.

В результате Котельников перешел сначала в академическую гимназию, а через год – в академический университет, где слушал лекции М. В. Ломоносова по физике, профессора Рихмана по математике и профессора Крузуса по латинскому языку. Успехи Котельникова по математике были настолько значительны, что профессор Рихман ставил его на первое место среди других студентов.

Котельников пробыл в академическом университете весьма долго, около 9 лет, и поэтому назывался в официальных академических актах за 1748-1750 годы «старым студентом». Выполненные им в бытность студентом научные работы заслужили одобрение его академических наставников. Особенно значительной по результатам была работа Котельникова «О квадратуре и спрямлении конхоиды при помощи касательной».

Пълния текст четете в сп. „Математика и информатика“, кн. 2

Рекламна тарифа

на Национално издателство за образование и наука „Аз Буки“

София 1113, бул. „Цариградско шосе“ № 125, бл. 5, тел.: 02/425-04-70, 02/425-04-71; azbuki@mon.bg; www.azbuki.bg

Вестник „Аз Буки“

1. Стандартни карета на вътрешна страница:

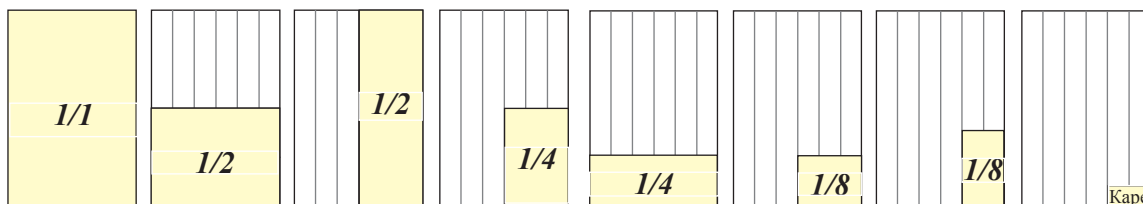
Размер	Черно-бяло	+1 цвят	Пълноцветно
1/1 страница - 256 мм/388 мм	780,00 лв.	900,00 лв.	985,00 лв.
1/2 страница - 256 мм/194 мм - 125 мм/388 мм	410,00 лв. 410,00 лв.	460,00 лв. 460,00 лв.	510,00 лв. 510,00 лв.
1/4 страница - 256 мм/97 мм - 125 мм/194 мм	230,00 лв. 230,00 лв.	258,00 лв. 258,00 лв.	270,00 лв. 270,00 лв.
1/8 страница - 125 мм/97 мм - 83 мм/147 мм	115,00 лв. 115,00 лв.	129,00 лв. 129,00 лв.	135,00 лв. 135,00 лв.
каре (83 мм x 50 мм)	30,00 лв.	43,00 лв.	45,00 лв.

Цена за първа страница:

4 лв. на кв. см;

Цена за последна страница:

2 лв. на кв. см.



2. Вложки - 1000 бр. - 80 лв.

Научни списания на издателство „Аз Буки“

1. Цена за вътрешна страница (в лева)

Размер	Черно-бяло	+1 цвят	Пълноцветно
1/1 страница	90 лв.	130 лв.	180 лв.
1/2 страница	50 лв.	70 лв.	90 лв.
1/4 страница	30 лв.	45 лв.	70 лв.

2. Цена за реклама на втора корица: цена за вътрешна страница + 60% оскъпяване

3. Цена за реклама на трета корица: цена за вътрешна страница + 40% оскъпяване

4. Цена за реклама на четвърта корица: цена за вътрешна страница + 100% оскъпяване

5. Размер на една печатна страница в списанията на НИОН „Аз Буки“:

а. Обрязан формат: 167 мм x 233 мм

б. Необрязан формат: 171 мм x 240 мм

Забележка:

Всички посочени цени са без ДДС.

Отстъпки при брой и обем публикации или комбинирана реклама в няколко издания на издателство „Аз Буки“ – по договаряне.

Тарифата е в сила от 1 юли 2012 г.