

ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2020, № 2 (69)

Алматы, 2020

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2020 г., № 2 (69)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Бияшев Р.Г. – доктор технических наук, профессор; **Калтаев А. Ж.** – доктор физико-математических наук, профессор; **Мукашев Б.Н.** – доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН РК; **Мун Г.А.** – доктор химических наук, профессор, *заместитель главного редактора*; **Огай В.Б.** – кандидат биологических наук; **Сон Э.Е.** – доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН (Москва, РФ); **Цой О.Г.** – доктор медицинских наук, профессор; **Kim Chul** – PhD, профессор (Торонто, Канада); **Khatskevich V.Kh.** – доктор технических наук, профессор (Нью-Йорк, США); **Kim Byung-Soo** – PhD, профессор (Сеул, Республика Корея); **Park Kinam** – PhD, профессор (Уэст Лафайетт, США); **Ю В.К.** – доктор химических наук, профессор, *ответственный секретарь*; **Югай О.К.** – кандидат химических наук, ассоциированный профессор, *заместитель 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; **Kaltayev A.** – Doctor of Physico-mathematical 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*; **Ogay V.B.** – Candidate of Biological Sciences; **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; **Kim Chul** – PhD, professor (Toronto, Canada); **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, associate professor, *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. Курмангазы, 40 (Дом Дружбы), офис 34
телефон 8(727)-272-79-02, 8(727)-291-60-69

e-mail: izv.ntokahak@mail.ru

Сайт: www.ntokahak.kz

ISSN-1682-0533

МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАТИКА

МРНТИ 81.93.29

УДК 002:004.056

ЭКОНОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОСВЯЗИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СИСТЕМЫ ИНФОРМАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЯ

Когай Г.Д.¹, Те А.Л.³, Дрозд В.Г.², Спанова Б.Ж.², Тен Т.Л.²

¹Карагандинский государственный технический университет,

²Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза,

³Алматинская академия экономики и статистики, Алматы

Республика Казахстан

e-mail: g.kogay@mail.ru, sabba_86@mail.ru, vgdrozd@mail.ru, sbg789@mail.ru, tentl@mail.ru

Затрагиваются проблемы обеспечения информационной безопасности субъектов информационных отношений. Предлагается инструментальный математический аппарат позволяющий формировать аналитическую модель взаимосвязанных показателей. Актуализируется проблема защиты вычислительных систем в связи с развитием и распространением вычислительных сетей. Проводится рассмотрение использования системного подхода на этапе анализа рисков информационной безопасности предприятия. Описывается состав и определяются приоритеты выбранных средств защиты. Выполнено описание процедурных вопросов построения модели. Определена взаимосвязь параметров информационной системы и показателей обеспечивающих комплексную защиту информации на предприятии.

Ключевые слова: защита информации, информационные технологии, информационная безопасность, защита данных, IT системы, анализ рисков, критерии безопасности, угроза безопасности, информационная база.

Ақпараттық қатынастар субъектілерінің ақпараттық қауіпсіздігін қамтамасыз ету мәселелері талқыланады. Өзара байланысты көрсеткіштердің аналитикалық моделін құруға мүмкіндік беретін аспаптық математикалық құрылғы ұсынылады. Компьютерлік желілерді дамыту мен таратуға байланысты компьютерлік жүйелерді қорғау мәселесі өзекті болып отыр. Кәсіпорынның ақпараттық қауіпсіздігінің қауіп-қатерін талдау сатысында жүйелік тәсілді қолдануға шолу жасалды. Композиция сипатталған және таңдалған қорғаныс құралдарының басымдықтары анықталған. Модель құрудың процедуралық мәселелерінің сипаттамасы. Ақпараттық жүйе параметрлері мен кәсіпорында ақпаратты жан-жақты қорғауды қамтамасыз ететін көрсеткіштердің өзара байланысы анықталған.

Тірек сөздер: ақпараттық қорғау, ақпараттық технологиялар, ақпараттық қауіпсіздік, деректерді қорғау, IT жүйелері, тәуекелдерді талдау, қауіпсіздік көлімдері, қауіпсіздік қатері, ақпараттық база.

The problems of ensuring information security of the subjects of information relations are discussed. An instrumental mathematical apparatus is proposed that allows the formation of an analytical model of interrelated indicators. The problem of protection of computer systems in connection with the development and spread of computer networks is becoming more relevant. A review of the use of a systematic approach at the stage of risk analysis of information security of the enterprise is carried out. The composition is

described and the priorities of the selected protective equipment are determined. A description of the procedural issues of building the model. The interconnections of the parameters of the information system and indicators providing comprehensive information protection at the enterprise are determined.

Keywords: *information protection, information technology, information security, data protection, IT systems, risk analysis, security criteria, security risk, information base.*

Введение. Защита информации действующих субъектов рыночной экономики, которыми выступают предприятия страны, в настоящее время представляет собой одно из трендовых направлений по обеспечению безопасности не только отдельного субъекта экономики, а также государства и общества в целом. С дальнейшим развитием информационно-коммуникационных технологий существующие проблемы различных аспектов безопасности приобретают все более актуальное значение. Возникающие в этой связи нарушения информационной безопасности на предприятиях могут выражаться большими финансовыми потерями.

Зарубежный опыт в области защиты интеллектуальной собственности, а также и отечественный опыт в защите государственных секретов, показывают, что только комплексная защита может быть весьма эффективной. И именно это обстоятельство, наряду с правовыми и инженерно-техническими методами, определяет особое внимание к вопросам, рассматривающим изучение методов организации защиты информации, первостепенной составляющей в триаде комплексного обеспечения информационной безопасности [1].

Цель работы. Организационную защиту информации можно характеризовать как процедурную регламентацию взаимоотношений исполнителей и производственной деятельности на нормативно-правовой основе таким образом, что вероятность несанкционированного доступа к информации обладающей уровнем конфиденциальности существенно затрудняется или становится невозможной за счёт организации и проведения соответствующих организационных мероприятий.

Таким образом, правовое направление затрагивает формирование совокупности нормативно-правовых документов, законодательных актов, положений, инструкций, руководств, требования которых выступают обязательными в отведенных рамках сферы их деятельности в системе защиты информации.

Основные результаты. По мнению многих ведущих специалистов организационные мероприятия имеют существенное значение при создании надежного механизма защиты информации, так как имеющиеся возможности для несанкционированного использования конфиденциальных данных в значительной мере определяются злоумышленными действиями, нерадивостью, небрежностью и халатностью персонала, обеспечивающего защиту или пользователей, а не техническими аспектами.

Поэтому изучение воздействия подобных аспектов следует проводить через аналитический инструментарий, заложенный в программно-математических методах, техническими средствами и физическими мерами. К подобным организационно-структурным мероприятиям можно отнести [2, 3]:

- комплекс мероприятий, проводимых на этапах проектирования, строительства и оборудования служебных и производственных зданий и помещений. Данные мероприятия дают возможность исключить потенциальные попытки для тайного

проникновения как в помещения организации, так и вообще на территорию предприятия;

- организация самостоятельных производственных зон по принципу конфиденциальности работ с самостоятельными системами доступа и т.п.;
- организация качественных удобств проходного контроля и проезда транспорта, перемещения людей и иных средств передвижения;
- комплекс мероприятий, проводимых в период набора персонала, включающий в себя процедурные этапы по ознакомлению с сотрудниками, обучение правилам работы с соответствующей конфиденциальной информацией, информирование о мерах ответственности за нарушение установленных правил защиты информации и ряд других;
- обеспечение надёжного контроля и пропускного режима посетителей;
- организация сохранности различного рода документов и физической безопасности самих носителей конфиденциальной информации, придерживаясь порядка выработанных процедур учёта, выдачи, исполнения и возвращения носителей конфиденциальной информации;
- эффективная организация охраны территории и помещений предприятия;
- создание условий для постоянного обучения и переобучения сотрудников;
- организация процедур защиты конфиденциальной информации: проведение систематического контроля за работой персонала с информацией, назначение ответственного лица за защиту информации в конкретных производственных коллективах, контроль за порядком учёта, хранения и уничтожения конфиденциальных документов и т.д.

На текущий период зависимость казахстанской экономики от поставок программного обеспечения, оборудования и сервисов из-за рубежа повышает риски роста издержек на формирование и обслуживание казахстанской ИТ-инфраструктуры, которая призвана поддерживать информационную безопасность предприятий Казахстана.

Как отражают статистические данные, общий объем затрат на информационные технологии в Казахстане имеет постоянную тенденцию роста. Так в 2017 г. он составил около 400 млн. тенге, в сравнении с 2015 г. общий объем финансирования сферы ИТ увеличился на 37 %, в сравнении с 2012 г. – на 43 %.

В проводимом исследовании, на базе данных официальной статистики, выполним прогнозирование этих данных на перспективный период, которое наглядно продемонстрирует динамику развития показателя «Настройка программного обеспечения, включая изменение в операционную систему или программы по обеспечению безопасности, реализуемые субъектами экономики РК», приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Компьютерные действия членов экономических субъектов РК, % *

Действия	2016	2017	2018
Настройка ПО, включая изменение в операционную систему или программы по обеспечению безопасности	7,9	10,9	12,2

* – составлено авторами на основе статистических данных (Статистический сборник «Развитие связи и информационно-коммуникационных технологий в РК»)

Выполним количественный анализ прогнозирования используя формализованный метод, который основывается на статистическом информационном материале методом экстраполяции по аналитическому выравниванию тренда. При выборе вида функции тренда можно воспользоваться методом конечных разностей (обязательным условием применения данного подхода является равенство интервалов между уровнями ряда).

Выбор формы кривой может осуществляться и на основе принятого критерия качества уравнения регрессии, в качестве которого может служить сумма квадратов отклонений фактических значений уровня ряда от значений уровней, рассчитанных по уравнению тренда.

Подобный расчет прогнозных значений, базируется на экстраполяции рядов динамики, который можно представить в виде функции:

$$Y_{t+l}^* = f(y_i, l, a_j) \quad (1)$$

где Y_{t+l}^* - расчетное прогнозируемое значение ряда динамики;

y_i – текущий уровень ряда, который принят за основу экстраполяции;

l – значение упреждающего периода;

a_j – параметр из уравнения тренда.

Линейную трендовую зависимость можно получить, произведя сглаживание временного ряда используя метод наименьших квадратов:

$$\hat{Y}_t = f(t) \quad (2)$$

Экстраполяция дает возможность расчетным путем получить точечное значение прогноза, т. е. количественную оценку прогнозируемого показателя в точке по уравнению, которое описывает тенденцию прогнозируемого показателя. Экстраполяция реализована путем подстановки в уравнение тренда значения независимой переменной t , соответствующей величине прогноза (периода упреждения).

Величина тесноты связи расчетного показателя с фактором определялась посредством коэффициента корреляции. Корреляционная зависимость между последовательными уровнями временного ряда называется автокорреляцией уровней ряда.

Количественно ее можно измерить с помощью линейного коэффициента корреляции между уровнями исходного временного ряда и уровнями этого ряда, сдвинутыми на несколько шагов во времени.

Одна из рабочих формул для расчёта коэффициента автокорреляции имеет вид:

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_j - \bar{x})^2 \sum (y_j - \bar{y})^2}} \quad (3)$$

где в качестве переменной x рассматривается ряд y_2, y_3, \dots, y_n ; в качестве переменной y – ряд $y_1, y_2, \dots, y_n - 1$.

Проиллюстрируем использование этого метода на примере прогнозирования исследуемого показателя, приведенного в таблице 1 за период 2016–2018 гг. Промежуточные расчетные параметры сглаживания временного ряда отражены в таблице 2.

Таблица 2 – Расчетные параметры сглаживания временного ряда методом наименьших квадратов

y_i	Δ^1_t	Δ^2_t	Темп роста
7,9	–	–	–
10,9	3	–	1,38
12,2	1,3	-1,7	1,119
10,9	3	-	1,38

Линейное уравнение тренда имеет вид $y = bt + a$

Найдем параметры уравнения методом наименьших квадратов. Тогда система уравнений МНК:

$$\begin{cases} an + b \sum t = \sum y \\ a \sum t + \sum t^2 = \sum y * t \end{cases}$$

Промежуточные расчетные параметры уравнения временного ряда отражены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчетные параметры уравнения временного ряда методом наименьших квадратов

t	y	t ²	y ²	t y
1	7,9	1	62,41	7,9
2	10,9	4	118,81	21,8
3	12,2	9	148,84	36,6
6	31	14	330,06	66,3
Ср.знач.	10,333	4,667	110,02	22,1

Для анализируемых данных система уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} 3a + 6b = 31 \\ 6a + 14b = 66,3 \end{cases}$$

Из первого уравнения выражаем a и подставим во второе уравнение. Получаем $a = 6,033, b = 2,15$

Уравнение тренда:

$$Y_t = 6,033 + 2,15t$$

Эмпирические коэффициенты тренда a и b являются лишь оценками теоретических коэффициентов β_i , а само уравнение отражает лишь общую тенденцию в поведении рассматриваемых переменных.

Коэффициент тренда $b = 2,15$ показывает среднее изменение результативного показателя (в единицах измерения y) с изменением периода времени t на единицу его измерения, т.е. с увеличением t на единицу, y изменится в среднем на 2,15.

Произведем расчет ошибки аппроксимации. Для этого оценим качество уравнения тренда с помощью средней относительной ошибки аппроксимации.

$$\bar{A} = \frac{\sum |y_t - y_i| : y_i}{n} 100\%.$$

Ошибка аппроксимации в пределах 5–7 % свидетельствует о хорошем подборе уравнения тренда к исходным данным.

$$\bar{A} = \frac{0,1111}{3} 100\% = 3,7\%.$$

Поскольку ошибка меньше 7 %, то данное уравнение можно использовать в качестве тренда.

Для определения размеров погрешности или точности прогноза показателя Y рассчитаем коэффициент несоответствия Тейла по формуле:

$$K_T = \frac{\sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2}}{\sqrt{\sum y_i^2}}$$

$$K_T = \frac{0,482}{330,06} = 0,00146.$$

Этот показатель изменяется от 0 до 1. Чем ближе его значение к нулю, тем лучше результаты прогнозирования.

Средние значения:

$$\bar{t} = \frac{\sum t_i}{n} = \frac{6}{3} = 2$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{31}{3} = 10,3333$$

$$\bar{ty} = \frac{\sum t_i y_i}{n} = \frac{66,3}{3} = 22,1.$$

Дисперсия:

$$D(t) = \frac{\sum t_i^2}{n} - \bar{t}^2 = \frac{14}{3} - 2^2 = 0,6667$$

$$D(y) = \frac{\sum y_i^2}{n} - \bar{y}^2 = \frac{330,06}{3} - 10,33^2 = 3,2422$$

Среднеквадратическое отклонение:

$$\sigma(t) = \sqrt{D(t)} = \sqrt{0,6667} = 0,8165$$

$$\sigma(t) = \sqrt{D(y)} = \sqrt{3,2422} = 1,8006.$$

Для оценки качества параметров уравнения построим расчетную таблицу 4.

Таблица 4 – Расчетные параметры оценки качества уравнения

t	y	y(t)	$(y_i - y_{cp})^2$	$(y_i - y(t))^2$	$(t - t_p)^2$	$(y_i - y(t)) : y_i$
1	7,9	8,183	5,921	0,0803	1	0,0359
2	10,9	10,333	0,321	0,321	0	0,0520
3	12,2	12,483	3,484	0,0803	1	0,02320
		31,000	9,727	0,482	2	0,1110

Проведем анализ точности определения оценок параметров уравнения тренда, для этих целей проводится расчет следующих параметров:

– Дисперсия ошибки уравнения:

$$S_y^2 = \frac{\sum(y_i - y_t)^2}{n - m - 1}$$

где $m = 1$ – количество влияющих факторов в модели тренда.

$$S_y^2 = \frac{0,482}{1} = 0,4817$$

– Стандартная ошибка уравнения:

$$S_y = \sqrt{S_y^2} = \sqrt{0,4817} = 0,694$$

$$S_b = S_y \cdot \frac{\sqrt{\sum t^2}}{n\sigma_t}$$

$$S_b = 0,694 \cdot \frac{\sqrt{14}}{3 \cdot 0,8165} = 1,06$$

$$S_a = \frac{S_y}{\sqrt{n}\sigma_t} = \frac{0,694}{0,8165\sqrt{3}} = 0,491$$

– По таблице Стьюдента находим $T_{\text{табл}}$:

$$T_{\text{табл}}(n-m-1; \alpha/2) = (1; 0,025) = 12,706$$

Рассчитаем границы интервала, в котором будет сосредоточено 95 % возможных значений Y при неограниченно большом числе наблюдений и $t = 1$

$$(a + bt_p \pm \varepsilon),$$

где

$$e = t_{\text{krit}} S_y \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(\bar{t} - t_p)^2}{\sum(t_i - \bar{t})^2}}$$

$$e = 12,706 \cdot 0,694 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{(-1)^2}{2}} = 8,05$$

$$y(1) = 2,15 \cdot 1 + 6,033 = 8,183$$

$$(8,183 - 8,05; 8,183 + 8,05)$$

$$(0,133; 16,233).$$

Проверка гипотезы относительно коэффициентов линейного уравнения тренда:

1) t -статистика. Критерий Стьюдента.

По таблице Стьюдента находим $T_{\text{табл}}$

$$T_{\text{табл}}(n-m-1; \alpha/2) = (1; 0,025) = 12,706$$

$$t_a = \frac{a}{s_a}$$

$$t_a = \frac{2,15}{0,491} = 4,3811 < 12,706.$$

Статистическая значимость коэффициента a не подтверждается.

$$t_b = \frac{b}{s_b}$$

$$t_b = \frac{6,0333}{1,06} = 5,6911 < 12,706$$

Статистическая значимость коэффициента b не подтверждается.

Определим доверительные интервалы коэффициентов тренда, которые с надежностью 95 % будут следующими:

$$(b - t_{\text{набл}} S_b; b + t_{\text{набл}} S_b)$$

$$(2,15 - 12,706 \cdot 0,491; 2,15 + 12,706 \cdot 0,491)$$

$$(-4,09; 8,39).$$

Так как точка 0 (ноль) лежит внутри доверительного интервала, то интервальная оценка коэффициента b статистически незначима.

$$(a - t_{\text{набл}} S_a; a + t_{\text{набл}} S_a)$$

$$(6,033 - 12,706 * 1,06; 6,033 + 12,706 * 1,06)$$

$$(-7,44; 19,5)$$

Так как точка 0 (ноль) лежит внутри доверительного интервала, то интервальная оценка коэффициента a статистически незначима.

2) F-статистика. Критерий Фишера.
Коэффициент детерминации.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - y_t)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{0,4817}{9,7267}$$

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \frac{n - m - 1}{m} = \frac{0,9505}{1 - 0,9505} \frac{3 - 1 - 1}{1} = 19,1938.$$

Находим из таблицы $F_{кр}(1; 1; 0,05) = 161$,

где m – количество факторов в уравнении тренда ($m=1$).

Поскольку $F < F_{кр}$, то коэффициент детерминации (и в целом уравнение тренда) статистически не значим.

Полученная модель, на базе которой осуществляется прогноз, с полученными характеристиками уравнения, позволяют утверждать, что при сохранении сформировавшихся закономерностей развития прогнозируемой величины они попадают в расчетное значение выявленной тенденции изменения показателя. Расчетные параметры трендовой модели приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Уравнение трендовой модели прогнозируемого показателя, характеризующего компьютерные действия членов экономических субъектов РК, в период 2015–2017 гг. (Таблица составлена на основе расчета)

Действия	Уравнение трендовой модели	Среднеквадр. ошибка оценки	Коэф-т детерм., R^2
Настройка программного обеспечения, включая изменение в операционную систему или программы по обеспечению безопасности	$Y_t = 6,033 + 2,15t$	0,4	0,950

В ходе проведенного исследования изучена временная зависимость Y от времени t . На этапе спецификации был выбран линейный тренд. Оценены его параметры методом наименьших квадратов. Статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации и критерия Фишера. Установлено, что в исследуемой ситуации 95,05% общей вариабельности Y объясняется изменением временного параметра. Установлено также, что параметры модели статистически не значимы. Возможна экономическая интерпретация параметров модели – с каждым периодом времени t значение Y в среднем увеличивается на 2,15 ед.изм. Полученные оценки уравнения регрессии позволяют использовать его для прогноза. Прогнозные значения, полученные по уравнению трендовой модели, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Прогнозные значения прогнозируемого показателя, на период 2019–2020гг., % (Таблица составлена на основе расчета)

Действия	2019 г.	2020 г.
Настройка программного обеспечения, включая изменение в операционную систему или программы по обеспечению безопасности	14,3	16,2

Можно отметить, что прогнозные значения полученные на основе однофакторного уравнения регрессии от временного тренда, совпадают в пределах допустимой погрешности.

Для обеспечения защиты коммерческих секретов предприятия формируют собственные службы безопасности, важной предпосылкой для создания которых является разработка их структуры, состава, положений о подразделениях и должностных инструкций для руководящего состава и сотрудников.

Заключение. Для формирования объективной оценки, характеризующей состояние защищенности информационной системы предприятия, проверка должна проводиться независимыми от объекта специалистами. Результаты проверки могут служить исходными данными для количественной оценки качества систем защиты информации, в том числе и ее экономической эффективности [4].

В процессе проверки проводится исследование информационной системы организации в соответствии с формальной моделью.

1. Уровень риска от реализации угроз информационной безопасности предприятия, в целом, может определяться при рассмотрении всех составляющих, т.е. описания системы защиты ресурсов и показателей вероятности реализации каждой угрозы.

2. Угрозы по обеспечению доступности:

- саботирование трудовых процессов;
- физическая порча серверов (оборудования);
- кража или потеря информации на резервных носителях;
- нарушение своевременности и адресности информационного обмена;
- нарушение и вывод из строя линий связи;
- нарушение процедур системы контроля и управления доступом;
- нарушение процессов передачи информации между подразделениями предприятия.

3. Угрозы по обеспечению целостности:

- выявление сбоя целостности данных в БД;
- ввод сотрудниками предприятия неверных данных или преднамеренное искажение информации;
- в случае отсутствия резервных копий предоставляется возможность восстановления критически важной информации;
- замена информации на носителях данных;
- искажение целостности программной среды, в том числе изменение настроек программного обеспечения;
- в результате пожара и других чрезвычайных ситуаций потеря информации.

Часть угроз имеет отношение к нарушению двух из трех или всех трех вышеуказанных качеств информации и информационных систем:

- возникновение техногенных аварий;
- обнаружение несанкционированного доступа путем использования чужих атрибутов разграничения доступа;
- попадание посторонних в защищенное помещение;
- нецелевое использование программно–аппаратных средств сотрудниками организации;
- злоупотребление полномочиями;
- несанкционированный доступ к информации сотрудниками организации;
- технические сбои в работе систем сигнализации и охраны;
- заражение компьютерными вирусами и внедрение в информационную систему вредоносных программ;
- несанкционированный доступ к ресурсам операционной системы;
- порча оборудования технических средств охраны.

Литература:

1. Аверченков В. И. Рытов М. Ю. Организационная защита информации: учебное пособие для вузов. – Москва: ФЛИНТА, 2011. – 184 с.
2. Семкин С. Н., Беляков Э. В., Гребенев С. В., Козачок В. И. Основы организованного обеспечения информационной безопасности объектов информатизации. – Москва: Гелиос АРВ, 2005. – 185 с.
3. Белов Е. Б., Лось В. П., Мещеряков Р. В., Шелупанов А. А. Основы информационной безопасности: учебное пособие для вузов. – Москва: Горячая линия –Телеком, 2006. – 544с.
4. Стрельцов А. А., Горбатов В. С., Полякова Т. А. [и др.]. Организационно-правовое обеспечение информационной безопасности: учебное пособие под ред. Стрельцова А. А. – Москва: Издательский центр «Академия», 2008. – 256 с.
5. Мельников, П. В., Клейменов С. А., Петраков А. М. Информационная безопасность и защита информации. 6-е изд. – Москва: Издательский центр «Академия», 2012. – 336 с.

Поступила 11 мая 2020 г.

МРНТИ 47.01.77

УДК 004.942

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ СОВМЕСТНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ NB-IoT И FDD-LTE

Елтай С.З., Айтмагамбетов А.З.

Международный университет информационных технологий

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: sayateltai@gmail.com, altayzf@mail.ru

В данной статье рассматриваются методы моделирования совместного планирования NB-IoT и FDD-LTE. Производится анализ производительности NB-IoT и предлагаются цели совместного планирования, общего планирования и планирования сети. Кроме того, приводится планирование сетевого графика и анализ моделирования. На основании изученных пропускных способностей и возможностей покрытия были даны рекомендации в использовании NB-IoT. Исходя из приведенных параметров моделирования, были выбраны оптимальные сценарии сетевых схем. По сетевым схемам были получены графические показатели при совместном планировании NB-IoT и FDD-LTE. На основании полученных результатов определено, что метод совместного планирования NB-IoT и FDD-LTE будет иметь важное руководящее значение для построения объединенных сетей NB-IoT и FDD-LTE.

Ключевые слова: *NB-IoT and FDD-LTE, совместное планирование, анализ производительности NB-IoT, общее планирование, параметр моделирования, Интернет вещей, LPWAN, GSM.*

Бұл мақалада NB-IoT және FDD-LTE технологияларының бірлескен жобаларының модельдеу әдістері қарастырылған. Жалпы жобалау жүйелері туралы, NB-IoT өнімділігі туралы талдау жасалынған және бірлескен жобалау мақсаттары ұсынылған. Сонымен қатар, модельдердің талдауы және желілік кестелердің жобалауы келтірілген. Алынған зерттеулердің негізінде, және NB-IoT қолдану барысында өткізу қабілеттілігі мен мүмкіншіліктердің орнын толтыру үшін ұсынымдар жасалынды. Келтірілген модельдеудің параметрлеріне сүйене отырып оңтайлы жүйелік сызбалардың үлгілері алынды. Жүйелік сызбалар арқылы NB-IoT және FDD-LTE бірлескен жобалауының графикалық көрсеткіштері алынды. Қорытындыларды алу негізінде NB-IoT және FDD-LTE бірлескен жобалау әдістері, NB-IoT және FDD-LTE біріккен жүйелірін құру кезінде өте маңызды екендігі анықталынды.

Тірек сөздер: *NB-IoT және FDD-LTE, біріккен жобалау, NB-IoT өнімділігін талдау, жалпы жобалау, модельдеу параметрлері, Интернет заттар, LPWAN, GSM.*

This article discusses how to simulate the joint planning of NB- IoT and FDD-LTE. Analyzing the performance of NB- IoT and propose the objectives of joint planning, overall planning and network planning. Also, network planning and simulation analysis are performed. Based on the studied bandwidths and coverage capabilities, recommendations were made regarding the use of NB-IoT. Based on the above simulation parameters, optimal scenarios of network circuits were selected. Using network diagrams, graphical indicators were obtained during joint planning of NB-IoT and FDD-LTE. The joint planning

method of NB- IoT and FDD-LTE will be important for building the combined NB- IoT and FDD-LTE networks.

Keywords: *NB-IoT and FDD-LTE, joint planning, productivity analysis of NB-IoT, planning method, simulation analysis, Internet of Things, LPWAN, GSM.*

Введение. Существует множество видов узкополосной технологии LPWAN (Low-Power Wide-Area Network), отличие которых заключается в дальности передачи и которые можно разделить на две категории. К первой категории относятся технология связи на короткие расстояния LPLA (Low-Power Local-Area), например Zigbee, Wi-Fi, Bluetooth, и интеллектуальные домашние сети. Ко второй категории относится технология связи с низким энергопотреблением, какой является беспроводная технология передачи небольших по объему данных на дальние расстояния LPWA (Low-Power Wide-Area), например Lora, Sigfox, NB-IoT, используемые в интеллектуальных счетчиках, мониторинге логистики и т.д. За счет низкого энергопотребления, низкой стоимости, широкого покрытия и большого числа подключений операторы связи предпочитают NB-IoT.

В настоящее время развитие беспроводных сетей вступило в эпоху четвертого поколения 4G, и подошло к внедрению сетей следующего поколения – 5G. Вместе с тем, в связи с расширением рыночного пространства, интенсивно развивается технология интернета вещей (IoT). На сегодняшний день многие научные институты прогнозируют [1], что технология интернета вещей, начиная с 2020 года, достигнет сотен миллиардов устройств.

В настоящий момент компания АО «Кселл» для технологии NB-IoT использует два частотных диапазона LTE B3 (1800 МГц) и B20 (800 МГц). Быстрый рост IoT технологии требует расширения полос частот, поэтому является целесообразным выделение дополнительных диапазонов частот. А перенастройка частот в GSM900М диапазоне, и создание сетей NB-IoT и FDD-LTE – это лучший способ быстрого построения сетей интернет вещей на базе существующей LTE сети. Технология NB-IoT поддерживает только развертывание полосы FDD-LTE. При развертывании NB-IoT его необходимо планировать с использованием FDD-LTE в качестве целевой сетевой архитектуры. Поэтому большое значение имеет совместное планирование NB-IoT и FDD-LTE. В связи с этим в настоящей работе основное внимание уделяется методу совместного планирования NB-IoT и FDD-LTE.

Анализ производительности NB-IoT и цели совместного планирования

Если в LTE абоненту выделяются блоки ресурсных групп, состоящие из одного или нескольких ресурсных блоков, то в NB-IoT минимальной единицей являются ресурсные элементы — ими нарезаются порции радиоресурса абоненту, в связи с чем появилась возможность передавать сигнал в UL на одной поднесущей в полосе 15кГц. При этом в настоящее время для NB-IoT уже стандартизовано разделение ресурсных блоков на 48 поднесущих по 3.75кГц в направлении UL. Длительность ресурсных элементов при этом увеличивается в четыре раза, соответственно и таймслота до 2 мс, поэтому информационная емкость их не меняется. [2].

Передача сигнала в узкой полосе на одной поднесущей в 15кГц, а тем более в 3.75кГц, позволяет значительно увеличить спектральную плотность сигнала, и, соответственно, отношение сигнал/шум, что важно для абонентских устройств, имеющих гораздо менее мощные передатчики, чем у базовой станции. К тому же в NB-IoT, так же, как и в LTE, мощность абонентских устройств ограничена в 23 дБм. [2].

В то же время, если радиоусловия позволяют, для уменьшения времени активного режима передачи, а, соответственно, экономии батареи, возможна передача на нескольких поднесущих одновременно. Передача на одной поднесущей имеет название режима передачи single-tone, а на нескольких — multi-tone (это 3, 6 или 12 поднесущих по 15 кГц). [3].

Сектор NB-IoT может поддерживать десятки тысяч соединений, а также низкую чувствительность к задержкам, низкую стоимость и уровень энергопотребления устройства, оптимизированную сетевую архитектуру. NB-IoT имеет в 50–100 раз большую емкость, чем 2G/3G/4G. На 200 кГц частоте, согласно тестовым данным моделирования, одна сота может поддерживать доступ до 50 тысяч терминалам NB-IoT. [3].

Совместное планирование должно основываться на плане FDD-LTE в качестве основы и не может просто наследовать существующую сеть. NB-IoT должен основываться на планировании и строительстве FDD-LTE для удовлетворения потребностей различных предприятий. Совместные цели планирования NB-IoT и FDD-LTE включают: бизнес-планирование, общее планирование, сетевое планирование.

Результаты и их обсуждение

Общая идея совместного планирования заключается в анализе различных показателей. На основе показателей планирования необходимо выполнить анализ частотного планирования, сетевого планирования и покрытия. Кроме того, необходимо в соответствии с общей программой планирования, проанализировать методы планирования. Идея совместного планирования показана на рисунке 1.

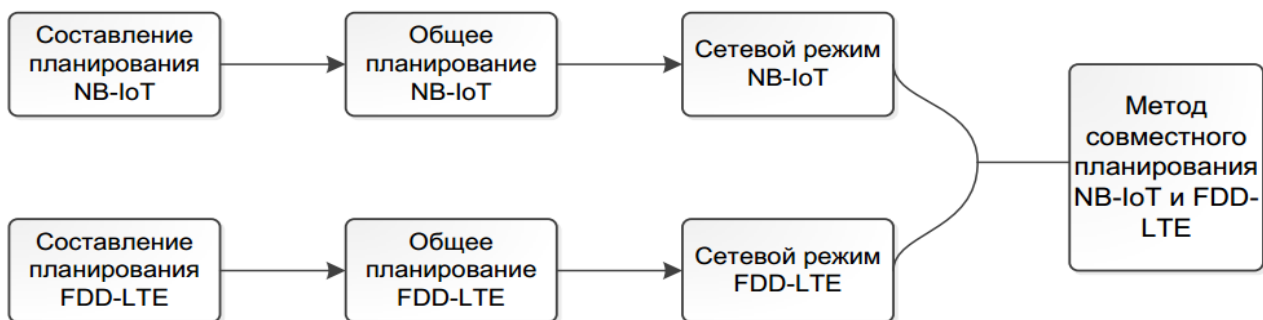


Рисунок 1 – Общая идея совместного планирования

Общее планирование

1. Частотное планирование.

Повторная обработка GSM900M должна отвечать потребностям построения сотового Интернета вещей и учитывать FDD-LTE, не влияя при этом на текущую пропускную способность сети GSM. Доступная пропускная способность NB-IoT и FDD-LTE рассчитывается следующим образом: согласно пиковым данным текущей сети и справочной таблице Интернета вещей [4], получают распределение несущей частоты соты и распределение средней несущей частоты соты.

$$B_G = (m - 1) \times 4 \times 3 \times 200 + 5 \times 3 \times 0.2 \quad (1)$$

$$B_N = B - B_G \quad (2)$$

где B_G – ширина полосы, требуемая для GSM;

m – средняя частота несущей;

B_N – доступная ширина полосы NB-IoT и FDD-LTE;

B – полоса пропускания, необходимая для общей полосы пропускания GSM существующей сети.

Исходя из предположения о том, что нет необходимости влияния на пропускную способность сети GSM, то значит в полной мере необходимо использовать низкочастотную полосу и выбрать точку частоты, для избежания помех и удовлетворения потребности развития FDD-LTE. Согласно вышеупомянутому способу вычисления полосы пропускания, вычисляется текущая ситуация загрузки сети GSM. Далее получается доступная полоса пропускания NB-IoT и FDD-LTE, и выполняется повторная обработка сети. Режим обработки сети GSM900M представлен на рисунке 2.

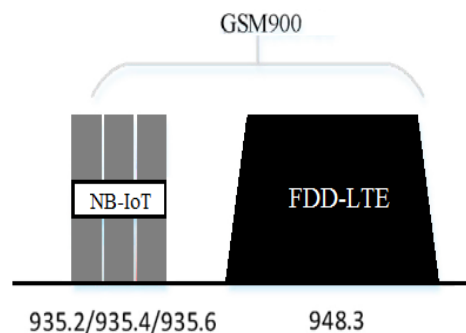


Рисунок 2 – Частотное покрытие GSM900M

При условии высокой нагрузки на сеть GSM, настраиваемая частота сети достигает до 5 Мбит/с FDD-LTE и 600 Кбит/с NB-IoT. Если нагрузка сети GSM низкая, постоянная ширина полосы центральной частоты FDD-LTE может быть расширена до 10 Мбит/с. Также, когда нагрузка на сеть GSM может быть дополнительно уменьшена, пока сеть GSM не будет полностью возмещена, образуется новый 5 Мбит/с FDD-LTE.

2. Планирование покрытия.

Оценка покрытия мобильных сетей обычно принимает MCL (максимальные потери связи, максимальные потери в тракте) и объединяет подходящую модель распространения для получения способности покрытия NB-IoT и FDD-LTE. В таблице 1 представлены данные, описывающие процесс составления канала связи между NB-IoT и FDD-LTE. [4].

Модель Окамура – Хата [6] подходит для частот 150–1500 МГц, в соответствии с частотным планированием. Модель соответствует требованиям расчета радиуса NB-IoT и FDD-LTE 900 МГц. Модель расчета потерь мощности сигнала рассчитывается по формуле Окамура –Хата (3):

$$L(\text{дБ}) = 69.55 + 26.16 \lg fc - 13.82 \lg h_1 - \partial(h_2) + (44.9 - 6.55 \lg h_1) \lg d + C_{cell}, \quad (3)$$

где, f_c – рабочая частота;

h_1 – высота антенны базовой станции;

h_2 – высота антенны абоненского терминала;

d – расстояние от базовой станции до абоненского терминала;

$\partial(h_2)$ – эффективный коэффициент коррекции антенны, значение зоны покрытия мира и окружающей среды, значение показано в формуле (4);

C_{cell} – значение поправочного коэффициента типа ячейки, как показано в формуле (5).

Таблица 1 – Канал связи между NB-IoT и FDD-LTE

Параметры	NB-IoT	LTE	
Полоса	900 МГц		
Канал	uplink	PDSCH	PUSCH
Скорость передачи, кбит/с	0,28	1024,0	512,0
Пропускная способность канала (МГц)	0,6	20	
Мощность передачи, дБм	23,0	46,0	23,0
ЭИИМ (дБм)	61,4	54,76	23,0
Тепловые помехи (дБм)	-132,2	-108,68	-110,45
Количество шума на приемнике (дБ)	3,0	7,0	2,0
Соотношение сигнал/шум (дБ)	-11,8	-4,32	-1,43
Чувствительность приемника (дБм)	-141,0	-106,01	-113,88
Усиление на приеме (дБ)	0	0	18,0
Замирание (дБ)	8,3	8,3	8,3
Затухание (дБ)	30,0	20,0	20,0
Максимальные потери связи	164,1	130,47	123,8

$$\partial(h_2) = \begin{cases} city \begin{cases} 8,29 \times \lg(1,54 \times h_2) - 1,1 & f_c \leq 300 \\ 3,2 \times \lg(11,75 \times h_2) - 4,97 & f_c \geq 300 \end{cases} \\ rural (1,11 \times \lg f_c - 0,7)h_2 - (1,56 \times \lg f_c - 0,8) \end{cases} \quad (4)$$

$$C_{cell} = \begin{cases} 0, & city \\ -2 \left[\lg \left(\frac{f_c}{28} \right) \right]^2 - 5,4, & rural \end{cases} \quad (5)$$

Согласно вышеописанному способу, проводится расчет потерь мощности линии 900 МГц в городских и сельских местностях NB-IoT и FDD-LTE. Результаты расчета радиуса покрытия показаны в таблице 2, составляют 900 МГц в каждом случае.

3. Беспроводное развертывание.

На основе FDD-LTE развертывания NB-IoT можно быстро построить на базе сотовой связи. 3GPP продумывает модель функционирования сети. Консорциум предлагает три варианта развертывания NB-IoT сети. Первый – это NB-IoT guard-band, т.е. для Narrowband IoT будет выделен отдельный частотный спектр. Второй – это in-band, т.е. технология будет размещена в защитном частотном интервале сетей LTE. Третий – получил название stand-alone. Согласно его концепции, NB-IoT и LTE работают в одном частотном диапазоне [5].

Таблица 2 – Результаты расчета радиуса покрытия

Технология	Радиус в городской местности (км)	Радиус в сельской местности (км)
NB-IoT	3,98	8,91
FDD-LTE	0,76	3,84

Guard-Band. В этом случае NB-IoT запускается в так называемом защитном интервале. Например, в полосе LTE10МГц, по 500 кГц свободного спектра, используемого в качестве защитного интервала. Так же, как и в режиме in-band для большей дальности NB-IoT-несущая имеет повышенную мощность на 6-9дБ по сравнению с ресурсными блоками LTE. Этот вариант использования позволяет одновременно сэкономить частотный ресурс и уменьшить взаимное влияние с LTE сетью, но в этом случае ухудшаются параметры внеполосных излучений для LTE. Хотя guard-band не занимает частотные ресурсы FDD-LTE, но для этой технологии необходимо сложное оборудование и высокие технические требования. Производительность системы схожа с режимом in-band, поэтому в настоящее время guard-band развивается медленно, и лишь немногие производители поддерживают терминальное оборудование. [5].

In-Band. Помехи между FDD-LTE и LTE являются серьезными, если они развертываются в режиме in-band. В этом случае для NB-IoT выделяются ресурсы внутри существующей LTE несущей, но NB-IoT несущая имеет повышенную мощность на 6дБ по сравнению с ресурсными блоками LTE. Чтобы избежать помех, он должен потреблять больше мощности и имеет высокие технические параметры. [5].

Stand-alone. Выделенный частотный канал имеет ширину в 200кГц. Этот вариант наиболее эффективный для работы NB-IoT, но и наиболее затратный. Дело в том, что в этом случае может понадобиться от 300 до 600 кГц очень ценного спектра вместе с защитными интервалами. В этом случае взаимные интерференции с другими технологиями минимальны. С учетом пропускной способности и возможностей покрытия следует использовать stand-alone. [5].

Сеть NB-IoT должна быть ориентирована на удовлетворение бизнес-потребностей и в полной мере учитывать бизнес-распределение интернета вещей. Некоторые из существующих устройств LTE могут поддерживать NB-IoT посредством обновления программного обеспечения, в то время как 60% старых устройств не могут поддерживать как NB-IoT, так и LTE. Поскольку физическое местоположение является одинаковым, то для адаптации к различным этапам развития сети следует реализовать планирование сети для плавного обновления и выполнения целей совместного планирования FDD-LTE и NB-IoT.

Анализ совместного моделирования

1. Параметр моделирования

Рабочие характеристики покрытия и потери рабочих характеристик помех, вызванные NB-IoT в различных сетевых режимах, оцениваются путем моделирования. Потеря пропускной способности граничной ячейки LTE составляет менее 5 %, а потеря SINR системы NB-IoT – менее 1дБ при изучении различных режимов сети.

Для моделирования была выбрана городская местность на открытом воздухе, с учетом, что охват Интернета вещей имеет более высокие требования, и поэтому потеря сигналов

составляет до 10 дБ. Кроме того, в качестве четырех сетевых схем для сайтов NB-IoT и FDD-LTE выбраны 1:2, 1:4 и 1:8. Параметры моделирования системы представлены в таблице 3 [2].

Таблица 3 – Параметры настроек моделирования

Параметры	NB-IoT	FDD-LTE
Несущая частота, МГц	900	900
Среда развертывания	внешний	
Сетевой режим	1:2 /1:4 /1:8	
Точка БС	одинаковый	
Высота антенны, м	25	общедоступный
Мощность передатчика(дБм)	46	
БС ИСК(дБ)	40–60	45
Коэффициент шума БС	5	
Параметры оценки	SINR	SINR/Потери пропускной способности

2. Результаты моделирования

Когда NB-IoT и FDD-LTE построены в разных пропорциях, эффективность покрытия NB-IoT отличается. На рисунке 3 приведена функция распределения уровня принимаемого сигнала с БС (RSRP) при различных плотностях базовых станций. Результаты моделирования показывают, что когда NB-IoT и FDD-LTE построены в разных параметрах, они удовлетворяют требованиям непрерывного охвата. Когда отношение NB-IoT к FDD-LTE составляет 1: 2, покрытие является наилучшим.

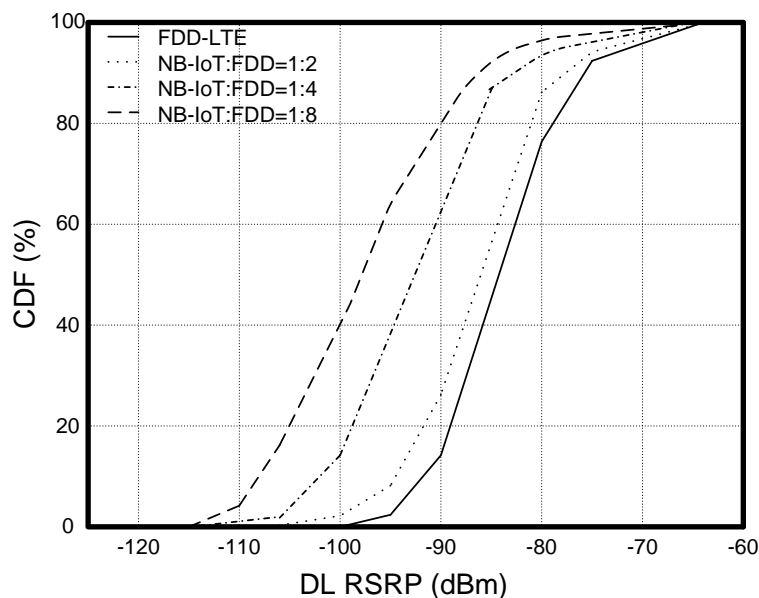


Рисунок 3 – Показатель функции распределения уровня принимаемого сигнала с БС

На рисунке 4 показана ситуация LTE помех нисходящей линии связи NB-IoT. Результаты моделирования показывают, что чем больше плотность NB-IoT, тем больше потеря пропускной способности границ LTE. Когда коэффициент мощности соседнего канала БС (ACRL) NB-IoT достигает 50 дБ, он может гарантировать, что интерференция системы LTE с тремя пропорциональными режимами сети удовлетворяет требованиям. Потеря граничной пропускной способности ячейки LTE составляет меньше 5%.

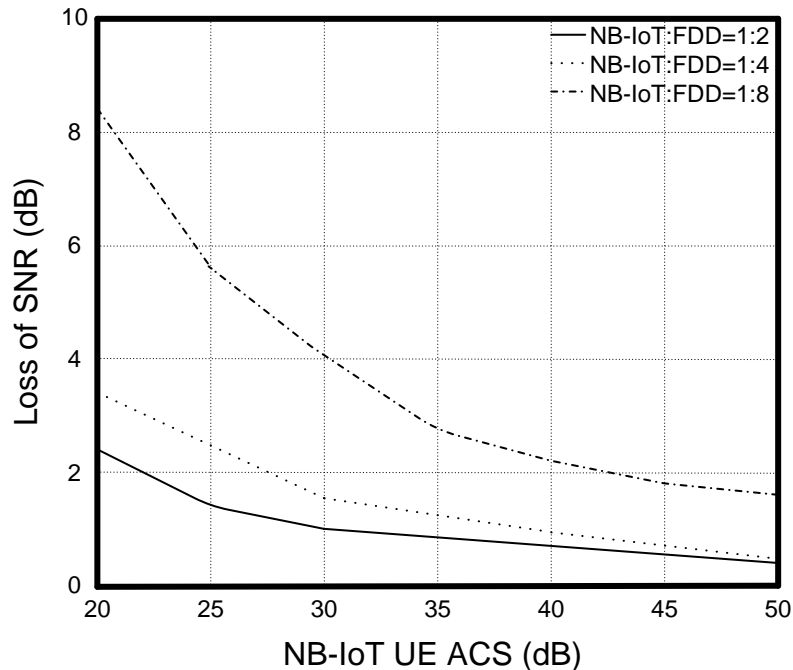


Рисунок 4 – Отношение потери сигнал/шума к избирательности по соседнему каналу NB-IoT

Результаты моделирования показывают, что чем меньше плотность NB-IoT, тем больше интерференция LTE с NB-IoT. Когда отношение NB-IoT к LTE равно 1:8, то оно не удовлетворяет требованиям по помехам. Когда значение усиления абонентского терминала на NB-IoT достигает 40 дБ, два других способа развертывания могут достичь по соотношению сигнал/шума к помехам (SINR) системы NB-IoT меньше 1 дБ.

Заключение. В работе были проанализированы методы моделирования совместного планирования NB-IoT и FDD-LTE. С учетом пропускной способности и возможностей покрытия было рекомендовано использовать stand-alone в NB-IoT. В этом случае взаимные интерференции с другими технологиями минимальны.

Результаты моделирования в разных пропорциях показывают, что когда NB-IoT и FDD-LTE построены при разных параметрах, они удовлетворяют требованиям непрерывного охвата. Функция распределения уровня принимаемого сигнала с БС (RSRP) при пропорции 1:2 является самой наилучшей.

Результаты моделирования для ситуации LTE помех нисходящей линии связи NB-IoT показали, что чем больше плотность NB-IoT, тем больше потери пропускной способности на границе LTE. Получено, что когда коэффициент мощности соседнего канала БС (ACRL) NB-IoT достигает 50 дБ, можно гарантировать, что интерференция системы LTE с тремя пропорциональными режимами сети будет удовлетворять требованиям.

Результаты моделирования показали, что чем меньше плотность NB-IoT, тем больше интерференция LTE с NB-IoT. Когда отношение NB-IoT к LTE равно 1:8, то не удовлетворяются требования по помехам.

Очевидно, что метод совместного планирования NB-IoT и FDD-LTE будет иметь важное значение для построения объединенных сетей Интернета вещей и сотовых сетей LTE.

Литература:

1. Internet of Things (IoT) 2018 – Market Statistics, Use Cases and Trends [Электронный ресурс]. URL: <https://www.telecomcircle.com/>
2. Holma H., Toskala A. LTE for UMTS: OFDMA and SC-FDMA Based Radio Acces. – New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. – 450 p.
3. Wang E., Lin X., Adhikary A., Grovlen A., Sui Y., Blankenship Y., Bergman J. A Primer on 3GPP Narrowband Internet of Things (NB-IoT), IEEEEM, Jul. 2017. – [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ieeexplore.ieee.org/>
4. Lauridsen M., Kovacs I Z., Mogensen P. Coverage and Capacity Analysis of LTE-M and NB-IoT in a Rural Area[C]// Vehicular Technology Conference. IEEE, 2017. – P.1–5.
5. Тихвинский В.О. и др. Сети IoT/M2M: технологии, архитектура и приложения. – М.: Медиа Паблишер, 2017.– 320 с.
6. Okumura Y. et al. Field Strength and Its Variability in VHF and UHF Land-Mobile Radio Service// Review of the Electr. Commun. Lab. – 1968. – Vol.16. – №9 – 10. – P. 825–873.

Поступила 18 мая 2020 г.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

МРНТИ 61.31.59

УДК 661.931

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА: ОБЗОР

Абдуахытова Д.А.^{1,2}, Наурызбаев М.К.^{1,2}, Әбдімомын С.К.¹,
Атчабарова А.А.^{1,2}, Токпаев Р.Р.^{1,2}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби

²Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: nauрызbaev@cfhna.kz

Среди различных видов источников энергии, как экологически чистого топлива, водород признан благоприятным энергоносителем. Он снижает потребности в ископаемом топливе и загрязнение окружающей среды за счет уменьшения выбросов парниковых и других токсичных газов. Важное значение имеют эффективность производства и условия хранения водорода. Одним из благоприятных методов его получения является электрохимическое разложение воды. Однако для увеличения скорости реакции выделения водорода (РВВ) требуются эффективные катализаторы. На сегодняшний день распространенными катализаторами для реакции выделения водорода являются металлы платиновой группы, но они не отвечают всем требованиям и являются очень дорогими. В последние годы значительные положительные изменения были достигнуты в разработке катализаторов РВВ на основе углеродных материалов, с целью замены катализаторов на основе платины. В данной обзорной статье рассмотрены особенности свойств углеродных материалов и катализаторов на их основе, модифицированных металлами и неметаллами для ускорения реакции выделения водорода.

Ключевые слова: водород, катализатор, реакция выделения водорода, электрохимическое получение, углеродный материал, модифицирование, гетероатомы.

Түрлі энергия көздерінің, экологиялық таза отындар арасында сутегі ең қолайлы энергия көзі болып табылады. Себебі ол қазбалы отындар қажеттілігін мен, парниктік және басқа газдардың шығарылуын төмендетіп, қоршаған ортаның ластануын азайтады. Демек сутегінің сақталуы мен тиімді өндірісі тұрақты сутегі өндірісінің басты факторлары болып табылады. Судың электрокаталитикалық ыдырауы сутегі бөліну реакциясы үшін қолайлы әдіс, алайда реакция кинетикасын жылдамдату үшін күшті және тиімді электрокатализаторды қажет етеді. Бүгінгі таңда сутегі бөліну реакциясы үшін кең таралған электрокатализаторлар ретінде Pt тобының металлдары қолданылады, бірақ олар барлық талаптарға сәйкес келмейде және бағасы да жоғары. Соңғы жылдары сутегі бөліну реакциясы үшін Pt негізіндегі катализаторларды алмастыра алатын көміртекті материалдар негізінде электрокатализаторлар жасау бағытында айтарлықтай оңтайлы өзгерістерге қол жеткізілді. Бұл шолу мақаласында біз көміртекті материалдар қасиеттерінің ерекшеліктері және сутегі бөліну реакциясын арттыру үшін, металлдар және бейметаллдармен модификацияланған көміртекті материалдар негізінде жасалған катализаторларды қарастырамыз.

Тірек сөздер: сутегі, катализатор, сутегі бөліну реакциясы, электрохимиялық алу жолы, көміртекті материал, модификациялау, гетероатомдар.

Hydrogen is considered as a favorable energy carrier among various types of energy sources. Hydrogen reduces the need for fossil fuels and environmental pollution by reducing emissions of greenhouse and other toxic gases. Thus, efficient production and storage of hydrogen through an economical and significant approach are important factors for the sustainable production of hydrogen. Electrocatalytic water splitting is a favorable method for the hydrogen evolution reaction (HER). The method requires an effective and strong catalyst to accelerate the kinetics of the hydrogen evolution reaction. Today, metals of the Pt group are common electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, but these electrocatalysts do not meet all the requirements. Moreover, they are very expensive. Significant positive changes have been achieved in the development of electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction based on carbon materials as a replacement for Pt-based catalysts. In this review article, we consider the properties of carbon materials, as well as catalysts based on carbon materials modified with metals and nonmetals to enhance the hydrogen evolution reaction.

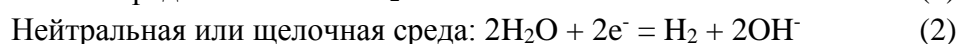
Keywords: hydrogen, catalyst, hydrogen evolution reaction, electrochemical production, carbon material, modification, heteroatoms.

Введение. За последние несколько десятилетий с увеличением населения спрос на энергопотребление растет в геометрической прогрессии. Однако, чрезмерное потребление ископаемого топлива привело к истощению их месторождений. [1–4]. И это является главным стимулом для поиска альтернативных источников энергии. Одним из наиболее перспективных кандидатов на использование в качестве энергоносителя будущего выступает водород, как экологически чистый вид топлива. Основная проблема во внедрении водорода в качестве энергоносителя заключается в разработке технологий его извлечения, переработки, хранения и транспортирования. На сегодняшний день паровая конверсия и газификация угля являются самыми популярными и дешевыми способами производства водорода, однако эти методы зависят от запасов ископаемого топлива и выбрасывают много токсичных газов в атмосферу [5, 6]. Чтобы избежать этих проблем, в последнее время исследователи взяли на себя обязательство разработать более чистый метод для получения водорода в больших масштабах, уменьшив вредные воздействия на окружающую среду.

Электрохимическое разложение воды является благоприятным методом для получения водорода, который нуждается в эффективном и сильном электрокатализаторе для ускорения кинетики процесса, уменьшая сопротивление переносу зарядов, снижая начальное перенапряжение и повышая степень энергосбережения [7]. В настоящее время разработаны электрокатализаторы на основе Pt, Ru и Rh [8–10]. Но эти электрокатализаторы не отвечают всем требованиям и имеют высокую стоимость, что ограничивает их широкое применение в крупномасштабном производстве водорода. В связи с этим возникает острая потребность в создании экономически выгодного и эффективного катализатора. С учетом этих ключевых факторов исследователи получили большое количество электрокатализаторов, не содержащих благородные металлы, с применением последних разработок в области нанотехнологий [11–13]. Но эти наноструктурированные электрокатализаторы не дают требуемого результата при процессе получения водорода из-за маленькой площади удельной поверхности, плохой диспергируемости, малого количества активных центров. Для разрешения этих проблем исследователи пробуют использовать углеродные материалы в качестве основы для электродов, чтобы получить стабильную трехмерную гетероструктуру,

такую как углеродная ткань (УТ), углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), бумага из углеродного волокна (БУВ) и т. д. [14–16]. В данном обзоре, мы рассматриваем эффективность применения катализаторов на основе углеродных материалов, модифицированных различными металлами при различных условиях для процесса получения водорода.

Механизм разложения воды для получения водорода. Обычно разложение воды проходит при наличии трех компонентов: электролита, катода и анода. В процессе разложения воды, ее молекулы распадаются на водород и кислород при подачи внешнего напряжения к электродам, при этом материал катода и анода играет роль катализатора выделения водорода и кислорода соответственно. Т.е разложение воды является значимым методом для производства водорода, который можно представить следующими полуреакциями:



В кислых средах механизм выделения водорода включает три основных этапа реакции (маршрута). Первый, маршрут Фольмера: $\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}^*$, где протон непосредственно реагирует с электроном и генерирует адсорбированный атом водорода (H^*) на поверхности катода. Как только H^* произведен, механизм выделения водорода может прогрессировать по маршруту Гейровского ($\text{H}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2$) или маршруту Таффеля ($2\text{H}^* = \text{H}_2$) или по обоим. Независимо от способа, H^* постоянно участвует в реакции расщепления воды. Соответственно, свободная энергия адсорбции водорода (ΔG_{H}) является одним из важных показателей при получении водорода. Таким образом, эффективный катализатор, который не содержит Pt, должен иметь ΔG_{H} , близкий к нулю, и иметь высокоразвитую поверхность [17].

Значимость углеродных материалов в качестве носителя катализаторов для PWB. Углеродные материалы становятся все более привлекательными из-за своих преимуществ, таких как высокая площадь поверхности, высокая проводимость, химическая стабильность и механическая прочность, которые, как ожидается, повысят каталитические показатели для реакции выделения водорода. Кроме того, углеродные материалы имеются в достаточном количестве, доступны по стоимости и экологически чистые. «Податливость» материалов на основе углерода была вызвано разнообразием их форм, которые варьируются от обычного активированного угля до современных УТ, УНТ, УНВ и др. Эффективность реакции электрокатализа существенно зависит от электропроводности, дисперсии активных фаз, а также от количества активных центров.

Однако чистые наноуглеродные материалы обычно не рассматриваются как каталитически активные материалы, из-за их незначительной способности адсорбировать атомы водорода (H^*) на поверхности катода ввиду нейтральности углерода [18, 19]. К счастью, электронные свойства углеродсодержащих материалов можно легко и эффективно преобразовать и создать активные центры путем введения гетероатомов во время процесса синтеза. Таким образом, каталитически активные центры для процессов выделения водорода создаются путем стимулирования заряда и спиновой плотности соседних атомов углерода. Внедрение этого способа позволит создавать гибридные электрокатализаторы, обладающие способностью выделять водород с высокой эффективностью и селективностью.

Углеродные катализаторы, модифицированные атомами металлов и неметаллов, для PWB. В последнее время, благодаря быстрому развитию нанотехнологий, были разработаны трехмерные (3D) пористые электроды, модифицированные различными металлами

платиновой группы, такие как наночастицы Pt на пене Ni, наночастицы Pt на угле (Pt/C), наночастицы Pt на многостенных углеродных нанотрубках, наночастицы Pt на нанопроволоках Ni(OH)₂, наночастицы Pt-Fe на пене Ni, наночастицы Pt-Pd на наноуглероде, наночастицы Pt-Ni на углероде, нанооболочки с ядром Pt-Ni на углероде, наночастицы Pt-Pd на оксиде графена [20–24]. В дополнение к снижению использования Pt материалов, наноархитектура делает реакцию выделения водорода с дальнейшим увеличением эффективности преобразования электричества в водород. Cao Z. и соавторы [25] подготовили пористый электрод из наночастиц сплава Pt-Ni на углероде для PVB в щелочных средах и обнаружили, что наклон Тафеля был всего 78 мВ/дек. Однако стоит отметить, что декорированные наночастицы Pt могут выпасть, если их поддерживающий материал не так химически стабилен, как сама Pt. Напротив, непрерывные трехмерные тонкие пленки на основе Pt на недорогих подложках являются более перспективными, чем декорированные наночастицы. Такая работа была выполнена Hsyi–En Cheng с соавторами, перенапряжение разработанного ими электрокатализатора составило 78 мВ, наклон Тафеля – 59 мВ/дек [26].

Новый Ni₃S₂-содержащий полый углеродный сферический электрокатализатор, с внедренными наночастицами Pt, был успешно изготовлен Liang Xu с соавторами методом пиролиза метанильных анионов и PtCl₆²⁻ в промежуточном слое прекурсора NiAl-LDH (лактатдегидрогеназа) [27]. Благодаря получению превосходной сферической структуры из полого пористого углерода, высокодисперсных наночастиц Pt и синергетического эффекта между Pt и Ni₃S₂, внедренными в углеродные нанохлопья, полученные в результате катализаторы PtNPs-Ni₃S₂/NHCS показывают высокую массовую активность (7,6 А/мг_{Pt} при -0,07 В (по сравнению с обратимым водородным электродом) в 1,0 М водном растворе KOH, что в 8,5 раз выше, чем у коммерческого Pt/C (0,9 А/мг_{Pt}). Массовая активность также является одной из самых высоких, зарегистрированных среди электрокатализаторов PVB на основе Pt в щелочных условиях.

Авторы [28] показали, что иерархически пористый углерод, полученный «методом разрыхления», является превосходной заменой технической сажи для поддержки наночастиц Pt, благодаря большой удельной поверхности, обильным кислородосодержащим функциональным группам и активным участкам. Примечательно, что катализатор Pt, нанесенный на иерархически пористый углерод, демонстрирует высокие каталитические свойства в отношении реакции выделения водорода в 0,5 М водном растворе H₂SO₄. Перенапряжение составляет 24 мВ при плотности тока 10 мА/см². Этот материал представляет собой идеальную альтернативу товарному Pt/C катализатору для электрохимического разложения воды.

Электрокаталитическое поведение Pd в PVB было исследовано как в кислых, так и в щелочных средах [29]. К сожалению, каталитическая активность Pd в PVB ниже, чем у Pt. Для улучшения электрокаталитических характеристик Pd-катализаторов в PVB применимы модификация поверхности и легирование. Биметаллические сплавы более привлекательны благодаря своим уникальным электрокаталитическим свойствам. Среди различных металлов, способных соединяться с Pd, наиболее интересно серебро (Ag) из-за высокого синергетического эффекта между Ag и Pd [30]. Применение наночастиц Ag в угольно-ионном жидком электроде имеет синергетический эффект для электрокаталитического поведения этого электрода. Было показано, что наносплавы Ag/Pd улучшают электрокаталитическую активность по отношению к PVB по сравнению с чистым Pd.

Переходные металлы (например, Fe [31], Co [32], Ni [33], Mo [34]) и их оксиды (например, WO_x [35]), фосфиды (например, Co_2P [36] и Fe_2P [37]) и карбиды (например, MoC_x [38]) с углеродным покрытием были рассмотрены как новый тип электрокатализаторов РВВ. Manikandan A. и др. изучали нанопроволоки меди, покрытые графеном в качестве электрода, который оказался высокоэффективным, прозрачным и устойчивым в суровых условиях по отношению к HER [39]. Y.R. Хуе и его коллеги подготовили 3D углеродные наноструктуры на основе графидина с прозрачными пористыми сетчатыми структурами, которые показали начальный потенциал 52 мВ и наклон Тафеля 69 мВ/дек 1 [40]. Эти результаты могут быть связаны с большими преимуществами инкапсулированных в углероде электрокатализаторов HER, которые влияют на изменение свободной энергии Гиббса адсорбции водорода на электрокатализаторах, обеспечивая увеличение проводимости и содействуя переносу заряда для значительного улучшения активности HER. Кроме того, углеродное покрытие позволяет избежать чрезмерного контакта между атомами металла и электролитом, тем самым способствуя стабильности электрода. Электрод Ni-S-W-C для реакции выделения водорода был получен Ву Ю. и Хи Х. методом импульсного электроосаждения [41]. Электрод демонстрирует электрокаталитическую активность с перенапряжением 262 мВ (при 10 mA/cm^2) и высокой плотностью обменного тока $3,13 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$.

Показано, что ненасыщенные атомы серы, выставленные к краю поверхности, обладают более быстрым путем прохождения электронов и меньшими оптическими зазорами, поэтому они способствуют HER посредством лучших окислительно-восстановительных реакций. Между тем Родригес и соавторы показали, что добавление фосфора способствует ослаблению сильной водородной абсорбционной способности атомов металла [42]. Кроме того, Доу с соавторами доказали, что сочетание фосфора и серы не только разрушает электронейтральность sp^2 углерода в графене для повышения активности реакции восстановления кислорода, но и взаимодействует друг с другом, обеспечивая синергетический эффект.

Джингом с соавторами были успешно синтезированы вертикально ориентированные наноллисты $ReSe_2$, которые могут расти непосредственно на проводящих подложках (углеродная ткань и стеклоуглерод) с помощью низкотемпературного метода химического осаждения из паровой фазы [43]. Высокоплотные наноллисты $ReSe_2$ с вертикальной ориентацией приводят к значительному увеличению числа активных центров краевых участков. А электроды при прямом росте наноллистов $ReSe_2$ на проводящих подложках демонстрируют улучшенные характеристики реакции выделения водорода по сравнению с электродами с $ReSe_2$, изготовленными методом переноса. Наноллисты $ReSe_2$ на углеродной ткани в качестве рабочего электрода демонстрирует характеристики реакции выделения водорода вместе с перенапряжением 265 мВ при плотности тока 10 mA/cm^2 и низкий уклон Тафеля 69 мВ/дек.

Интересной разработкой представляется легированная азотом ультратонкая углеродная оболочка, которая покрыта $Cu_2S - Cu_3P$, в качестве объединенной архитектуры ($Cu_2S - Cu_3P@C$) [39]. $Cu_2S - Cu_3P@C$, как новый катод РВВ, демонстрирует перенапряжение 85 мВ при 10 mA/cm^2 и небольшой наклон Тафеля 34 мВ/дек. В работе [44] получены ультратонкие взаимосвязанные углеродные наноллисты, модифицированные FeP (FeP/НЛ), которые демонстрируют превосходные характеристики РВВ как в кислотных, так и в щелочных электролитах с перенапряжением в 104 мВ и наклоном Тафеля в 63 мВ/дек.

Авторы [45] построили структуру MoS_2 -УБ с ультратонкими наноллистами MoS_2 , нанесенные на высокоинтегрированные графен-углеродные нановолоконные листы для

высокоэффективной РВВ. Сильное взаимодействие между MoS_2 и графеном с регулируемой концентрацией легирующей примеси обеспечивает образование златанных многослойных наноллистов MoS_2 , а также множество открытых краев и дефектов в качестве электрокаталитически активных участков для РВВ. Перенапряжение данного электрокатализатора составляет 80 мВ в кислых средах и 186 мВ в щелочных средах при 10 mA/cm^2 .

В работе [46] сообщается о синтезе двумерных листов нанокompозита из карбида молибдена и углерода ($\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}$) путем распылительной сушки в качестве эффективного электрокатализатора. Требуемые наночастицы Mo_2C и углерод были синтезированы путем карботермического восстановления распыленной высушенной углеродистой массы, где частично разложившаяся глюкоза служит источником углерода. Модифицированный стеклоуглеродный электрод $\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}$ продемонстрировал электрокаталитическую активность для реакции выделения водорода с перенапряжением 110 мВ при 10 mA/cm^2 , имеющим наклон Тафеля 69 мВ/дек

Заключение. Гибридные катализаторы продемонстрировали превосходные каталитические свойства благодаря прочным синергетическим взаимодействиям между различными композициями и улучшенной способности массопереноса электронов. Таким образом было привлечено внимание к этой области исследований, показаны возможности и задачи на перспективу. Основной проблемой является производство гибридных материалов, которые сохраняют или улучшают свойства каждого из компонентов, уменьшая при этом их недостатки. Выполнение этой задачи дает возможность для развития и разработки новых материалов с синергетическим эффектом, которые приведут к улучшению производительности. Несмотря на то, что получены значительные положительные результаты, существует также множество факторов, которые требуют дальнейшего исследования. Существует значительная потребность в разработке гетероструктурированных материалов с большой площадью поверхности, пористой и иерархической морфологией. Контролируемая структура нанотрубок, наноструктур и наностержней должна изучаться систематически, что поможет значительно повысить электрокаталитическую активность разрабатываемых материалов в качестве катализаторов РВВ.

Литература:

1. Mahmood N., Yao Y., Zhang J.-W., Pan L., Zhang X., Zou J.-J. Electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes: mechanisms, challenges, and prospective solutions // *Adv. Sci.* – 2018. – Vol. 5. – P. 370–464.
2. Zhang J.-Y., Wang H., Tian Y., Yan Y., Xue Q., He T. Anodic hydrazine oxidation assists energy-efficient hydrogen evolution over a bifunctional cobalt perselenide nanosheet electrode // *Angew Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – P. 7649–7653.
3. Jiao Y., Zheng Y., Jaroniec M., Qiao Z. Design of electrocatalysts for oxygen and hydrogen-involving energy conversion reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44. – P. 2060–2086.
4. Suen N.-T., Hung S.-F., Quan Q., Zhang N., Xu Y.-J., Chen M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46. – P. 337–365.
5. You B., Sun Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting // *Accounts Chem. Res.* – 2018. – Vol. 51. – P. 1571–1580.

6. Cibrev D., Jankulovska M., Lana–Villarreal T., Gomez R. Oxygen evolution at ultrathin nanostructured Ni(OH)₂ layers deposited on conducting glass // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2013. – Vol. 38. – P. 2746–2753.
7. Zheng Y., Jiao Y., Vasileff A., Qiao S.–Z. The hydrogen evolution reaction in alkaline solution: from theory, single crystal models, to practical electrocatalysts // *Angew Chem. Int. Ed.* – 2018. – Vol. 57. – P. 7568–7579.
8. Doyle R., Lyons M. An electrochemical impedance study of the oxygen evolution reaction at hydrous iron oxide in base // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. – P. 5224–5237.
9. Dai L., Xue Y., Qu L., Choi H.–J., Baek J.–B. Metal–free catalysts for oxygen reduction reaction // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 4823–4892.
10. Mahmood J., Li F., Jung S.–M., Okyay M., Ahmad I., Kim S.–J. An efficient and pH–universal ruthenium–based catalyst for the hydrogen evolution reaction // *Nat. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 12. – P. 441–446.
11. Haham H., Grinblat J., Sougrati M.–T., Stievano L., Margel S. Engineering of iron–based magnetic activated carbon fabrics for environmental remediation // *Materials* – 2015. – Vol. 8. – P. 4593–4607.
12. Ge P., Scanlon D., Peljo P., Bian X., Vubrel H., O'Neill A. Hydrogen evolution across nano–Schottky junctions at carbon supported MoS₂ catalysts in biphasic liquid systems // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 6484–6486.
13. Benson J., Li M., Wang S., Wang P., Papakonstantinou P. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on edges of a few layer molybdenum disulfide nanodots // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015. – Vol. 7. – P. 14113–14122.
14. Gong K., Du F., Xia Z., Durstock M., Dai L. Nitrogen–doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction // *Science* – 2009. – Vol. 323. – P. 760–763.
15. Tong S.–S., Wang X.–J., Li Q.–C., Han X.–J. Progress on electrocatalysts of hydrogen evolution reaction based on carbon fiber materials // *Chin. J. Anal. Chem.* – 2016. – Vol. 44. – P. 1447–1457.
16. Dasgupta A., Rajukumar L.P., Rotella C., Lei Y., Terrones M. Covalent three–dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications // *Nano. Today* – 2017. – Vol. 12. – P. 116–135.
17. Zheng Y., Jiao Y., Jaroniec M., Qiao Z. Advancing the electrochemistry of the hydrogen evolution reaction through combining experiment and theory // *Angew Chem. Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. – P. 52–65.
18. Zhang L., Xiao J., Wang H., Shao M. Carbon–based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions // *ACS Catal.* – 2017. – Vol. 7. – P. 7855–7865.
19. Zhang J., Xia Z., Dai L. Carbon–based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage // *Sci. Adv.* – 2015. – Vol. 1. – P. 1504–1513.
20. Qian X., Hang T., Shanmugam S., Li M. Decoration of micro–/nanoscale noble metal particles on 3D porous nickel using electrodeposition technique as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2015. – Vol. 7. – P. 15716–15725.
21. Fan L., Du X., Kang Z., Guo H., Kang W., et al. N–doped hollow carbon nanospheres as platinum anchoring material for efficient hydrogen evolution // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 459. – P. 453–458.
22. Becknell N., Son Y., Kim D., Li D., Yu Y., et al. Control of architecture in rhombic dodecahedral Pt–Ni nanoframe electrocatalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – P. 11678–11681.
23. Wang Z., Ren X., Luo Y., Wang L., Cui G., et al. An ultrafine platinumcobalt alloy decorated cobalt nanowire array with superb activity toward alkaline hydrogen evolution // *Nanoscale* – 2018. – Vol. 10. – P. 12302–12307.
24. Xia J., Dhaka K., Volokh M., Peng G., Wu Z., et al. Nickel phosphide decorated with trace amount of platinum as an efficient electrocatalyst for the alkaline hydrogen evolution reaction // *Sustainable Energy Fuels* – 2019. – Vol. 3. – P. 2006–2014.
25. Cao Z., Chen Q., Zhang J., Li H., Jiang Y., et al. Platinum–nickel alloy excavated nano–multipods with hexagonal close packed structure and superior activity towards hydrogen evolution reaction // *Nat. Commun.* – 2017. – Vol. 8. – P. 1–7.

26. Cheng Hsyi–En, Li Wen–Lung, Yang Zu–Po. Enhancement of hydrogen evolution reaction by Pt nanopillar–array electrode in alkaline media and the effect of nanopillar length on the electrode efficiency // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2019. – Vol. 44. – P. 30141–30150.
27. Xu Liang, Zhai Xiaoying, Lin Weiguo, Xu Chen, Feng Li, Yang Wensheng. Monodispersed platinum nanoparticles embedded in Ni₃S₂ – containing hollow carbon spheres with ultralow Pt loading and high alkaline hydrogen evolution activity // *Electrochim. Acta* – 2019. – Vol. 318. – P. 590–596.
28. Song Meixiu, Song Yanhui, Li Hai, Liu Peizhi, Xu Bingshe. Sucrose leavening–induced hierarchically porous carbon enhanced the hydrogen evolution reaction performance of Pt nanoparticles // *Electrochim. Acta* – 2019. – Vol. 320. – P. 13460–13467.
29. Molla M., Sarker M., Kibria A. Investigations on the redox characteristics and hydrogen evolution efficiencies of Pd and Mo deposited Pd electrodes in alkaline electrolyte // *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* – 2008. – Vol. 43. – P. 103–116.
30. Wang Q., Zheng J. A novel formaldehyde sensor containing Ag/Pd alloy nanoparticles electrodeposited on an ionic liquid–chitosan composite film // *J. Electroanal. Chem.* – 2012. – Vol. 674. – P. 1–6.
31. Lo Vecchio C., Arico A.S., Monforte G., Baglio V. EDTA–derived Co–N–C and Fe–N–C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid environment // *Renew. Energy* – 2018. – Vol. 120. – P. 342–349.
32. Yan K.L., Chi J.Q., Xie J.Y., Dong B., Liu Z.Z., Gao W.K., Lin J.H., Chai Y.M., Liu C.G. Mesoporous Ag–doped Co₃O₄ nanowire arrays supported on FTO as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction in acidic media // *Renew. Energy* – 2018. – Vol. 119. – P. 54–61.
33. Han Q., Jin Y., Pu N.W., Liu K.R., Chen J.S., Wei X.J. Electrochemical evolution of hydrogen on composite La–Ni–Al/Ni–S alloy film in water electrolysis // *Renew. Energy* – 2010. – Vol. 35. – P. 2627–2631.
34. Hussain S., Vikraman D., Akbar K., Naqvi B.A., Abbas S.M., Kim H.–S., Chun S.–H., Jung J. Fabrication of MoSe₂ decorated three–dimensional graphene composites structure as a highly stable electrocatalyst for improved hydrogen evolution reaction // *Renew. Energy* – 2019. – Vol. 143. – P. 1659–1669.
35. Jing S.Y., Lu J.J., Yu G.T., Yin S.B., Luo L., Zhang Z.S., Ma Y.F., Chen W., Shen P.K. Carbon–encapsulated WO_x hybrids as efficient catalysts for hydrogen evolution // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – P. 1–7.
36. Tang D.M., Li T.H., Li C.M. Metal and phosphonium–based ionic liquid: a new Co and P dual–source for synthesis of cobalt phosphide toward hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2019. – Vol. 44. – P. 1720–1726.
37. Schipper D.E., Zhao Z.H., Thirumalai H., Leitner A.P., Donaldson S.L., Kumar A., Qin F., Wang Z.M., Grabow L.C., Bao J.M., Whitmire K.H. Effects of catalyst phase on the hydrogen evolution reaction of water splitting: preparation of phase–pure films of FeP, Fe₂P, and Fe₃P and their relative catalytic activities // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – P. 3588–3598.
38. Yang X.J., Feng X.J., Tan H.Q., Zang H.Y., Wang X.L., Wang Y.H., Wang E.B., Li Y.G. N–Doped graphene–coated molybdenum carbide nanoparticles as highly efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction // *J. Mater. Chem.* – 2016. – Vol. 4. – P. 3947–3954.
39. Manikandan A., Lee L., Wang Y.C., Chen C.W., Chen Y.Z., Medina H., Tseng J.Y., Wang Z.M., Chueh Y.L. Graphene–coated copper nanowire networks as a highly stable transparent electrode in harsh environments toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution reactions // *J. Mater. Chem.* – 2017. – Vol. 5. – P. 13320–13328.
40. Xue Y.R., Guo Y., Yi Y.P., Li Y.J., Liu H.B., Li D., Yang W.S., Li Y.L. Self–catalyzed growth of Cu@graphdiyne core–shell nanowires array for high efficient hydrogen evolution cathode // *Nano Energy* – 2016. – Vol. 30. – P. 858–866.
41. Yihui Wu, Hanwei He. A novel Ni–S–W–C electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte // *Materials Letters* – 2017. – Vol. 209. – P. 532–534.

42. Ping L., Rodriguez J.A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni₂P(001) surface: the importance of ensemble effect // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 14871–14878.
43. Li Jing, Zhou Qingwei, Yuan Chen, Cheng Pengfei. Direct growth of vertically aligned ReSe₂ nanosheets on conductive electrode for electro-catalytic hydrogen production // J. of Col. and Int. Sci. – 2019. – Vol. 553. – P. 699–704.
44. Xu Fei, Yu Chen, Qian Guangfu, Luo Lin, Syed Waqar Hasan. Electrocatalytic production of hydrogen over highly efficient ultrathin carbon encapsulated S, P co-existence copper nanorods composite // Renew. Energy – 2020. – Vol. 151. – P. 1278–1285.
45. Ye Tian-Nan, Lu Li-Bing, Xu Miao, Zhang Bing. Hierarchical carbon nanopapers coupled with ultrathin MoS₂ nanosheets: Highly efficient large-area electrodes for hydrogen evolution // Nano Energy – 2015. – Vol. 15. – P. 335–342.
46. Aniruddha Mondal, Krishnadipti Sinha, Anirban Paul, Divesh N. Srivastava, Asit Baran Panda. Large scale synthesis of Mo₂C nanoparticle incorporated carbon nanosheet (Mo₂C-C) for enhanced hydrogen evolution reaction // Int. J. of Hydrogen Energy – 2019. – Vol. 43. – P. 1268–1279.

Поступила 12 мая 2020 г.

МРНТИ 31.21.27

УДК.547.822+544.187

СИНТЕЗ ОКСААЗОБИЦИКЛОНОНАН-9-ОНОВ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОНФОРМЕРОВ

Арипбай Е.А.¹, Бажыкова К.Б.¹, Ткачев А.В.², Амиралиев Т.¹

¹Казахский национальный университет им аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Российская Федерация

e-mail: eldosik_95@mail.ru

С целью разработки простых и доступных методов синтеза новых биологически активных соединений из ряда бициклононов на основе замещенного тетрагидропиранона осуществлен синтез 1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она и 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она в условиях реакции Манниха.

Квантово-химические расчеты устойчивых конформеров соединений (VII-VIII) были выполнены методом RHF с базисным набором STO 3-21G. Расчеты выполнялись в программе Gaussian 09 с геометрической оптимизацией молекул. По результатам теоретических расчетов показано, что наиболее стабильной для 1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она является конформация СС «кресло-кресло», в которой молекула обладает наименьшим значением полной энергии. Конформация ВВ «ванна-ванна» является наиболее энергетически невыгодной, как по энергетическим характеристикам (полная энергия молекулы в таком положении значительно выше), так и по значению дипольного момента.

Аналогично, по результатам теоретических расчетов наиболее выгодной для 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она является конформация ВС, энергия конформационного перехода ВС-СС равна 9 кДж/моль. Установлено, что конформация ВВ наименее энергетически выгодна из всех, энергия конформационного перехода ВС-ВВ равна 33 кДж/моль. Молекула такой конформации обладает высоким значением дипольного момента, что также указывает на ее невыгодность.

Ключевые слова: ацетон, бутиламин, тетрагидропиранон, формальдегид, синтез, конденсация, реакция Манниха, бицикл, конформационный анализ, квантово-химические расчеты; Gaussian.

Жаңа биологиялық белсенді қосылыстар синтезінің қарапайым және қолжетімді әдістерін іздестіру мақсатында Манних реакциясы жағдайында орынбасқан тетрагидропиранон негізінде 1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нон-9-он және 7-бутил-1,5-бис(гидрокси-метил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-ондар синтезі жүзеге асырылды.

Кванттық химиялық есептеулердің төзімді конформерлік байланыстары (VII-VIII) RHF әдісімен STO 3-21G негізгі жиынтығымен орындалған. Есептеулер Gaussian 09 программасында геометриялық молекулалардың оңтайландыруымен орындалды. Теориялық есептеулердің нәтижесі бойынша, көрсетілгендей 1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1.] нанан-9-он үшін ең тұрақты конформация СС <<кресло-кресло>> конформациясы, мұнда молекулада ең төмен мәнді толық энергия бар. Конформация ВВ <<ванна-ванна>> энергетикалық жағынан тиімсіз келеді, энергетикалық характеристика жағынан да (молекуланың толық энергиясы бұл жағдайда анағұрлым жоғары), дипольдік момент маңыздылығы жағынан да.

Теориялық есептеулердің нәтижесі бойынша, 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло [3.3.1] нонан-9-он үшін ең тиімді конформация - BC, BC-BB конформациондық ауысуының энергиясы 9 кДж/мольге тең. Конформация BB барлығынан ең тиімді емес екені анықталған, BC-BB конформациондық ауысуының энергиясы 33 кДж/мольге тең. Мұндай конформацияда молекула жоғары мәнді дипольдік моментке ие, және де оның тиімсіздігін көрсетеді.

Тірек сөздер: ацетон, бутиламин, тетрагидропиранон, формальдегид, синтез, конденсация, Манних реакциясы, бицикл, конформациялық анализ, кванттық-химиялық есептеулер, Gaussian.

In order to develop simple and affordable methods for the synthesis of new biologically active compounds from a number of bicyclones based on substituted tetrahydropyranone, the synthesis of 1,5-bis(hydroxymethyl)-3-oxa-7-azabicyclo was carried out [3.3.1]nonan-9-one and 7-butyl-1,5-bis(hydroxymethyl) - 3-oxa-7-azabicyclo[3.3.1] nonan-9-it under Mannich reaction conditions.

Quantum-chemical calculations of stable conformers of compounds (VII-VIII) were performed by the RHF method with a basic set of STO 3-21G. The calculations were performed in the Gaussian 09 program with geometric optimization of molecules. According to the results of theoretical calculations, it was shown that the most stable for 1,5-bis (hydroxymethyl) -3-oxa-7-azabicyclo [3.3.1] nonan-9-one is the ‘‘chair – chair’’ conformation, in which the molecule has lowest value of total energy. The ‘‘bath-bath’’ conformation is the most energetically disadvantageous, both in energy characteristics (the total energy of the molecule in this position is much higher) and in the value of the dipole moment.

Similarly, according to the results of theoretical calculations, the most favorable for 1-butyl-1,5-bis (hydroxymethyl)-3-oxa-7-azabicyclo [3.3.1] nonan-9-one is the conformation of the BC, the energy of the conformational transition of the BC – BB is 9 kJ / mol. It was found that the conformation of explosives is the most energetically disadvantageous of all, the energy of the conformational transition of the BC – BB is 33 kJ / mol. Such a conformation has been shown that the molecule has a high dipole moment, which also indicates its disadvantage.

Keywords: acetone, butylamine, tetrahydropyranone, formaldehyde, synthesis, condensation, Mannich reaction, bicycle, conformational analysis, quantum chemical calculations, Gaussian.

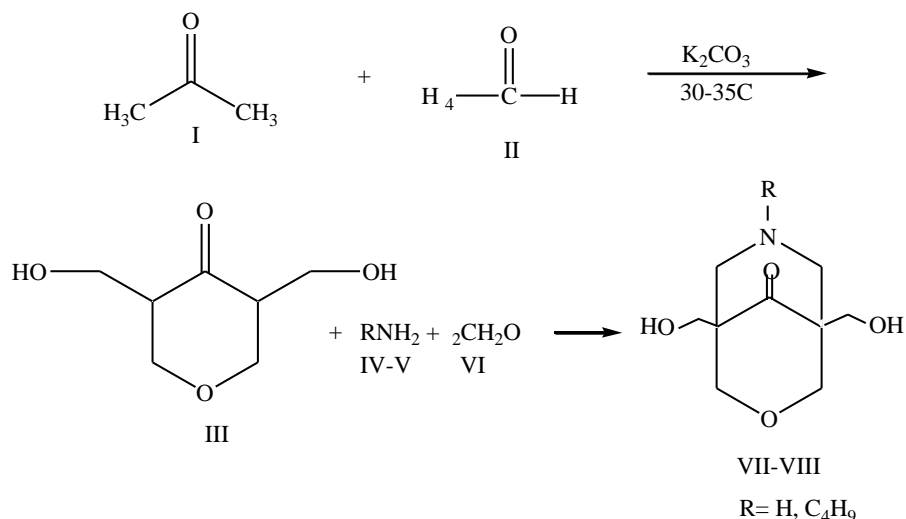
Для современной медицины одним из актуальных проблем на сегодняшний день остается борьба с болью. Основными направлениями в решении проблемы купирования болевого синдрома являются: понимание механизмов патологической боли и поиск новых высокоэффективных фармакологических средств с наименьшим побочным действием.

На сегодняшний день биспидины и их производные 3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонаны нашли широкое применение в медицине, например, в качестве лимфифильных соединений в модификации липосом [1] и получении лекарств для лечения неврологических нарушений [2]. Изучена миелостимуляторная [3], антиаритмическая [4] и иммуномодуляторная [5] активность некоторых производных 3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонанов.

Одним из наиболее удобных и часто используемых на практике методов получения производных биспидина является аминометилирование 3,5-динуклеофильных производных пиридина [4, 5].

В настоящей работе мы провели аминометилирование 3,5- замещенного тетрагидропиран-4-она с целью изучения оптимальных условий синтеза новых бициклов на его основе. Проведены теоретические квантово-химические расчеты конформации целевых соединений.

Для получения бициклических соединений на основе синтезированного 3,5-диметиленокситетрагидропиран-4-она (III) нами проводились синтезы соединений (VII-VIII) по следующей схеме:



Ранее были изучена конденсация ацетона с формальдегидом в соотношении 1:4 в щелочной среде. Были установлены оптимальные условия для синтеза 3,5-диметиленокситетрагидропиран-4-она (III): конденсация в среде KOH при комнатной температуре в течение 7 суток. После обработки и отгонки растворителя получается продукт в виде светлого порошка с выходом 78,2 % [6, 7].

Ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии ТСХ (Al₂O₃, гексан:этанол=6:4). После обработки и отгонки растворителей в вакууме получили соединения (VII и VIII) в виде желтых масел с удовлетворительными выходами (~60%).

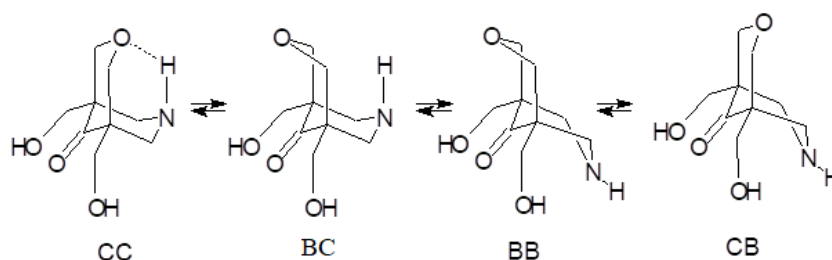
Функциональный состав соединений (VII и VIII) определен с помощью ИК-спектрометрии. В ИК спектрах кроме полосы поглощения 3200, 3350 см⁻¹ – OH и 1720 см⁻¹ –C=O, полосы при 650 см⁻¹ отнесены поглощению C=N, 1615 см⁻¹ – NH_{деф.} и 3360, 3300 см⁻¹ – NH_{вал.}

Для установления структуры с расчетом геометрии устойчивых конформеров синтезированных соединений (VII-VIII) нами был проведен конформационный анализ с использованием методов квантовой химии.

Были выполнены квантово-химические расчеты геометрии конформеров 1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VII).

При расчетах геометрической оптимизации молекул был использован метод RHF с базисным набором STO 3-21G [8, 9].

Расчеты выполнялись в программе Gaussian 09. Были рассчитаны полные энергии и дипольные моменты конформеров (VII) согласно схеме ниже, где CC – конформация «кресло-кресло», BC– «кресло-ванна», BC– «ванна-кресло», BB– «ванна-ванна» (*от англ. boat u chair*).



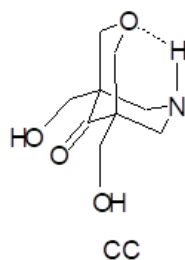
В таблице 1 приведены результаты квантово-химических расчетов конформации соединения VIII.

Таблица 1 – Полные энергии и дипольные моменты конформеров соединения (VIII), рассчитанные методами RHF STO 3-21G и RHF STO 6-31G

Конформер	Метод RHF STO 3-21G		Метод RHF STO 6-31G	
	Полная энергия, а.е.	Дипольный момент, Дебай	Полная энергия, а.е.	Дипольный момент, Дебай
СС	-699,52166594	4,0675	-703,09667482	4,0459
ВС	-699,51252278	3,9474	-703,09408033	3,6102
ВВ	-699,50606584	5,0998	-699,50606590	5,1004
СВ	-699,51355134	3,1904	-703,09194082	3,1959

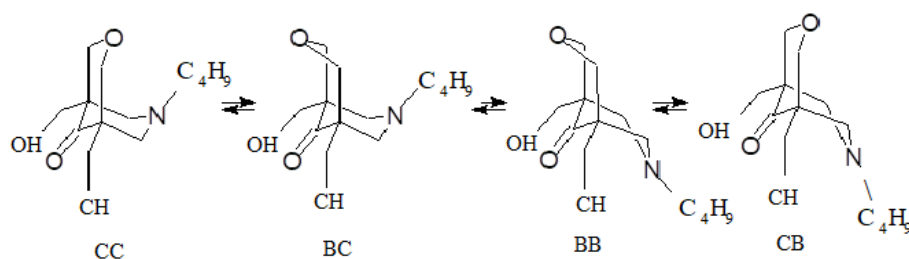
По результатам теоретических расчетов, наиболее стабильной является конформация СС «кресло-кресло», в которой молекула обладает наименьшим значением полной энергии. Энергия конформационного перехода между СС и ВС составляет 24 кДж/моль, между ВС и ВВ 17 кДж/моль. На более стабильные конформации ВС и СС по сравнению с конформацией ВВ указывают не только более низкие значения полной энергии молекул, но и значения дипольных моментов. Согласно расчетам, конформер ВС по значениям полной энергии молекулы и дипольного момента сопоставим с конформером СВ. Переход возможен между конформациями СС-СВ и ВВ-СВ. В первом случае энергия перехода равна 21 кДж/моль, во втором – 19 кДж/моль, разница энергий 2 кДж/моль.

Энергия конформационного перехода между СС и ВС выше, чем перехода ВС-ВВ (разница 7 кДж/моль), что может объясняться стабилизацией конформации СС за счет образования внутримолекулярной водородной связи между водородом пиперидинового азота и кислородом:



Таким образом, наиболее стабильным конформером соединения VII согласно квантово-химическим расчетам является конформер СС, принимающий форму «кресло-кресло». Конформация ВВ «ванна-ванна» является наиболее энергетически невыгодной, как по энергетическим характеристикам (полная энергия молекулы в таком положении значительно выше), так и по значению дипольного момента.

Аналогичными методами рассчитаны конформации молекулы 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VIII) согласно схеме, где СС – конформация «кресло-кресло», СВ – «кресло-ванна», ВС– «ванна-кресло», ВВ– «ванна-ванна»:



В таблице 2 приведены результаты квантово-химических расчетов конформации 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VIII).

Таблица 2 – Полные энергии и дипольные моменты конформеров (VIII), рассчитанные методами RHF STO 3-21G и RHF STO 6-31G

Конформер	Метод RHF STO 3-21G		Метод RHF STO 6-31G	
	Полная энергия, а.у.	Дипольный момент, Дебай	Полная энергия, а.у.	Дипольный момент, Дебай
CC	-854,7872434	3,6325	-859,1563546	3,5692
BC	-854,7892480	3,5188	-859,1597703	3,7720
BB	-854,7756639	6,6069	-859,1471494	6,8981
CB	-854,7871191	2,968	-859,1583695	3,0020

Согласно результатам теоретических расчетов, наиболее выгодной является конформация BC, энергия конформационного перехода BC-CC равна 9 кДж/моль. Конформация BB наиболее энергетически невыгодна из всех, энергия конформационного перехода BC-BB равна 33 кДж/моль. При такой конформации молекула обладает высоким значением дипольного момента, что также указывает на ее невыгодность. Энергия перехода CB-CC составляет кДж/моль, CB-BB – 29,5 кДж/моль. Методы STO 3-21G и STO 6-31G показывают схожие результаты (таблица 3).

Таблица 3 – Энергии конформационных переходов, рассчитанные методом STO 6-31G [11].

Конформация	ΔE , кДж/моль	
	1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-он	7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-он
BC-CC	24	9
BC-BB	17	33
CB-CC	21	5
CB-BB	19	29.5

При сравнении теоретических предсказаний конформации 1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VII) и 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VIII) возникают различия.

При пиперидиновом азоте соединения (VII) находится атом водорода. В молекуле может возникнуть внутримолекулярная связь при условии, что атом водорода, участвующий в ее образовании, находится в аксиальном положении.

В молекуле 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VIII) водородной связи не возникает, поэтому дополнительной стабилизации конформации не происходит.

Таким образом, в результате квантово-химических расчетов устойчивых конформеров методом RHF установлено, что для 1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VII) наиболее стабильной является конформация СС «кресло-кресло», в которой молекула обладает наименьшим значением полной энергии.

Конформация ВС «ванна-кресло» является стабильной для 7-бутил-1,5-бис(гидроксиметил)-3-окса-7-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она (VIII).

Литература:

1. Veremeeva P.N., Grishina I.V., Lapteva V.L., Yaroslavov A.A., Sybachin A.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S. pH-Sensitive liposomes with embedded 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivative // *Mendelev Communications*. – 2014. – № 24(3). – P. 152–153.
2. Lavrov M.I., Karlov D.S., Voronina T.A., Grigoriev V.V., Ustyugov A.A., Bachurin S.O., Palyulin V.A. Novel positive allosteric modulators of AMPA receptors based on 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane scaffold // *Molecular Neurobiology*. – 2020. – № 57(1). – P. 191–199.
3. Praliev K.D., Iskakova T.K., Baktybaeva L.K., Malmakova A.E. Synthesis and myelostimulatory activity of a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 2014. – № 49(5) – P. 292–295.
4. Chigorina E.A., Frolov K.A., Dotsenko V.V., Goloveshkin A.S., Bushmarinov I.S., Krivokolysko S.G. Synthesis and structure of new 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // *Russian Chemical Bulletin*. – 2016. – № 65(9). – P. 2260–2269.
5. Praliev K.D., Malmakova A.E., Iskakova T.K., Baktybaeva L.K., Immunomodulatory activity of some 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*. – 2016. – № 2(416). – P. 185–190.
6. Bazhykova K.B., Langer P., Yergaliyeva E.M., Seylkhanov T.M., Abilov Z.A. Synthesis and identification of 3,5-bis(hydroxymethyl)tetrahydro-4H-pyran-4-one // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. – 2018. – Vol. 4. – P. 4–9.
7. Bazhykova K. B., Yergaliyeva E.M., Abduali G.A., Mukhan D. N, Abik N.A., Otynshiyev E. B. Synthesis of new heterocyclic compounds from a number of substituted tetrahydropyranones. // *New Materials, Compounds and Applications*. – 2019. – Vol.3, Issue 1. – P.47–51.
8. Berlin K.D., Tyagi, S., Rahaman A., Qiu F., Raff L.M., Venkatramani L., Praliev K.D. Geometrical optimizations, NMR analyses, and novel crystal structures of 3-oxa-7-benzyl-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-one and 3-thia-7-benzyl-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-one; structural analysis of the corresponding 3,7-diheterabicyclo[3.3.1]nonane hydroperchlorates // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2006. – Vol. 148:1, 97–116, 148. Issue 1. – P.97–116.
9. Połonski T., Pham M., Milewska M.J. Structure, Conformation, and Stereodynamics of *N*-Nitroso-2,4-diaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonanes and *N*-Nitroso-2,4-diaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones // *J. Org. Chem*. –1996. – Vol 61. – P. 3766–3772.

Поступила 7 мая 2020 г.

МРНТИ: 52.47.29

УДК 547.912.66

НОВЫЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК. «РАНДЕП-5105» – СЛЕДУЮЩЕЕ ПОКОЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕПРОВОДОВ КАЗАХСТАНА

Бекбасов Т.М.¹, Ажгалиев Б.У.²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби

²ТОО «РауанНалко»

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: bekbassov.t@gmail.com

Транспортировка нефти в условиях низких температур на участках, не оборудованных нагревательными установками, может быть осложнена проблемами текучести и выпадения отложений парафинов, смол и асфальтенов. Именно с такими сложностями сталкиваются при транспортировке товарной нефти по магистральному трубопроводу «Кумколь-Каракоин-Шымкент».

С 2015 года на магистральном нефтепроводе «Кумколь-Каракоин-Шымкент» применяется инновационная отечественная присадка «Рандеп-5102». Данная присадка показывает высокую степень депрессии и способствует бесперебойной транспортировке нефти. В 2018 году в ТОО «РауанНалко» была разработана улучшенная присадка «Рандеп-5105», которая превзошла предшественницу по всем параметрам. «Рандеп-5105» была разработана для направления «Бузачи-Мангышлак», однако показала очень хорошие результаты для нефти Кумкольской группы месторождений. Следующим этапом внедрения данного продукта будут полевые испытания и, при условии их успешности, дальнейшее промышленное применение.

Ключевые слова: депрессорная присадка, Рандеп-5102, Рандеп-5105, Кумкольская нефтесмесь, температура потери текучести, реологические свойства нефти, отечественная депрессорная присадка

Жылыту қондырғылары жоқ учаскелер арқылы төменгі температуралық жағдайда мұнайды тасымалдау, аққыштық мәселесі мен парафин, шайыр және асфальтен шөгінділерінің пайда болуы қиындаады. Жогарыда көрсетілген тасымалдау мәселелері «Құмкөл-Қарақоин-Шымкент» бағытындағы магистральды мұнай құбыры бойында кездеседі.

2015 жылдан бастап "Құмкөл-Қарақойын-Шымкент" магистральдық мұнай құбырында "Рандеп-5102" инновациялық отандық қоспа қолданылады. Бұл қоспа депрессияның жогары деңгейін көрсетеді және мұнайды үздіксіз тасымалдауға мүмкіндік береді. 2018 жылы "РауанНалко" ЖШС жақсартылған "Рандеп-5105" депрессорлық қоспаны әзірледі. "Рандеп-5105" "Бозашы-Маңгышлақ" бағыты үшін әзірленді, алайда Құмкөл кен орындары тобының мұнайы үшін өте жақсы нәтижелер көрсетті. Осы өнімді енгізудің келесі кезеңі кәсіпшілік сынақтар және, олар табысты болған жағдайда, одан әрі өнеркәсіптік қолдану болады.

Тірек сөздер: депрессорлық қоспа, Рандеп-5102, Рандеп-5105, Құмкөл мұнай қоспасы, мұнайдың аққыштық жоғалту температурасы, мұнайдың реологиялық қасиеттері, отандық депрессорлық қоспа

Transportation of oil in low temperature conditions via areas that are not equipped with heating facilities, can be complicated with flow problems and wax deposition. Complications like these are being faced on the main pipeline by the route "Kumkol-Karakoin-Shymkent"

Since 2015, the "Kumkol-Karakoin-Shymkent" main oil pipeline has been using the innovative domestic additive "Ranep-5102". This additive shows a high degree of depression and contributes to the smooth transportation of oil. In 2018, "RauanNalco" LLP developed an improved pour point depressant "Randep-5105", which surpassed its predecessor in all parameters. "Randep-5105" was developed for the "Buzachi-Mangyshlak" route but showed very good results for the oil of the Kumkol group of oilfields. The next stage of implementation of this product will be field tests and, if successful, further industrial application.

Keywords: *pour point depressant, Randep-5102, Randep-5105, Kumkol oil mixture, pour point, rheological properties of oil, Domestic pour point depressant*

Транспортировка нефти в условия низких температур, на участках, не оборудованных нагревательными установками, может быть осложнена проблемами текучести и выпадения отложений парафинов, смол и асфальтенов при соприкосновении с холодными стенками трубы [1]. Именно с такими сложностями сталкиваются при транспортировке товарной нефти по магистральному трубопроводу «Кумколь-Каракоин-Шымкент».

Данный магистральный маршрут не оборудован подогревательными агрегатами, а транспортируемая нефтесмесь обладает средней температурой текучести близкой к +9...+15°C. В зимнее время температура грунта и транспортируемой нефтесмеси может опускаться до +2°C и +3°C соответственно [2, 3]. Для решения данной проблемы АО «Казтрансойл» обязало недропользователей, которые сдают нефть в магистральный трубопровод «Кумколь-Каракоин-Шымкент», использовать депрессорную присадку в период с сентября по апрель ежегодно. Депрессорная присадка была призвана бороться с всеми вышеперечисленными осложнениями транспортировки.

В 2015 году компания ТОО «РауанНалко» совместно со всеми недропользователями и АО «Казтрансойл» провели опытно-промышленные испытания отечественной депрессорной присадки нового поколения «Рандеп-5102» [4], которая была разработана для применения на вышеуказанном маршруте. Она не только не имела недостатков депрессорной присадки, которая применялась до 2015 года, но и превосходила последнюю по параметрам депрессии и ингибирования парафиноотложений [5].

В 2018 году была разработана депрессорная присадка «Рандеп-5105», которая, сохраняя все преимущества предшественницы в лице «Рандеп-5102», является более эффективной.

Разработка депрессорной присадки «Рандеп-5105» для нефтесмеси «Бузачи – Мангышлак»

ТОО «РауанНалко» продолжает непрерывную разработку более совершенных и адаптированных к отечественным условиям транспортировки депрессорных присадок. Одной из последних разработок в этой сфере является «Рандеп-5105». Данная присадка была испытана на нефтесмеси Кумкольского региона и нефтесмеси «Бузачи - Мангышлак», где показала высокую депрессию. Также новая депрессорная присадка была испытана на нефтесмеси Кумкольского региона.

Наиболее реалистичными соотношениями смеси «Бузачи-Мангышлак», которые будут транспортироваться, являются 90:10 и 80:20 соответственно. Смеси были приготовлены из проб Бузачинской и Мангышлакской нефти и предварительно прогреты до 60°C перед введением депрессорной присадки. После этого были проведены испытания по определению

реологических характеристик и температуры потери текучести необработанных смесей и обработанных депрессорной присадкой «Рандеп-5105».

Таблица 1 – Температура потери текучести необработанной нефтесмеси «Бузачи – Мангышлак»

Соотношение в нефтесмеси «Бузачи–Мангышлак»	Температура потери текучести, °С
90:10	+3
80:20	+6

Таблица 2 – Температура потери текучести, обработанной с помощью «Рандеп-5105» нефтесмеси «Бузачи – Мангышлак»

Наименование обработанной нефтесмеси «Бузачи–Мангышлак»	Дозировка обработки, г/т(ppm)	Температура потери текучести, °С	Депрессия, °С
«Бузачи– Мангышлак» (90:10)	500	-12	15
«Бузачи–Мангышлак» (90:10)	300	-6	9
«Бузачи–Мангышлак» (80:10)	500	-9	15
«Бузачи–Мангышлак» (80:10)	300	-3	9

Параметр депрессии определялся как разница значения температуры потери текучести необработанной смеси и обработанной «Рандеп-5105».

На рисунке 1 приведены реологические характеристики необработанной и обработанной нефтесмесей.

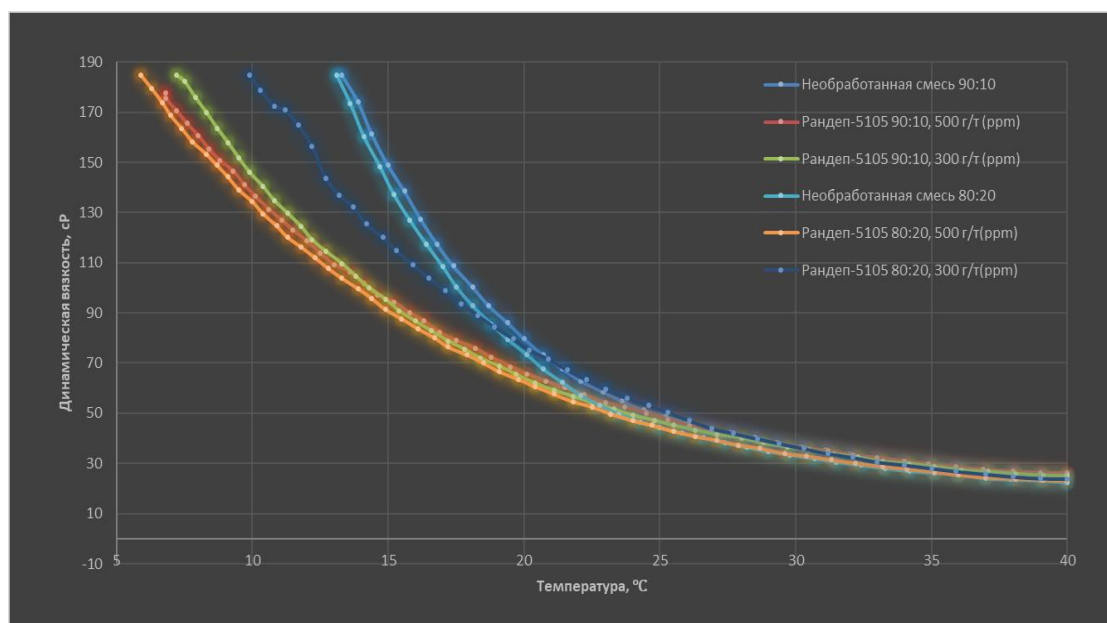


Рисунок 1 – Графическое отображение зависимости динамической вязкости для образцов необработанной и обработанной нефтесмесей

Сравнительные испытания депрессорной присадки «Рандеп-5105» с «Рандеп-5102».

Параллельно «Рандеп-5105» была испытана на товарной нефтесмеси Кумкольского региона для сравнения с существующим решением – «Рандеп-5102». Испытания по определению температуры потери текучести проводились на свежееотобранной товарной нефтесмеси после прогрева до 60°C и гомогенизации. Были определены параметры необработанной и обработанной нефтесмеси при текущей промышленной дозировке в 200 г/т(ppm). Температура потери текучести необработанной Кумкольской товарной нефтесмеси составила 12°C.

В таблице 3 приведены значения температуры потери текучести обработанной 200 г/т(ppm) нефтесмеси Кумкольского региона депрессорными присадками «Рандеп-5102» и «Рандеп-5105».

Таблица 3 – Температура потери текучести обработанной Кумкольской нефтесмеси

Проба	Дозировка обработки, г/т(ppm)	Температура потери текучести, °C	Депрессия, °C
Кумкольская нефтесмесь, обработанная «Рандеп-5102»	200	0	12
Кумкольская нефтесмесь, обработанная «Рандеп-5105»	200	-9	21

Параметр депрессии определялся как разница значения температуры потери текучести необработанной смеси и обработанной «Рандеп-5102» и «Рандеп-5105».

Также были проведены сравнения реологических параметров необработанной и обработанной товарной нефтесмеси Кумкольского региона. Графическое отображение сравнения приведено на рисунке 2.

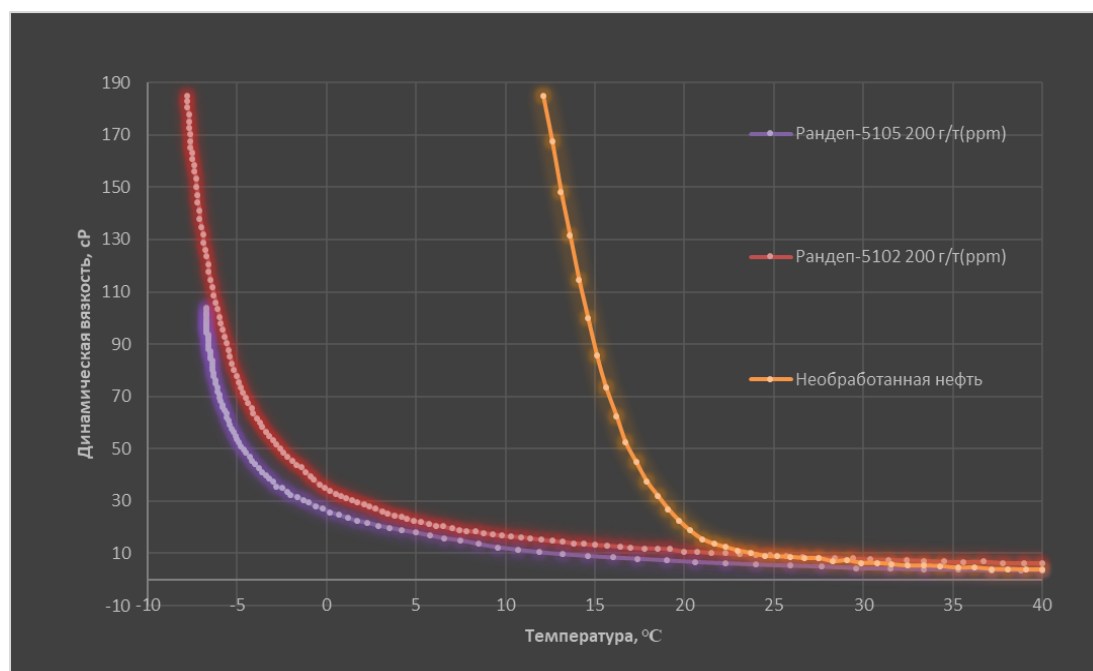


Рисунок 2 – Графическое отображение зависимости динамической вязкости для образцов необработанной и обработанной нефтесмеси Кумкольского региона

Новая отечественная разработка «Рандеп-5105» превзошла уже применяемую присадку для нефтесмеси Кумкольского региона и показала высокую эффективность на нефтесмесях разных составов «Бузачи-Мангышлак».

Следующим этапом внедрения данного продукта будут полевые испытания и, при условии их успешности, дальнейшее промышленное применение.

Литература:

1. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. /М.: Недра, 1970. – 192 с.
2. Махмотов Е.С., Сигитов В.Б., Исмурзин О.Б., Кондратьев В.В., Боранбаева Л.Е. Физико-химические и реологические параметры нефтей Республики Казахстан. /Справочник на 3-х языках (казахский, русский и английский). Ч.1 – Алматы: Жибек жолы, 2008. – 629 с.
3. Махмотов Е.С., Сигитов В.Б., Боранбаева Л.Е., Дидух А.Г., Алексеев С.Г. Нефтесмеси, транспортируемые по магистральным нефтепроводам АО «КазТрансОйл». /Справочник на 3-х языках (казахский, русский и английский). Ч.2 – Алматы: Жибек жолы, 2009. – 530 с.
4. Инновационный патент РК 30239. Депрессорная присадка комплексного действия «Рандеп-5102» / Беглеров Е.А., Бекбасов Т.М., Ажгалиев Б.У. – Оpubл. 17.08.15. МПК: C10L 1/18 .
5. Бекбасов Т.М., Ажгалиев Б.У. Эффективная транспортировка нефти при низкой температуре. Депрессорная присадка нового поколения отечественного производства. // Известия Научно-Технического Общества «КАХАК». – 2018 – № 1(60) – С. 25–29.

Поступила 13 мая 2020 г.

МРНТИ 31.23

УДК 547. 972

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ *LINUM PALLESCENS* BGE

Елдосова А.Е.¹, Гемеджиева Н.Г.², Абилов Ж.А.¹, Султанова Н.А.¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби

²Институт ботаники и фитоинтродукции, КН МОН РК

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: yeldossova98@gmail.com

Впервые проведено фитохимическое исследование надземной массы *Linum pallescens* Bge. (лен бледноватый) семейства *Linaceae Dumort* (Льновые), произрастающей на территории Республики Казахстан. Установлены показатели доброкачественности растительного сырья. Используя методы плоскостной хроматографии, обнаружили флавоноиды, amino-, органические кислоты, фенолы, кумарины и углеводы. Спектрофотометрическим, фотоколориметрическим и титриметрическим методами установили количественное содержание биологически активных веществ. Методом одномерной бумажной хроматографии в сравнении со стандартными образцами идентифицировали 5 углеводов (рамноза, галактоза, глюкоза, арабиноза и ксилоза). Газо-жидкостной хроматографией установили amino- и жирнокислотный состав, в котором идентифицировали 18 amino-, 8 жирных кислот. Основные липофильные компоненты представлены линолевой, линоленовой и олеиновой кислотами. Доминирующими аминокислотами являются глутамин, лейцин, аргинин, аспарагиновая кислота и гистидин.

Ключевые слова: *Linum pallescens*, хроматография, спектрофотометрия, фотоколориметрия, титриметрия, жирные кислоты, аминокислоты, углеводы.

Алғаш рет Қазақстан өңіріндегі *Linaceae Dumort* тұқымдасына жататын *Linum pallescens* Bge өсімдігінің жер үсті бөлігінің фитохимиялық зерттеу жүргізілді. Өсімдік шикізатының сапалылығы анықталды. Беттік хроматография әдістерінің көмегімен флавоноидтар, амин қышқылдар, органикалық қышқылдар, фенолдар, кумариндер және көмірсулар анықталды. Спектрофотометриялық, фотоколориметриялық және титриметриялық әдістер арқылы биологиялық белсенді заттардың сандық мөлшері анықталды. Бір өлшемді қағаз хроматографиясы әдісімен стандартты үлгілермен салыстырғанда 5 көмірсулар анықталды (рамноза, галактоза, глюкоза, арабиноза және ксилоза). Газ-сұйықтықты хроматографиямен amino-және майқышқылдардың құрамы орнатылды, нәтижесінде 18 amino-, 8 май қышқылдар идентификацияланды. Негізгі липофильді компоненттер линоль, линолен және олеин қышқылдары болып табылды. Негізгі амин қышқылдары глутамин, лейцин, аргинин, аспарагин қышқылы және гистидин анықталды.

Тірек сөздер: *Linum pallescens*, хроматография, спектрофотометрия, фотоколориметрия, титриметрия, май қышқылдар, аминқышқылдар, көмірсулар.

For the first time, phytochemical investigations of the aerial part of *Linum pallescens* Bge. of the family *Linaceae Dumort* growing in territory of Kazakhstan were done. The qualitative of plant raw materials were determinate. Using layer chromatography methods flavonoids, amino-, organic acids, phenols, coumarins and carbohydrates were found. The quantitative content of biologically active substances was established by spectrophotometric, photocolorimetric and titrimetric methods. 5 carbohydrates (rhamnose, galactose, glucose, arabinose and xylose) were identified by one-dimensional paper chromatography in comparison

with standard samples. Gas-liquid chromatography established the amino and fatty acid composition, as a result of which 18 amino and 8 fatty acids were identified. The main lipophilic components are represented by linoleic, linolenic and oleic acids. The dominant amino acids are glutamine, leucine, arginine, aspartic acid, and histidine.

Keywords: *Linum pallescens, chromatography, spectrophotometry, photolorimetry, titrimetry, fatty acids, amino acids, carbohydrates.*

Семейство льновые (*Linaceae* Dumort) – это преимущественно травы (4 рода и около 250 видов), реже деревья, кустарники и полукустарники. Во Флоре СССР встречается 45 видов, а в Казахстане – 13. Растения произрастают на песчаных и каменистых местах, по травянистым и степным склонам, в степях. Широко распространены в Средней Азии, Западной Сибири и Западном Китае [1, 2].

В справочном издании «Растительные ресурсы СССР» имеются сведения о химическом составе некоторых видов льна: *Linum Austriacum* (Лен австрийский), *Linum Baicalense* (Лен байкальский), *Linum catharticum* (Лен слабительный), *Linum Flavum* (Лен желтый), *Linum perenne* (Лен многолетний). Обнаружены эфирное и жирное масла, алкалоиды, каротин, витамины С, Е и Р, углеводсодержащее соединение – линин. В основном растения являются источником получения масла [3].

О целебных свойствах льна и льняного масла как лекарственного, косметического препарата, продовольственного и технического продукта было известно с давних времён. В последние годы оно вновь привлекло внимание исследователей. В настоящее время в развитых странах, потребление льняного масла переживает настоящий бум, поскольку семена содержат от 32 до 48 % высококачественного жира и около 18–33 % белка, 12–26 % углеводов, богаты микроэлементами, содержат ценные органические кислоты, ферменты, витамины [4].

В народной медицине растения рода лен используется при бронхите и диарее; отвар, настой как противовоспалительное, антигельминтное и слабительное средство [4].

Объектом нашего исследования является надземная масса *Linum pallescens* Vge. (Лен бледноватый либо Лен бледноцветный).

Результаты проведенного литературного поиска свидетельствует, что химический состав *Linum pallescens* Vge. фактически не изучен. В основном многими учеными изучен химический состав и применение семян льна культурного [5–7]. В связи с этим, фитохимическое исследование биологически активных веществ вида *Linum pallescens* Vge представляет научный и практический интерес.

Экспериментальная часть.

Растительный материал. Надземная масса *Linum pallescens* Vge. (Лен бледноватый), семейства *Linaceae* (Льновые) заготовлена в Илийском районе Алматинской области в фазу цветения.

Сырье сушили до воздушно-сухого состояния, упаковывали в двойные бумажные мешки и хранили в сухом прохладном месте. Гербарные образцы растения хранятся в лаборатории растительных ресурсов Института ботаники и фитоинтродукции КН МОН РК.

Для исследования качественного состава растительного сырья, использовали методы тонкослойной хроматографии – ТСХ (Silica gel DC-Alugram 60 UV₂₅₄ фирмы MERCK art. 7739); бумажной хроматографии – БХ (бумага марки Watman S2, Германия).

Системы растворителей для БХ:

- I. Бутиловый спирт: уксусная кислота: вода (40:12.5:29)
 - II. 15 % -ная уксусная кислота
 - III. Бензол: уксусная кислота: вода (6:7:3, органическая фаза)
- ТСХ:
- IV. Хлороформ: этанол (8:2)
 - V. Хлороформ: этанол: вода (8:2:0.2)

Для проявления хроматограмм на наличие различных классов соединений использовали следующие реагенты: УФ-свет, пары аммиака, 1 %-ный раствор хлористого алюминия, 1 %-ный раствор железоаммониевых квасцов (ЖАК), о-толуидиновый и нингидриновый проявители, ванилин в концентрированной соляной кислоте, diazотированный пара-нитроанилин (ДзПНА) [8].

Показатели доброкачественности растительного сырья потеря в массе при высушивании (влажность), общая зола, экстрактивные вещества, количественное содержание биологически активных веществ определены по общепринятым методикам Государственных Фармакопей (ГФ) 11 издания и Республики Казахстан [9,10].

Условия хроматографирования

Аминокислоты: газ-носитель гелий, температура пламенно-ионизационного детектора – 300 °С, температура испарителя – 250 °С, на хромосорбе WAW. На газовом хроматографе «Карло Эрба».

Жирные кислоты: газ-носитель – гелий; пламенно-ионизационный детектор; скорость газа-носителя 30 мл/мин; температура детектора 188 °С; температура печи 230 °С; адсорбент целит 545 на хромосорбе WAW. На газовом хроматографе «Карло Эрба» – 4200».

Анализ аминокислот. Высушенное, измельченное сырье подвергли гидролизу с соляной кислотой в течение 24 часов. Полученный гидролизат выпарили досуха на роторном вакууме испарителе при 40 °С, полученный осадок растворили в сульфосалициловой кислоте, после центрифугирования со скоростью 2,5 тысяч оборотов в мин. Полученные аминокислоты элюировали через ионообменную колонку с Дауск-50. К выпаренному досуха элюату добавили свежеприготовленный 2,2-диметоксипропан и пропанол насыщенный соляной кислотой. Полученную смесь нагрели при температуре 110 °С в течение 20 минут. Следующим этапом работы было внесение в колбу свежеприготовленного ацилирующего реактива (1 объем уксусного ангидрида, 2 объема триэтиламина, 5 объемов ацетона), выпаривание образца до сухого остатка, добавление этилацетата и насыщенного раствора хлорида натрия. Этилацетатный слой анализировали на газовом хроматографе.

Анализ жирных кислот. Высушенное, измельченное сырье экстрагировали смесью хлороформ-метанол (2:1) в течение 5 минут, экстракт отфильтровали через бумажный фильтр и концентрировали досуха. Затем к полученному экстракту добавили 10 мл метанола и 2-3 капли хлористого ацетила и далее провели метилирование при 60–70 °С в специальной системе в течение 30 минут. Метанол удалили с помощью ротационного испарителя, образцы экстрагировали 5 мл гексаном и анализировали в газовом хроматографе в течение 1 часа.

В результате анализа получили хроматограммы метиловых эфиров жирных кислот. С помощью стандартных образцов идентифицировали жирные кислоты по временам выхода из хроматографической колонки. Содержание компонентов определили методом внутренней нормировки [11].

Результаты и их обсуждение. По общепринятым методикам Государственной Фармакопеи Республики Казахстан для растительного сырья (надземная масса *Linum pallescens* Vge.) определены потеря в массе при высушивании, общая зола и экстрактивные вещества.

Растение характеризуется высоким содержанием экстрактивных веществ (50,50 %), влажности (2,42 %) и зольного остатка (4,52 %), что соответствует нормам, предъявляемым к доброкачественности растительного сырья.

Используя методы двумерной хроматографии на бумаге (БХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) в различных системах растворителей (I-V) с использованием специфических проявителей: УФ-свет, пары аммиака, 1%-ный раствор хлористого алюминия, 1%-ный раствор железоммониевых квасцов (ЖАК), о-толуидиновый и нингидриновый проявители, ванилин в концентрированной соляной кислоте, диазотированный *para*-нитроанилин (ДзПНА) установили, что основными группами надземной массы растения являются окисленные формы флавоноидов, кумарины, фенолы, углеводы, органические и аминокислоты.

По стандартным методикам ГФ спектрофотометрическим, фотоколориметрическим и титриметрическим методами установили количественное содержание биологически активных веществ.

Данные по доброкачественности и содержанию основных биологически активных веществ надземной массы *Linum pallescens* Vge. приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Анализ доброкачественности и количественного содержания биологически активных веществ надземной массы *Linum pallescens* Vge.

Показатели	Содержание, % (в пересчете на абс. сухое сырье)
Влажность	2,42
Экстрактивные вещества	50,50
Общая зола	4,52
Флавоноиды	2,53
Органические кислоты	1,06
Углеводы	0,47
Кумарины	0,57
Фенолы	0,02
Аминокислоты	1,25

Из полученных данных следует, что в надземной массе исследуемого растения наблюдается наибольшее содержание флавоноидов (2,53 %), аминокислот (1,25 %); среднее – органических кислот (1,06 %); незначительное – углеводов (0,47 %), кумаринов (0,57 %) и природных фенолов (0,02 %).

В литературе имеются данные о присутствии в растениях рода лен липофильных компонентов, в связи с этим, используя метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) определен жирнокислотный состав надземной массы *Linum pallescens* Vge.

Идентификация компонентов жирных кислот проведена по стандартным растворам метиловых эфиров жирных кислот и по относительным временам удерживания [12]. Количественное определение состава анализируемой смеси осуществлен методом нормализации по площадям пиков.

Данные по исследованию жирнокислотного состава растительного сырья приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Жирнокислотный состав надземной массы *Linum pallescens* Vge.

№	Индекс кислоты	Название кислоты	Содержание, % к сумме жирных кислот
1	C _{14:0}	Миристиновая	0,3
2	C _{15:0}	Пентадекановая	0,5
3	C _{16:0}	Пальмитиновая	9,1
4	C _{16:1}	Пальмитолеиновая	0,2
5	C _{18:0}	Стеариновая	4,9
6	C _{18:1}	Олеиновая	18,1
7	C _{18:2}	Линолевая	39,3
8	C _{18:3}	Линоленовая	27,6

Из данных, приведенных в таблице 2, следует, что в исследуемом объекте содержатся 8 липофильных веществ. Основными компонентами являются ненасыщенные кислоты линолевая (39,3 %), линоленовая (27,6 %) и олеиновая (18,1 %) соответственно.

В литературе имеются сведения по содержанию в льне байкальском жирных масел до 40 %, в состав которых входят глицериды линолевой, олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот [3].

Жирные кислоты являются структурными компонентами липопротеидов клеточных мембран и участвуют в осуществлении ряда важнейших биохимических процессов в клетке, обеспечивающих жизнедеятельность организма.

Также определено содержание аминокислот в растительном образце. Известно, что аминокислоты являются исходным материалом для биосинтеза целого ряда физиологически активных соединений в растениях: ауксинов, ферментов, алкалоидов, полифенолов, витаминов. Данные по аминокислотному составу приведены в таблице 3.

Полученные данные свидетельствуют о доминирующем содержании глутамина, лейцина, аргинина, аспарагиновой кислоты и гистидина в исследуемом образце.

Кроме того, используя метод одномерной бумажной хроматографии в системе органических растворителей (I) и специфического реагента (о-толуидиновый проявитель) в сравнении с достоверными образцами идентифицировали 5 углеводов: рамноза, галактоза, глюкоза, арабиноза и ксилоза.

Таблица 3 – Аминокислотный состав надземной массы *Linum pallescens* Vge.

№№	Аминокислота	Содержание, мкг/г
1	Глицин	482
2	Аланин	596
3	Валин	380
4	Лейцин	1205
5	Изолейцин	278
6	Метионин	175
7	Фенилаланин	400
8	Пролин	570
9	Серин	190
10	Триптофан	382
11	Цистеин	82
12	Тирозин	484
13	Триптофан	196
14	Глутамин	1848
15	Аспарагиновая кислота	930
16	Лизин	255
17	Аргинин	902
18	Гистидин	642

Таким образом, впервые проведено фитохимическое исследование надземной массы *Linum pallescens* Vge, произрастающее на территории Республики Казахстан. Определены качественный и количественный состав биологически активных веществ и показатели доброкачественности растительного сырья. Различными методами хроматографии установлен amino-, жирнокислотный и углеводный компонентный состав.

Литература:

1. Флора Казахстана. Т. 6. – Алма-Ата: АН КазССР, 1963. – С. 20–23.
2. Флора СССР. Т.3. – Ленинград: АН СССР, 1935. – С. 235.
3. Растительные ресурсы СССР: цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства *Rutaceae-Elaeagnaceae*. – Ленинград: Наука, 1988. – С. 28–30.
4. Кукунов М.К., Рахимов К.Д., Аверина В.Ю., Гемеджиева Г.Н., Аталыкова М.Ф., Кузьмин Э.В. Лекарственные растения Казахстана и их использование. – Алматы: Гылым, 1996. – 90с.

5. Зеленцов С.В., Зеленцов В.С., Мошненко Е.В., Рябенко Л.Г., Современные представления о филогенеза и таксономии рода *Linum* L. и льна обыкновенного // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. – 2016. – № 1 (165). – С.106–108.
6. Гусева Д.А., Прозоровская Н.Н., Санжаков М.А., Широнин А.В. Сравнительный анализ льняного масла трех вариантов холодного отжима //Масложировая промышленность. – 2011. – № 3. – С. 30–32.
7. Курдюков Е.Е., Семенова Е.Ф., Н. А. Гаврилова Н.А., Пономарева Т.А., Шелудякова Ю.Б. Особенности химического состава льна семян //Вестник Пензенского государственного университета. – 2019. – № 4 (28). – С. 81–84.
8. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений. – Москва: Высшая Школа, 1983. – 176с.
9. Государственная фармакопея. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. 11 издание. – Москва: Медицина, 1990. – 400 с.
10. Государственная фармакопея Республики Казахстан. 1-е изд. – Алматы: Издательский дом «Жибек жолы», 2008. – 592 с.
11. Кейт С.М. Техника липидологии: Выделение, анализ и идентификация липидов. – Москва: Мир, 1975. – 322 с.
12. Горяев М.И., Евдакова Н.А. Справочник по ГЖХ органических кислот. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 561 с.

Поступила 16 мая 2020 г.

МРНТИ 31.25.19

УДК 547.26

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Жанмуханбетова А.А., Кенесова З.А., Уркимбаева П.И.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: wurwik23@gmail.com

В данной работе рассмотрено получение биodeградируемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта в целях решения экологических проблем. Методом механического смешивания синтезированы пленки на основе крахмала и поливинилового спирта (50:50 масс.%) с использованием альтернативного пластификатора и пигментирования. Исследованы механические свойства полученных биоматериалов путем определения прочности на растяжение. Установлено оптимальное содержание пищевого красителя. Для повышения прочности пленки без ухудшения ее эластичности, содержание пищевого красителя не должно превышать 0,1 г в пленочном материале. Определены степени биоразлагаемости с использованием теста на погребение в почве. Замечена зависимость эволюции степеней биodeградации от состава и количества используемых добавок и стабилизаторов в пленках.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, крахмал, карбонат кальция, биodeградируемые пленки, красители, прочность, прозрачность.

Бұл жұмыста экологиялық мәселелерді шешу үшін поливинил спирті негізінде биологиялық ыдырайтын композициялық материалдарды дайындауды қарастырамыз. Крахмал және поливинил спирті негізіндегі қабықшалар (50:50%) балама пластификатор мен пигментацияны механикалық араластыру арқылы синтезделді. Алынған биоматериалдардың механикалық қасиеттері созылу беріктігін анықтау арқылы зерттеледі. Тағамдарды бояудың оңтайлы мазмұны анықталды. Илгіштігін жоғалтпастан пленканың беріктігін арттыру үшін пленка материалында тағамдық бояудың мөлшері 0,1 г аспауы керек. Биологиялық ыдырау дәрежелері топырақта көмуге арналған тест көмегімен анықталды. Биodeградация дәрежесі эволюциясының фильмдерде қолданылатын қоспалар мен тұрақтандырғыштардың құрамы мен мөлшеріне тәуелділігі байқалды.

Тірек сөздер: поливинил спирті, крахмал, кальций карбонаты, биологиялық ыдырайтын пленкалар, бояғыштар, беріктік, мөлдірлік.

In this work, we consider the preparation of biodegradable composite materials based on polyvinyl alcohol in order to solve environmental problems. Films based on starch and polyvinyl alcohol (50:50 wt.%) were synthesized by mechanical mixing using an alternative plasticizer and pigmentation. The mechanical properties of the obtained biomaterials are studied by determining the tensile strength. The optimal content of food coloring has been established. To increase the strength of the film without compromising its elasticity, the content of food coloring should not exceed 0.1 g in the film material. The degrees of biodegradability were determined using a test for burial in the soil. The dependence of the evolution of the degrees of biodegradation on the composition and amount of additives and stabilizers used in the films was noticed.

Key words: *polyvinyl alcohol, starch, calcium carbonate, biodegradable films, dyes, strength, transparency.*

Введение. Острая экологическая проблема, такая как скопление пластиковых отходов и их влияние на окружающую среду, привела к появлению современных полимерных материалов, способных к биоразложению. Биоразлагающийся пластик – это возможно, решение всех проблем. Биоразложение – это механизм деградации отходов деятельности человека в природе под действием микроорганизмов. Биоразлагаемым называют пластик, который сохраняет свои свойства в период использования и разлагается на составляющие после эксплуатации [1]. Отличительной особенностью биоматериалов является то, что в их состав входит сырье растительного происхождения. Таким образом, после использования и захоронения упаковочных отходов впоследствии разложения в почве образуются биомасса, диоксид углерода и вода, т.е. биогумус. В Казахстане бытовые отходы практически не перерабатываются, а зачастую отправляются на свалку. В связи с этим необходима разработка новых упаковочных материалов, которые предлагают усовершенствованные функциональные возможности, меньшее воздействие на окружающую среду и экономическую выгоду.

Цель новых разработок для получения упаковочного материала заключается в том, чтобы установить общие закономерности в подборе составных компонентов и технологических параметров.

Из-за недостаточной расстановки приоритетов в отношении сокращения источников упаковки, возможности вторичной переработки, компостируемости, переработанного содержимого и политики утилизации в ближайшие годы количество отходов может увеличиться. В связи с данной проблемой и текущими требованиями к чистым пластиковым материалам возросло создание пленочных материалов с использованием биоразлагаемых полимеров для упаковки пищевых продуктов [2]. Материал на основе смеси полиолефинов и крахмала является одним из первых таких представителей [3]. В современной пищевой промышленности также широкое распространение получили пленки на основе таких природных биополимеров, как желатин, казеин, хитозан, целлюлоза и др. Интерес к потенциальному использованию упаковочных материалов из возобновляемых источников возрос. С привычной точки зрения упаковка – это система, основной целью которой является хранение и защита продуктов питания от физического ущерба при транспортировке и сбыте. Данный вид упаковки именуется «пассивной упаковкой». По истечении времени данная тенденция реформировалась в использование альтернативного упаковочного материала с положительными свойствами воздействия на хранящиеся в нем продукты питания, т.е. «активная упаковка». Для изготовления этой новой упаковки применяются материалы и композиции, способные осуществлять позитивное взаимодействие между самой упаковкой и пищевыми продуктами [4]. Активная упаковка обладает антимикробной активностью.

Стоимость производства биоразлагаемой упаковки на данный момент в разы дороже, чем привычный для всех пластиковый материал. Но с точки зрения экологии использование данного упаковочного материала и внедрение его в масштабное производство имеет будущее. Сегодня биополимеры могут быть получены из традиционного сырья, а именно продуктов нефтехимии, или из возобновляемых природных ресурсов [5]. Существует ряд требований к биоразлагаемым полимерам. Они должны комбинировать в себе ряд свойств, таких как механическая прочность, экологическая безопасность, газо- и

влагонепроницаемость, эксплуатационные и технологические свойства со способностью к биоразложению.

Современные научные работы по созданию биоразлагаемых упаковочных материалов ведутся в двух направлениях:

- разработка технологии получения композиционного полимерного материала с использованием вспомогательных веществ, которые под действием микроорганизмов могли бы разлагаться;
- разработка технологии получения композиционного полимерного материала с использованием вспомогательных веществ без способности к биоразложению.

В данном исследовании рассмотрено первое направление разработки биodeградируемых упаковочных материалов.

Известны технологии изготовления пленок и пленочных покрытий на основе крахмала. Данное вещество отличается низкой стоимостью, широкой доступностью, возобновляемостью и полной биоразлагаемостью. Крахмал является важным полисахаридом. Среди природных полимеров крахмал считается самым дешевым видом сырья, источником промышленного производства которого является картофель, кукуруза, пшеница, рис и другие растения [6]. Биоразлагаемые пленки использовались во множестве областей применения с различными аспектами из-за универсальности их свойств и факторов окружающей среды. Интерес к потенциальному использованию упаковочных материалов из возобновляемых источников возрастает с каждым днем. Смесь крахмала с различными компонентами для разработки новых биоразлагаемых пленок исследуется постоянно. В научной публицистике было отдано много труда для разработки полимеров на основе крахмала с целью снижения воздействия на окружающую среду нефтехимического сырья и краткосрочного поиска замены синтетических термопластичных полимеров.

Поливиниловый спирт (ПВС) – это искусственный, гибкий и биоразлагаемый полимер в виде белого порошка. Он легко растворяется в воде и способен образовывать пленку. Данный полимер не имеет токсического воздействия, практически безвреден при использовании, обладает превосходными механическими и барьерными свойствами. ПВС является достаточно дорогостоящим сырьем по сравнению с конкурирующими дешевыми термопластичными материалами, такими как полиэтилен, полипропилен и поливинилхлорид. Отсюда следует, что получение композитов поливинилового спирта с добавлением более биodeградируемых, дешевых и легко обрабатываемых наполнителей или полимеров является абсолютным решением для одновременного снижения стоимости и увеличения скорости биоразложения дорогостоящего ПВС [7]. Пленка на основе поливинилового спирта отличается химической и механической стойкостью, прозрачностью, прочностью и отсутствием токсичности. Изменяя состав и варьируя количество пластификатора, красителя, можно синтезировать пленку разной прочности, цвета и эластичности.

Обычной практикой является включение глицерина в качестве пластификатора для синтеза пленок. Однако зачастую пластификация глицерина имеет временный характер и может мигрировать в упакованную пищу [8]. В данной работе пленки на основе поливинилового спирта и крахмала получали методом полива на стеклянную поверхность с последующим высушиванием при комнатной температуре. Для синтеза биологически разлагающихся пленок в качестве пластификатора решено было заменить глицерин на карбонат кальция, а для получения окрашенного прозрачного материала использовался пищевой краситель. Для определения необходимых эксплуатационных

свойств были проведены опыты на разрывную прочность и биоразлагаемость синтезированных пленок.

Материалы и методы. Для получения биоразлагаемых составов использовалось следующее сырье:

- поливиниловый спирт с молекулярной массой 145000 ПВА. Он был использован в качестве термопластичной матрицы;
- картофельный крахмал был использован в качестве агента биоразложения;
- карбонат кальция (CaCO_3) использовался в качестве пластификатора для снижения температуры стеклования ($T_{ст}$) и для повышения гибкости и обрабатываемости крахмала и ПВС, поскольку крахмал лишь частично совместим с ПВС;
- ледяная уксусная кислота;
- пищевой краситель красного цвета.

Приготовление смесей ПВС/крахмал. В предлагаемой работе пленки готовили механическим перемешиванием в присутствии пластификатора карбоната кальция в несколько стадий по следующей методике: поливиниловый спирт (ПВС) и крахмал были взяты в качестве исходных реагентов. Раствор ПВС получали полным растворением в дистиллированной воде при температуре $70-75^\circ\text{C}$ в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной термометром на водяной бане. Перемешивание продолжали до того момента, пока раствор не стал прозрачным. Затем в смесь был прилит растворенный в дистиллированной воде крахмал, смешанный с пищевым красителем. Скорость перемешивания – 200 об/мин. Для достижения рН 3-4 в смесь была добавлена ледяная уксусная кислота. Последним для обеспечения однородности раствора был добавлен карбонат кальция. Пленки разливали в чашки Петри и сушили при температуре 25°C (рисунок 1). В результате были синтезированы 4 рецептуры пленок на основе поливинилового спирта и крахмала с процентным содержанием карбоната кальция соответственно 0,5%, 0,75%, 1% и контрольный образец без использования пластификатора. Содержание пищевого красителя также варьировалось от 0,05–0,1 г.



Рисунок 1 – Синтезированные пленки на основе поливинилового спирта и крахмала до высушивания

Определение прочности пленки на разрыв проводили по ГОСТ 14236-81 [9] на разрывной машине F-1000 без предварительного кондиционирования пленки.

Биоразложение биополимерных пленок определялось путем оценки потери веса с течением времени после захоронения в плодородной почве [10]. Исследуемые образцы синтезированной пленки были разрезаны на полоски шириной 1 см и длиной 7 см, взвешены и закопаны в почву. В конце периода испытаний, а именно через 80 дней, полоски из пленки были извлечены из почвы, промыты дистиллированной водой и высушены. Высушенные пленки взвешивали, чтобы рассчитать потерю веса. Степень биodeградации рассчитывается по формуле:

$$\Delta M_{\text{б}} = \frac{\Delta M_{\text{ср}} + \Delta M_{\text{к}}}{\Delta M_{\text{ср}}} \times 100$$

где $\Delta M_{\text{б}}$ – степень биodeградации; $\Delta M_{\text{ср}}$ – среднее значение начального веса образца; $\Delta M_{\text{к}}$ – среднее значение конечного веса образца.

Результаты и обсуждение. В данной работе были исследованы образцы пленок на основе поливинилового спирта и крахмала, содержащих карбонат кальция в процентном содержании от 0,5 % до 1 % и пищевой краситель в количестве от 0,05 до 0,1 г. Изменения прочности при разрыве ($\sigma_{\text{р}}$, МПа) для пленок в зависимости от их состава приведены на рисунке 2.

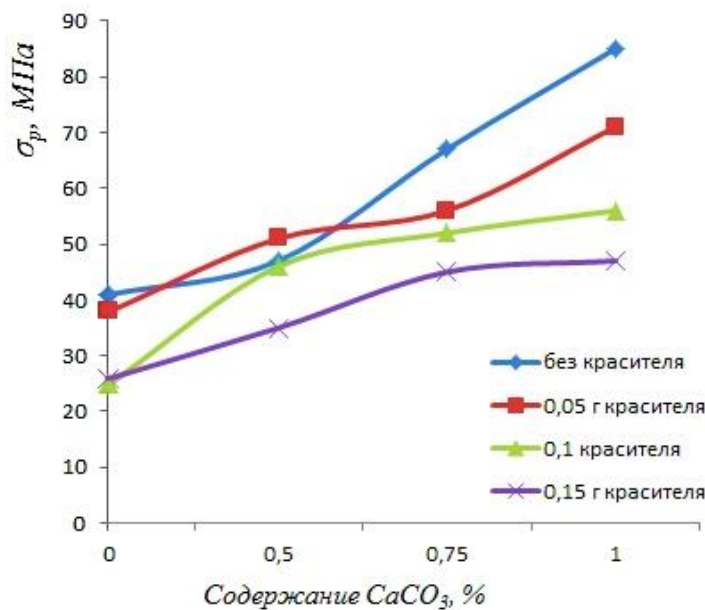


Рисунок 2 – Изменение прочности при разрыве пленок на основе ПВС и крахмала в зависимости от содержания в них карбоната кальция и пищевого красителя

Для сравнения приведены значения прочности при разрыве (41,5 МПа) для пленки без содержания в ней пищевого красителя. Показатель прочности при разрыве ($\sigma_{\text{р}}$) пленок на основе ПВС и крахмала увеличивается с увеличением содержания карбоната кальция и при уменьшении содержания пищевого красителя. В отсутствии пищевого красителя в составе пленки показатель прочности заметно увеличивается, как показано на рисунке 2. Как

рассмотрено, введение карбоната кальция в смесь ПВХ/крахмал улучшает физико-механические свойства полученных пленок. Содержание пищевого красителя не должно превышать 0,1 г в пленке, при более высоком содержании – пленки получаются ломкими. Следует, что для повышения прочности пленки без ухудшения ее эластичности оптимальным является содержание 0,05 г пищевого красителя и 1 % карбоната кальция в составе пленки.

В конце периода испытаний образцы были извлечены из почвы, промыты дистиллированной водой и помещены в эксикатор для достижения постоянного веса. Затем образцы были взвешены для определения среднего значения конечного веса. Используя вышеуказанную формулу для определения потери веса образцов на основе поливинилового спирта и крахмала было выявлено, что после 80 дней захоронения в почве образцы имели следующие степени биodeградации:

- 27,69 % для образца 1 (без CaCO_3);
- 31,08 % для образца 2 (0,5 % CaCO_3);
- 33,18 % для образца 3 (0,75 % CaCO_3);
- 36,00 % для образца 4 (1% CaCO_3).

Полученные данные представлены в виде диаграммы для наглядного анализа на рисунке 3. Опираясь на полученный результат, можно сделать вывод, что образец 4 имел наиболее высокую степень биodeградации. Данный факт свидетельствует о зависимости степени биodeградации от количества пластификатора в образце. С увеличением содержания карбоната кальция, скорость биоразложения также увеличивается.

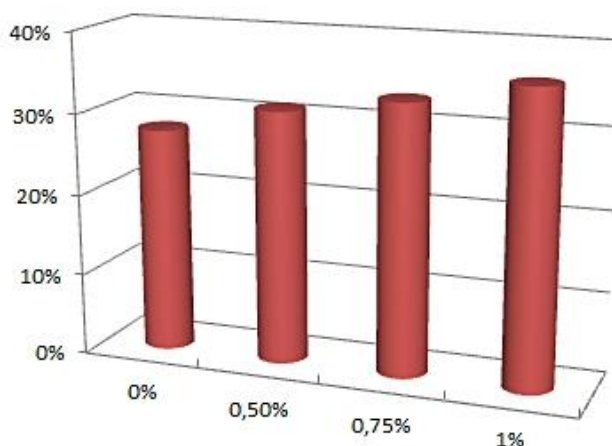


Рисунок 3 – Графическое представление значений потери веса полимерных смесей на основе ПВХ и крахмала, захороненных в почве после 80 дней

Эти результаты привели нас к выводу, что полимеры на основе поливинилового спирта и крахмала могут подвергаться биodeградации в почве.

Проведенные исследования показывают перспективность применения биodeградируемых полимерных материалов на основе крахмала с добавлением ПВХ для изготовления упаковочных материалов.

Заключение. В предложенной работе путем механического смешивания были получены пленки на основе крахмала и поливинилового спирта (50:50 масс. %). В качестве пластификатора был использован карбонат кальция, в качестве красителя – пищевой

краситель. Показано, что с увеличением концентрации карбоната кальция прочность на растяжение увеличивается. При увеличении содержания красителей в исходной смеси с 0,5 до 1,5 % прозрачность пленок уменьшается, а ломкость увеличивается. Определены степени биодegradации четырех образцов полученных пленок путем исследования биоразложения пленок в почве. Установлено, что с увеличением процентного содержания карбоната кальция в смеси, степень биодegradации растет.

Литература:

1. Halden R.U. Plastics and health risks // Annual Review of Public Health J. – 2010 – Vol. 31, №1. – P. 179–194.
2. Pereira Jr. V.A., Queiroz de Arruda I.N., Stefani R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as Time–Temperature Indicators for application in intelligent food packaging // Food Hydrocolloids J. – 2015. – Vol. 43. – P. 180–188.
3. Russo M.A., O’Sullivan C., Rounsefell B., Halley P.J., Truss R., Clarke W. The anaerobic degradability of thermoplastic starch // Potential biodegradable food packaging materials, Bioresource Technology J. – 2009. – Vol. 100. – P. 1705–1710.
4. Bambang Kuswandi, Jumina K. Active and intelligent packaging, safety, and quality controls // Fresh-Cut Fruits and Vegetables J. – 2020. – Vol. 34. – P. 243–294.
5. Мусская О.Н., Кулак А.И. Пленочные композиционные материалы на основе гидроксипатита и поливинилового спирта // Журнал нанофизики. – 2015. – № 1. – С. 2–5.
6. Priya B., Gupta K, Pathania D., Singha A. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre // Carbohydrate Polymers. – 2014. – Vol. 109. – P. 171–179.
7. Iriani E. S., Tun Tedja I., Sunarti T. C., Richana N., Yuliasih I., Effect of polyvinyl alcohol and corn hominy on improvement of physical and mechanical properties of cassava starch-based foam // European Journal of Scientific Research. – 2012. – Vol. 81, №1. – P. 47–58.
8. Das M., Chowdhury T. Heat sealing property of starch based self-supporting edible films // Food Packaging and Shelf Life J. – 2016. – Vol. 9. – P. 64–68.
9. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – Введ. 1981-01-07. – М.: Изд-во стандартов, 2010.
10. Parvin F., Rahman M.A., Islam J.M.M., Khan M.A., Saadat A.H.M. Preparation and characterization of starch/PVA blend for biodegradable packaging material // Advanced Materials Research. – 2010. – Vol. 123, №2. – P. 351–354.

Поступила 20 апреля 2020 г.

МРНТИ: 61.45.36

УДК: 547.978:66.084.7

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КАК СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТЕНИЙ ВИДА *LIMONIUM GMELINII*

Касымова Д.Т., Алиева А.Б., Жузеева М.С., Жусупова Г.Е.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

e-mail: k_dariya_@mail.ru

*В представленной работе приведен краткий обзор ультразвуковой (УЗ) экстракции, используемой как эффективный способ получения комплекса биологически активных веществ (БАВ) из растительного сырья. Рассмотрены основные технологические параметры процесса УЗ экстракции, указаны преимущества и недостатки метода. Представлен механизм действия ультразвука на растительные клетки и основные факторы, влияющие на данный процесс. УЗ экстракция была выбрана для совершенствования и интенсификации технологии получения субстанции из растений вида *Limonium gmelinii* (L. gmelinii). Отработаны основные факторы, влияющие на диффузию БАВ из сырья в экстрагент, а именно концентрация этилового спирта, соотношение сырья и экстрагента, время и кратность экстракции. Установлена высокая эффективность и экономические преимущества ультразвуковой экстракции в сравнении с используемым ранее методом двукратной мацерации. Полученные в исследовании числовые соотношения по выходу и содержанию дубильных веществ можно использовать при расчете взаимозаменяемости корней и надземной части в производстве фитопрепаратов.*

Ключевые слова: *Limonium gmelinii*, комплекс БАВ, дубильные вещества, ультразвуковая экстракция, диффузия, валидация, фармацевтическая субстанция.

*Ұсынылған жұмыста өсімдік шикізатынан биологиялық белсенді заттар кешенін (ББЗ) алудың тиімді тәсілі ретінде қолданылатын ультрадыбыстық (УД) экстракцияға қысқаша шолу келтірілген. УД экстракция процесінің негізгі технологиялық параметрлері қарастырылған, әдістің артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген. Ультрадыбыстың өсімдік жасушаларына әсер ету механизмі және бұл процеске әсер ететін негізгі факторлар көрсетілген. УД экстракция *Limonium gmelinii* (L. gmelinii) өсімдіктері түрінен субстанция алудың технологиясын жетілдіру және қарқындату үшін таңдалынып алынған. Шикізаттан экстрагентке ББЗ диффузиясына әсер ететін негізгі факторлар қарастырылды, атап айтқанда этил спиртінің концентрациясы, шикізат пен экстрагенттің арақатынасы, экстракцияның уақыты мен еселігі. Ультрадыбыстық экстракцияның тиімділігінің жоғарылығы мен экономикалық артықшылықтары бұған дейінгі қолданылған екі реттік мацерация әдісімен салыстырылып анықталған. Зерттеулер нәтижесінде илегіш заттардың шығымы мен құрамы бойынша алынған сандық қатынастарды фитопрепараттар өндірісінде өсімдік тамыры және жер үсті бөлігінің өзара алмасуын есептеу кезінде қолдануға болады.*

Тірек сөздер: *Limonium gmelinii*, ББЗ кешені, таниндер, ультрадыбыстық экстракция, диффузия, валидация, фармацевтикалық зат.

*The given article presents a short review of ultrasound extraction to obtain a complex of biologically active substances (BAS), main technological parameters as well as the advantages and disadvantages of the method. Ultrasonic extraction was employed to improve and intensify the technology for obtaining drug substances from *Limonium gmelinii* (*L. gmelinii*). In addition, influencing factors, including ethanol concentration, ethanol-raw material ratio, extraction time and frequency rate of extraction, which affect diffusion of biologically active substances from raw material to extractant, were optimized. It was found that ultrasonic extraction is significantly better than the previously used method of double maceration in terms of high efficiency and economic advantages. The numerical ratios of the yield and content of tannins obtained in the study can be used in calculating the interchangeability of roots and aerial parts in production of phytopreparations.*

Keywords: *Limonium gmelinii*, a complex of biologically active substances, tannins, ultrasonic extraction, diffusion, validation, pharmaceutical substance.

Введение. Территория Казахстана характеризуется разнообразием ландшафтов, включающих леса, горы, пастбища, сенокосные угодья, лесостепи и др., что в сочетании с климатическими условиями обуславливает биоразнообразие и богатый видовой состав флоры [1, 2]. Особенно ценными являются эндемические зоны в горах Каратау, Западном Тянь-Шане, отличающиеся уникальными природными комплексами и оригинальными по флористической композиции сообществами. На данный момент насчитывается более 13 тыс. видов растений, из которых 1525 вошли в «Аннотированный список видов лекарственных растений Казахстана» [3]. Однако потенциальными для медицинского использования могут стать только те биологически активные растения, которые имеют промышленные запасы, доступны для сбора, являются возобновляемыми, экологически безопасными, научно и практически значимыми, а их заготовка экономически рентабельной. Таким дикорастущим лекарственным сырьем являются корни и надземная часть растений вида *L. gmelinii* с уже доказанным широким спектром терапевтической активности и включенные в Государственную Фармакопею Республики Казахстан [4]. Поиск новых подходов к рациональному выделению фармацевтической субстанции из растений вида *L. gmelinii*, как эффективно действующего ингредиента получаемых на ее основе потенциальных фитопрепаратов в виде гелей, суппозиториев, таблеток и других лекарственных форм, является актуальной и важной задачей. В данной статье предлагается использование ультразвуковой экстракции с целью усовершенствования технологии извлечения комплекса БАВ из исследуемого растительного сырья. Данный способ извлечения экстрактивных веществ позволяет достичь выхода субстанции, сравнимого с 48-часовой классической мацерацией, а значит, менее трудоемок и оперативен, а также экономически выгоден.

Основная часть. Растительная фармацевтическая субстанция согласно определению GMP [5] представляет собой продукт, получаемый после обработки растительного сырья с помощью таких методов, как экстракция, дистилляция, отжим, фракционирование, очистка, концентрирование и ферментация. Для получения субстанции из исследуемых растений вида *L. gmelinii* растительное сырье подвергалось сушке, измельчению и водно-спиртовой экстракции с последующим концентрированием экстракта досуха в мягких условиях. Данный способ не требует сложного оборудования, прост в исполнении и показал хороший выход биологически активного комплекса экстрактивных веществ [6]. Однако, как показывает анализ литературы, данный метод теряет популярность ввиду ряда недостатков, таких как длительность и трудоемкость; возможное испарение экстрагента, неполнота

извлечения БАВ, меньшие выходы по сравнению с другими способами экстракции [7]. В связи с этим развиваются альтернативные способы экстрагирования – ремацерия, турбоэкстракция, ультразвуковая и микроволновая экстракции, перколяция, экстракция сжиженными газами и другие [7, 8].

Механизм процесса экстрагирования заключается в массопередаче БАВ из внутренних клеточных структур растительного материала в экстрагент до достижения равновесных концентраций по закону Фика [9]. Процессы диффузии БАВ происходят внутри частиц сырья за счет смачивания растворителем и их десорбции, далее осуществляется перенос веществ в пределах диффузионного пограничного слоя и в завершении их перенос движущимся экстрагентом [10, 11]. И как установлено скорость этих процессов зависит от гидродинамических условий и скорости перемешивания, разности концентраций, температуры, вязкости и природы растворителя, размера молекулы диффундирующего вещества и продолжительности процесса [9]. Так, высушивание сырья ведет к гибели пристенного слоя протоплазмы растительной клетки, в результате чего она становится полупроницаемой перегородкой и способна к диализу. Измельчение сырья способствует увеличению площади поверхности раздела фаз, но при этом учитывается недопустимость ослизнения при чрезмерно тонком помоле. Коэффициент молекулярной диффузии, влияющий на плотность потока вещества, согласно уравнению Эйнштейна прямо пропорционален продолжительности и температуре экстракции, однако необходимо руководствоваться экономическими соображениями длительности процесса и термолабильностью фитохимической композиции [9]. Такой технологический параметр, как кратность экстракции, а именно добавление свежих порций растворителя к биомассе, также благотворно воздействует на диффузию за счет разности концентраций в сырье и экстрагенте.

Учитывая перечисленную многофакторность процесса экстракции и особенности изучаемых растений, можно достичь более полного извлечения из них комплекса БАВ.

Метод ультразвуковой экстракции многими авторами рассматривается как способ интенсификации в технологии получения экстрактов. Спектр волн, участвующих в ультразвуке, называется ультразвуковыми волнами, а частоты этих волн выше звукового диапазона (> 20 кГц) и ниже микроволновых частот (до 10 МГц). Организовать процесс можно прямым воздействием ультразвука на образец с помощью зонда или косвенно в УЗ ванне через стенки сосуда с образцом. В последнем случае эффективность экстракции ниже, так как частота звуковых волн постоянна и недостаточно высока (20 или 40 кГц) [12].

УЗ воздействие основано на принципе акустической кавитации, которая разрушает клеточные структуры. С ростом ультразвуковой мощности возрастает количество кавитационных пузырей, коллапс которых приводит к локальным скачкам температуры и давления [13]. Этот процесс и облегчает повреждение растительных клеток. Схематично данный механизм изображен на рисунке 1.

Исследование растительного материала сканирующей электронной микроскопией показало, что изначально клетки сырья гладкие и непористые. Экстракция растворителем истощает их и приводит к появлению разрывов и складок. Между тем, УЗ экстракция ведет к изменению формы и полному повреждению клеточных стенок. Показано, что полнота извлечения паклитаксела возрастает с увеличением мощности ультразвука в диапазоне от 80 до 380 В, и выход после однократной УЗ экстракции в течение 10 мин при 380 В сопоставим с обычной четырехкратной экстракцией в растворителе [13].

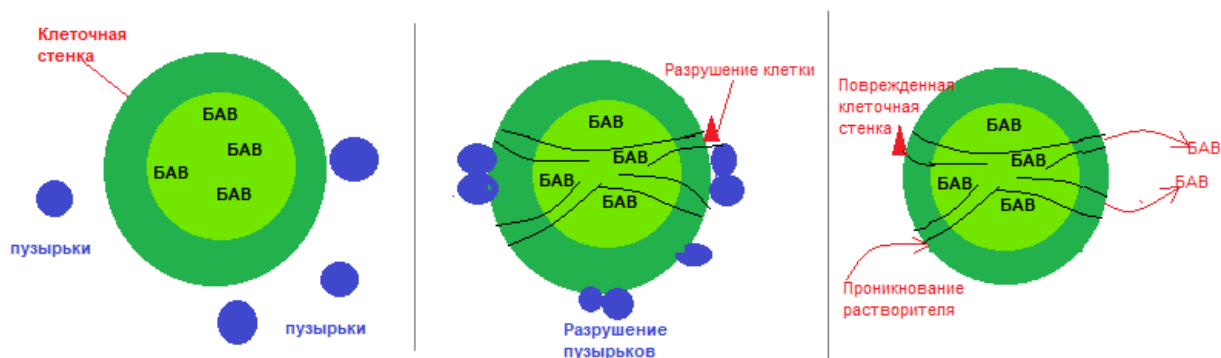


Рисунок 1 – Механизм образования пузырьков при УЗ воздействии на растительные клетки и их разрушение

При проведении анализа влияния ультразвука на извлечение флавоноидов из зеленой массы гречихи было установлено, что их более высокий выход достигается в 100 раз быстрее по сравнению с традиционной экстракцией [14], а процесс экстракции семян томатов за счет интенсификации процесса УЗ сокращается с 48 минут до 8–10 [15]. Аналогичен пример более полного выхода экстрактивных веществ из семян пажитника за 60 мин воздействия ультразвуком, сравнимые с 5-ти часовой динамической мацерацией. Однако авторами отмечено, что обработка ультразвуком экстракта более 1 часа приводит к деструкции БАВ и его инактивации [16]. В исследовании [17] при обработке ультразвуком более 40 мин также происходили деструктивные процессы и снижение выхода экстрактивных веществ. Данный момент является критическим в применении ультразвука, способного изменять не только конформационные структуры молекул и их пространственную ориентацию, а также деформировать молекулярные цепочки, вести к деполимеризации, образованию макрорадикалов за счет механохимических реакций [8]. Чтобы препятствовать этим последствиям, нужно строго регулировать длительность процесса, анализировать качество экстракта на содержание БАВ или добавлять специальные добавки, как стабилизаторы, антиоксиданты и консерванты [18]. Это касается и контроля мощности, и частоты ультразвука, так как вследствие слишком высоких значений этих технологических параметров имеются сведения о разрушении полисахаридов [19], падении антиоксидантной активности полифенолов [20]. Так, в работе [21] поддерживали частоту 40 кГц для экстракции флавоноидов и фенолов с целью сохранения их антиоксидантной активности, а интенсификацию процесса проводили улучшением качества экстрагента, варьированием времени и температуры обработки сырья. Диапазон 150–250 В ультразвука определен как оптимальный для экстракции флавоноидов из коричника камфорного 75 % этиловым спиртом в течение 15–25 мин [22]. В обзорной статье [23] сообщается об увеличении выхода субстанции при применении ультразвука по сравнению с обычной экстракцией от 20 % до 53 % и что ультразвуковое воздействие практически не влияет на химическую структуру экстрагируемых веществ.

При разработке оптимальных условий ультразвуковой экстракции важными остаются все вышеназванные факторы (природа растворителя, температура, время и другие), так как процесс мацерации подчиняется законам диффузии и зависит от этих технологических параметров. В настоящей работе проведена оптимизация и совершенствование технологии получения субстанции из корней и надземной части растений вида *L. gmelinii* методом УЗ экстракции. Учтены были требования современного фармацевтического рынка к разработке

новых продуктов, а именно предусмотрены единые правила № 19 от 26.09.2017, № 24 от 06.08.2019, утвержденные в рамках ЕАЭС, и национальные нормативные документы [24, 25].

Исходя из этого, первым этапом работы служил входной контроль измельченных корней и надземной части растений вида *L. gmelinii* на основании фармакопейных методов и установлена его доброкачественность по показателям: «микроскопия», «подлинность», «фармакогностические испытания», «содержание влаги», «примеси», «количественное определение аналитических маркеров» [4].

Ранее было установлено, что оптимальным экстрагентом для исследуемых растений является этиловый спирт, а наилучшей температурой будет комнатная, так как при низких температурах происходит осаждение слизей, пектинов и других балластных веществ, исключается деструкция БАВ [6]. Отработка технологии проводилась с установлением следующих параметров – концентрации этилового спирта, соотношения сырья и экстрагента, времени, кратности экстракции и степени измельченности сырья.

Для первого этапа эксперимента проводили УЗ экстракцию растений 30 %, 50 % и 70 % этиловым спиртом в качестве экстрагента при температуре 30 °С в течение 30 минут в трех параллельных опытах. Далее отфильтрованный экстракт концентрировали досуха на роторном испарителе при температуре 40–45 °С. На выходе получили кристаллический порошок коричневого цвета, взвешивали и определяли в нем количественное содержание дубильных веществ методом комплексонометрии в пересчете на танин. Выход субстанции из надземной части и содержание в ней дубильных веществ меньше на 4–5 % в сравнении с корнями, что позволяет при дальнейшем производстве учесть количественную взаимозаменяемость сырья (рисунки 2 и 3).

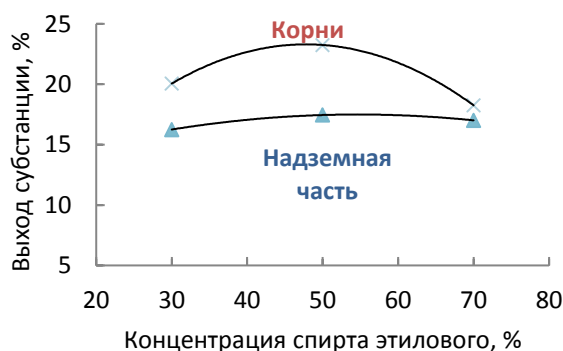


Рисунок 2 – Зависимость показателя выхода субстанции (%) от концентрации этилового спирта (%)

Согласно полученным данным, использование этилового спирта различных концентраций в качестве экстрагента позволяет получить хороший выход субстанции. Количественное определение дубильных веществ в полученных экстрактах показывает максимальное их содержание в субстанциях корней и надземной части, полученных применением 50 % этилового спирта, который, следовательно, будет наилучшим экстрагентом для исследуемого лекарственного сырья в условиях УЗ экстракции.

Вторым этапом определяли оптимальное соотношение сырья и экстрагента для повышения выхода экстрагируемых веществ. Как видно из рисунков 4 и 5, результат по выходу субстанции из растений вида *L. gmelinii* растет с увеличением их соотношения, однако содержание дубильных веществ изменяется незначительно, и для более экономного расходования растворителя оптимальным будет соотношение 1:5.

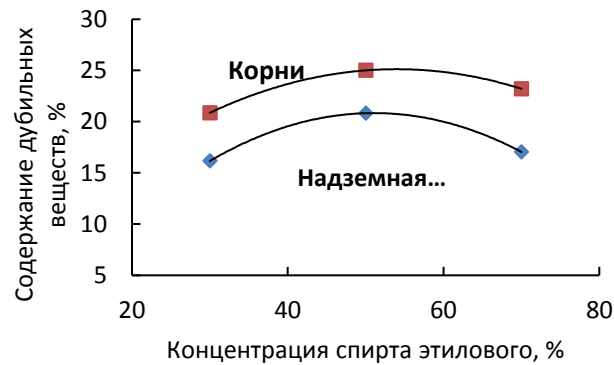


Рисунок 3 – Зависимость содержания ДВ в субстанции (%) от концентрации этилового спирта (%)

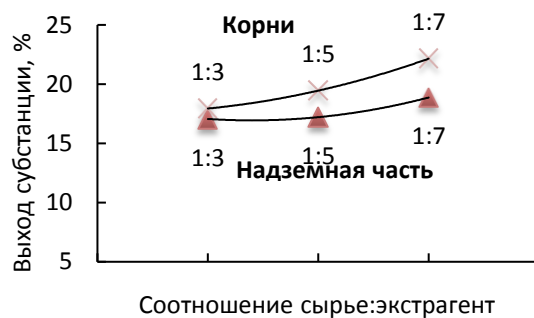


Рисунок 4 – Зависимость показателя выхода субстанции (%) от соотношения сырья: экстрагент

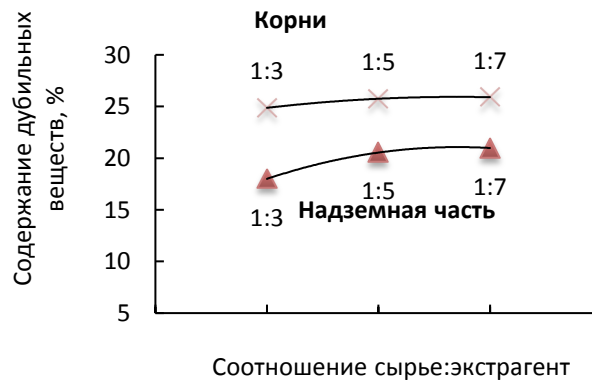


Рисунок 5 – Зависимость содержания ДВ в субстанции (%) от соотношения сырья: экстрагент

В дальнейшем проводилась валидация приемлемого времени ультразвуковой экстракции. Изменяли продолжительность процесса (30, 45, 60, 120 мин) при неизменной температуре, равной 30 °С, и соотношения сырья и экстрагента как 1:5.

Выход субстанции и дубильных веществ, полученных из надземной части и корней, с продолжительностью времени экстракции до 45 мин возрастает и остается неизменным до 60 мин (рисунки 6 и 7). Это подтверждает высокую эффективность технологии получения субстанции УЗ экстракцией за короткий период времени. Далее, как видно из рисунков 1, 6 и

7, происходит значительное уменьшение этих показателей, что можно объяснить возможной деструкцией экстрактивных веществ.

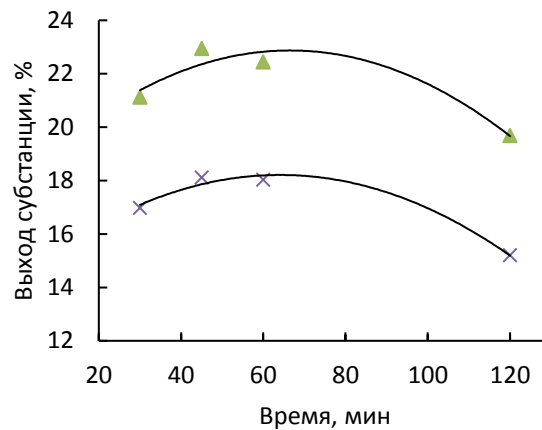


Рисунок 6 – Зависимость содержания показателя выхода субстанции (%) от времени экстракции (мин)

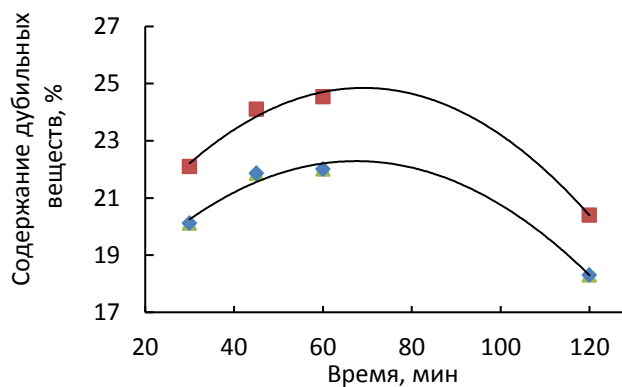


Рисунок 7. Зависимость содержания показателя выхода субстанции (%) от времени экстракции (мин)

При определении оптимальных условий экстракции также учитывали полноту извлечения дубильных веществ в зависимости от кратности экстракции. Экстрагирование проводили в две ступени при соотношении сырья и экстрагента 1:5 в течение 45 минут при 30 °С. К отфильтрованному сырью после первой экстракции добавляли свежую порцию водного спирта (50 %) и повторно проводили обработку ультразвуком при тех же условиях. Отфильтрованные водно-спиртовые экстракты объединяли и концентрировали при температуре 40–45 °С в вакууме досуха. Согласно экспериментальным данным (таблица 1) следует, что кратность экстракции не оказывает существенного влияния на повышение выхода субстанции из корней и надземной части растений вида *L. gmelinii*. Проведение процесса в одну ступень по описанной технологии позволяет извлечь комплекс БАВ в полном количестве.

Выводы. Использование инновационных методов извлечения биологически активных веществ из лекарственного растительного сырья, таких как ультразвуковая экстракция, являются наиболее быстрым по времени, с высоким выходом экстрактивных веществ и эффективным для внедрения в производство. Применение данного метода широко освещено

в литературе и успешно реализовано для извлечения различных групп БАВ, таких как полифенолы, флавоноиды, полисахариды и других.

Таблица 1 – Выход субстанций, выделяемых из корней и надземной части растений вида *L. gmelinii*, в зависимости от кратности УЗ экстракции

Сырье	Кратность экстракции	Объем экстракта, мл	Выход субстанций из растительного сырья, %	Содержание суммы дубильных веществ в субстанциях, %
Корни	1	338	23,88	23,56
	2	620	24,57	24,29
Надземная часть	1	355	19,09	20,37
	2	610	20,11	21,03

Установлен механизм действия ультразвука на растительные клетки и основные факторы, влияющие на данный процесс. Согласно полученным результатам, извлечение дубильных веществ из растений вида *Limonium gmelinii* также осуществимо использованием УЗ экстракции. Показатель их содержания в корнях достигает 24 %, в надземной части 20 %. Хороший результат получен и по выходу фармацевтической субстанции: из корней он составляет в среднем 24 %, из надземной части – 20 %. Полученные в исследовании числовые соотношения по выходу и содержанию дубильных веществ можно использовать при расчете взаимозаменяемости корней и надземной части в производстве фитопрепаратов. Стоит также отметить оперативность, эффективность и экономические преимущества разработанной технологии в сравнении с используемым ранее методом двухкратной 48-часовой мацерации. Оптимальные условия для ультразвуковой однократной экстракции исследуемых растений: длительность 45 мин, экстрагент – 50 % этиловый спирт, соотношение сырья и экстрагента, равное 1:5.

Литература:

1. Грудзинская Л.М., Гемеджиева Н.Г. Список лекарственных растений Казахстана. – Алматы: Ғылым, 2012. – 123 с.
2. Пятый национальный доклад Республики Казахстан о биологическом разнообразии. – Астана, 2014. // <https://www.cbd.int/doc/world/kz/kz-nr-05-ru.pdf>.
3. Грудзинская Л.М., Г. Гемеджиева, Н.В. Нелина, Ж.Ж. Каржаубекова. Аннотированный список лекарственных растений Казахстана: Справочное издание. – Алматы, 2014. – С. 111–115.
4. Государственная фармакопея Республики Казахстан. – Алматы: Издательский дом «Жибек жолы», 2008. – Т. 1. – 592 с.; 2009. – Т.2. – 804 с.; 2014. – Т.3. – 872 с.
5. WHO guidelines on good manufacturing practices (GMP) for herbal medicines. – Geneva: WHO Press, 2007. – 92 с.
6. Жусупова Г.Е., Абилов Ж.А., Рахимов К.Д. Способ получения суммарного полифенольного комплекса из корней кермека Гмелина. / Патент РК. – №14418, 15.06.2004.
7. Гнездилова К.И. Технология изготовления настоек различными методами. // Международный научный журнал «Символ науки». – 2018. – № 1–2. – С. 173–174.
8. Конищев А.С., Баурин П.В. Традиционные и современные методы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки. // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». – 2011. – №3. – С. 49–54.

9. Чуешов В.И. Промышленная технология лекарств. /под ред. В.И. Чуешова. – Харьков: МТК-Книга 2002. – Т. 2. – 570 с.
10. Милевская В.В. Кинетика извлечения биологически активных веществ из лекарственного растительного сырья различными способами экстракции. // Вестник Московского университета. – 2017. – №6. – Т. 58. – С. 281–289.
11. Пономарев В. Д. Экстрагирование лекарственного сырья. – М.: Медицина, 1976. – 202 с.
12. Nelly Medina-Torres. Ultrasound Assisted Extraction for the Recovery of Phenolic Compounds from Vegetable Sources // Agronomy. – 2017. – Vol. 7. – P. 1–19.
13. Kyung-Wan Yoo, Jin-Hyun Kim. Kinetics and Mechanism of Ultrasound-assisted Extraction of Paclitaxel from *Taxus chinensis*. // Biotechnology and Bioprocess Engineering. – 2018. – №23. – P. 532–540.
14. А.В. Апаева, Э.Т. Ямансарова, О.С. Куковинец, О.Б. Зворыгин. Влияние ультразвукового облучения на извлечение флавоноидов из зеленой массы гречихи. // Вестник Башкирского университета. – 2016. – Т. 21. – С. 69–72.
15. П.Г. Думитраш, М.К. Болога, Т.Д. Шемякова. Ультразвуковая экстракция биологически активных соединений из семян томатов. // Электронная обработка материалов. – 2016. – 52. – С. 47–52.
16. Белокуров С.С., Флисюк Е.В., Смехова И.Е. Выбор метода экстрагирования для получения извлечений из семян пажитника сеного с высоким содержанием биологически активных веществ. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2019. – 8(3). – С. 35–39.
17. Jayalakshmi Ramasamy. Response Surface Optimization of Flavonoids from *Andrographis echinoides*. // Pharmacognosy Magazine. – 2019. – Vol.15. – Issue 65. – P. 547–556.
18. Muñoz-Márquez DB, Martínez-Ávila GC, Wong-Paz JE, Belmares-Cerda R, Rodríguez-Herrera R, Aguilar CN. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from *Laurus nobilis* L. and their antioxidant activity. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2013. – 20(5). – P. 1149–1154.
19. Wu W., Huang T., Xiang F. Polyethylene glycol-based ultrasonic-assisted enzymatic extraction, characterization, and antioxidant activity in vitro and in vivo of polysaccharides from *Lonicerae japonica* leaves. // Food Sci Nutr. – 2019. – P. 3452–3462.
20. Xiaoyu Li, Zhenyu Wang, Lu Wang. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phenolic antioxidants from *Malus baccata* (Linn.) Borkh. using response surface methodology. // J. Sep. Sci. – 2013. – Vol. 36. – P. 1652–1658.
21. Jing Zhou. Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction and Radical-Scavenging Capacity of Phenols and Flavonoids from *Clerodendrum cyrtophyllum* Turcz Leaves. // PLOS ONE. – 2013. – Vol. 8. – Issue 7. – P.68392.
22. Zaizhi Liu. Application of a Combined Homogenate and Ultrasonic Cavitation System for the Efficient Extraction of Flavonoids from *Cinnamomum camphora* Leaves and Evaluation of Their Antioxidant Activity in vitro. // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2019. – P. 1–12.
23. Kamaljit Vilku, Raymond Mawson, Lloyd Simons, Darren Bates. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry. // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2008. – Vol. 9. – P. 161–169.
24. Рекомендация Коллегии Евразийской экономической комиссии. О Руководстве по валидации процесса производства лекарственных препаратов для медицинского применения: утв. 26 сентября 2017 года, № 19.
25. Рекомендация Коллегии Евразийской экономической комиссии. О Руководстве по контролю рисков микробной контаминации лекарственного растительного сырья, растительных фармацевтических субстанций (препаратов на основе лекарственного растительного сырья) и лекарственных растительных препаратов: утв. 6 августа 2019 года, № 24.

Поступила 11 мая 2020 г.

МРНТИ 31.21.19

УДК 547.789.1

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ТИАЗОЛА КАК СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ И ФЛУОРОФОРОВ

Маркина Д.Б.^{1,2}, Бельская Н.П.¹, Калугин С.Н.²,
Цукерман М.В.², Асылханов Ж.С.², Нуржанова А.А.³

¹Уральский федеральный университет 620002, Екатеринбург, Российская Федерация,

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

³Институт биологии и биотехнологии растений МОН РК,

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: kalugin_sn_org@mail.ru

Возможность применения биологически активных производных 1,3-тиазола в медицине, биологии, сельском хозяйстве, а также флуоресцентных и полупроводниковых веществ в химии материалов требует технологичных и доступных способов введения в структуру гетероциклического соединения заместителей, создающих не только необходимые пространственные и электронные эффекты, но и ответственных за те или иные практические свойства. В статье описаны результаты исследования ростстимулирующей активности 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола на растениях–фиторемедиантах. Показано, что обработка растворами производного тиазола повышает ростовые показатели и биомассу растений. Установлено, что испытанное гетероциклическое соединение интенсифицирует аккумуляцию хлорорганических соединений в надземной и корневой системах растения. В работе осуществлен синтез серии новых 2-(4-фенил-1,3-тиазол-2-ил)-(пиридинил)акрило-нитрилов, которые являются потенциальными флуорофорами. Данные соединения могут быть использованы как фотоактивные материалы, хемо- и биосенсоры. Определены особенности синтеза тиазолов, включающих дополнительный гетероциклический фрагмент (пиридины и изохинолин), а также предложены оптимальные условия их получения с использованием реакций Ганча и Кневенагеля.

Ключевые слова: тиазол, пиридин, реакция Ганча, реакция Кневенагеля, тиаамид, флуоресценция, интенсификаторы, фиторемедиация.

1,3-тиазолдың биологиялық белсенді туындыларын медицинада, биологияда, ауыл шаруашылығында, сондай-ақ материалдар химиясындағы флуоресцентті және жартылай өткізгіш заттарды пайдалану мүмкіндігі тек кеңістіктік және электронды эффектілерді ғана емес, гетероциклді қосылыстың құрамына алмастырғыштарды енгізудің технологиялық тұрғыдан жетілдірілген және қол жетімді әдістерін қажет етеді, белгілі бір практикалық қасиеттерге жауап береді. Мақалада өсімдіктер – фиторемедианттардағы 2-амин-4-фенил-1,3-тиазолдың өсуге ықпал ететін белсенділігін зерттеу нәтижелері сипатталған. Тиазол туындысының ерітінділерімен емдеу өсу көрсеткіштері мен өсімдік биомассасын жоғарылататыны көрсетілді. Тексерілген гетероциклді қосылыс өсімдіктің жер үсті және тамыр жүйелерінде органохлорлы қосылыстардың жиналуын күшейтетіні анықталды. Ықтимал флуорофорлар болып табылатын жаңа 2-(4-фенил-1,3-тиазол-2-жыл)-(пиридинил) акрилонитрилдер синтезделді. Бұл қосылыстарды фотоактивті материалдар, химия- және биосенсорлар ретінде пайдалануға болады. Тиазолдардың синтезінің ерекшеліктері, оның ішінде қосымша гетероциклді фрагмент (пиридиндер және изохинолин) анықталды, Ганч және Кневенагель реакцияларың қолдана отырып оларды дайындаудың оңтайлы шарттары ұсынылды.

Тирек сөздер: тиазол, пиридин, Ганч реакциясы, Кневенгель реакциясы, тиоамид, флуоресценция, күшейткіштер, фиторемедиация.

The possibility of using biologically active derivatives of 1,3-thiazole in medicine, biology, agriculture, as well as fluorescent and semiconductor substances in the chemistry of materials, requires technologically advanced and affordable ways of introducing substituents into the structure of a heterocyclic compound, creating not only the necessary spatial and electronic effects, but also responsible for certain practical properties. The article describes results of the study growth-stimulating activity of 2-amino-4-phenyl-1,3-thiazole on plants - phytoremedants. It was shown that treatment with solutions of the thiazole derivative increases the growth indices and plant biomass. It was found that the tested heterocyclic compound intensifies the accumulation of organochlorine compounds in the aerial and root systems of the plant. A series of new 2-(4-phenyl-1,3-thiazol-2-yl)-(pyridinyl)acrylonitriles, which are potential fluorophores, was synthesized. These compounds can be used as photoactive materials, chemo- and biosensors. The features of the synthesis thiazoles, including an additional heterocyclic fragment (pyridines and isoquinoline), were determined, and optimal conditions for their preparation using the Ganch and Knevenagel reactions were proposed.

Keywords: thiazole, pyridine, Ganch reaction, Knevenagel reaction, thioamide, fluorescence, intensifiers, phytoremediation.

Введение. В настоящее время тиазолы широко применяются в медицине и сельском хозяйстве в качестве противовоспалительных, болеутоляющих, антимикробных, анти-ВИЧ, противоопухолевых, антитуберкулезных веществ, а также средств защиты растений (гербициды и стимуляторы роста растений), с целью их использования как биофлуоресцентных меток и фотоактивных материалов [1–4].

В частности, производные бензотиазола, содержащие при атоме азота остаток уксусной кислоты, известны в качестве средств повышения урожайности зерновых культур, как при предпосевной обработке, так и при опрыскивании всходов водными растворами.

В этой связи, представляет интерес исследование ростстимулирующей активности 2-амино-4-фенил-1,3-оксазина на растениях – фиторемедиантах с целью дальнейшего его использования в качестве интенсификатора фиторемедиационной технологии очистки почв от загрязнителей.

Кроме того, производные 1,3-тиазола привлекают все большее внимание к себе благодаря своим фотофизическим свойствам [5], вследствие чего открывается возможность применения этих гетероциклических соединений как биофлуоресцентных меток и фотоактивных материалов [6,7].

Исследования [8,9], посвященные синтезу флуоресцентных тиазолов, показывают сильную зависимость фотофизических свойств от электронной природы заместителей в положениях 2, 4 и 5 ядра тиазола и их комбинаций.

В работе Бельской Н.П. и коллег [10] показано влияние структуры на фотофизические свойства тиазолов с целью получения новых флуорофоров на основе тиазольного ядра (рисунки 1).

Еще одной важной деталью при разработке новых флуорофоров с длинноволновым излучением является молекулярная конфигурация, которая может включать различные типы спейсеров (связей, циклических структур и атомов), которые связывают отдельные фрагменты / заместители / кольца [11]. Различные π - π связующие были использованы для увеличения конъюгативной системы (двойная и тройная связь, гетероциклы, азо- или азиновая группа) у атома тиазола С5 [12].

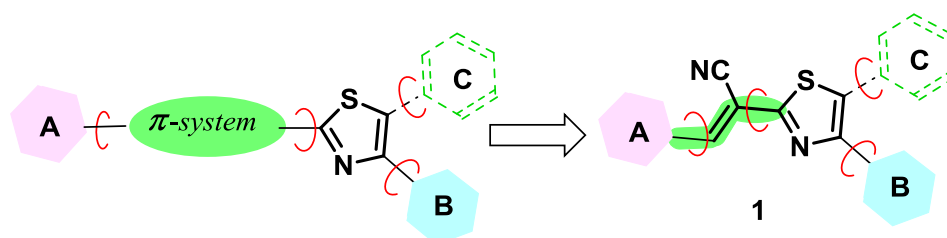


Рисунок 1 – Дизайн структуры замещенных тиазолов

Еще одной важной деталью при разработке новых флуорофоров с длинноволновым излучением является молекулярная конфигурация, которая может включать различные типы спейсеров (связей, циклических структур и атомов), которые связывают отдельные фрагменты / заместители / кольца [11]. Различные π - π связующие были использованы для увеличения конъюгативной системы (двойная и тройная связь, гетероциклы, азо- или азиновая группа) у атома тиазола С5 [12].

Поэтому, ещё одной целью данной работы является разработка оптимального метода получения потенциальных флуорофоров на основе тиазола, окруженных двумя ароматическими или гетероароматическими кольцами, причем одно из которых (у атома С2) отделено от ключевого гетероцикла акрилонитрильным фрагментом. Конкретно в данной работе в качестве гетероароматического заместителя А использовались пиридиновое и хинолиновое кольца (рисунок 1).

Ввиду большой практической значимости тиазолов и их производных, предложены различные методы их синтеза по реакциям Ганча, Черника, Кука-Хейлборна, Габриэля и других [13]. Наиболее распространенным методом синтеза производных данного гетероцикла остается синтез Ганча – взаимодействие тиоамидов с α -галогенкетонами или эфирами [14]. Конденсация Ганча – является одним из простых и удобных методов синтеза замещенных тиазолов из тиоамидов.

Реакция (рисунок 2) протекает как нуклеофильная атака атома серы тиоамида на атом углерода, α -галогенкетона, в результате которой образуется промежуточный тиоимидат. Последующие стадии циклизации и дегидратации приводят к соответствующим тиазолам.

Исходя из доступности исходных реагентов, простоты выполняемой процедуры, мы использовали синтез Ганча для построения тиазольного цикла с необходимым набором заместителей или функциональных групп. Следует отметить, что в зависимости от структуры исходного тиоамида и бромкарбонильного соединения в литературе предлагаются различные условия (растворитель, катализатор, температурный режим). Для обеспечения эффективности намеченного синтеза и его селективности мы провели оптимизацию условий.

Методы и объекты исследования.

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance II (400 МГц для ^1H).

Реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах с «Sorbfil» UV-254. Визуализация компонентов осуществлялась с помощью коротковолнового УФ-излучения (254 и 365 нм). Растворители высушивали и перегоняли в соответствии с общеизвестными процедурами.

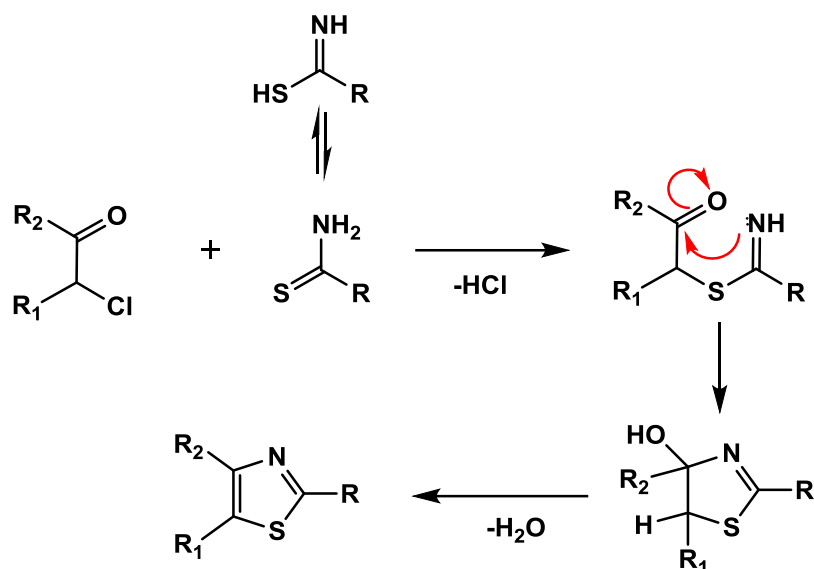


Рисунок 2 – Механизм реакции Ганча

2-Цианоэтанттиоамид, галогенкарбонильные соединения и арилальдегиды были получены от Acros Organics и использовались без дальнейшей очистки.

В ходе работы исследовали влияние 2-амино-4-фенилтиазола на рост и развитие растений – фиторемедиантов: *Xanthium strumarium* и *Cucurbita pepo L. Pumpkin* [15].

В процессе онтогенеза изучили основные закономерности роста и развития растений. Через каждые 5 дней, от начала всходов растений, измеряли высоту растений, отмечали вегетативные и генеративные фазы развития растений и учитывали их продолжительность.

Содержание пестицидов в почве и воде определяли с помощью стандартных методов ЕРА на GC/ECD хроматографе HP 6890 с использованием капиллярной колонки HP-5 и электронно-захватного детектора. Образцы проб и воды отбирали по стандартному методу ЕРА 600/4-83-020, 600/4-84-043. Опыты были проведены в трехкратной повторности.

Синтез 2-амино-4-фенилтиазола

К смеси 24 г ацетофенона и 30,4 г тиомочевины добавляют 50,8 г иода. Смесь нагревают в автоклаве на водяной бане в течение 24 часов, а затем разбавляли водой и продолжали нагревать до тех пор, пока не образуется гомогенный раствор. Небольшое количество серы отфильтровывают; фильтрат охлаждают и подщелачивают водным аммиаком. Выделившееся кристаллическое основание отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 2-амино-4-фенилтиазола с т.пл. 147 °С составляет 85%.

Синтез исходных тиоамидов

2-Цианоэтанттиоамид (2 ммоль) растворили в 2 мл этанола (EtOH), добавили 2 ммоль соответствующего гетероциклического альдегида и 0,1 ммоль N-метилморфолина (NMM) для получения соединений **b1**, **b2**, **b3**, **b4**. Реакционную смесь перемешивали при 60°C с обратным холодильником в течение 2-4 часов, пока анализ ТСХ не показал отсутствие исходных компонентов. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили.

2-циано-3-(пиридин-3-ил)проп-2-енттиоамид (**b2**). Выход 85%, желто-оранжевый порошок, Тпл = 179-181 °С. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ, м.д.: 6.95–7.07 (2H, m, H Ar); 7.20–7.55 (2H, m, H Ar); 3.43 (2H, br s, NH2); 2.80 (1H, s, =CH).

Синтез исходных 2-циано-(4-(фенил)-ацетонитрилов

2-Цианоэтанттиоамида (5 ммоль) растворили в 5 мл этанола (EtOH), добавили 5 ммоль бромацетофенона для получения соединений **c1**, **c2**, **c3**, **c4**. Реакционную смесь

перемешивали при кипении с обратным холодильником в течение 2-6 часов пока анализ ТСХ не показал отсутствие исходных компонентов. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили.

2-циано-(4-(фенил)-ацетонитрил (с2). Выход 79 %, коричневатый порошок, Тпл = 58-60 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ, м.д.: 6.89-7.03 (2H, m, H Ar); 6.82-7.47 (5H, m, H Ph); 3.41 (1H, s, =CH); 2.1 (2H, s, -CH₂).

Синтез 2-(4-фенил-1,3-тиазол-2-ил)-(пиридинил)акрилонитрилов

Метод А. Галогенкарбонильное соединение (1 ммоль) добавили к раствору тиамида **b** (1 ммоль) в изопропанол (i-PrOH; 1 мл) или этаноле (EtOH; 1 мл) для получения соединений **a1**, **a2**, **a3**, **a4**. Смесь перемешивали при кипении с обратным холодильником в течение 1-8 ч до тех пор, пока анализ тонкослойной хроматографий (ТСХ) не показал отсутствие исходного тиамида. Полученную смесь разбавляли EtOH (1,0 мл) и охлаждали на бане с ледяной солью в течение 1 часа. Осадок отфильтровывали, промывали водно-этанольным раствором (20 мл, 1: 1) и сушили.

Метод Б. Альдегид (0,01 ммоль) и N-метилморфолин (0,01 мл, 0,1 ммоль) добавляли к раствору тиазола **c** (2 ммоль) в ДМФА (2,0 мл). Смесь перемешивали при 60 °С в течение 1,5-2 ч до тех пор, пока анализ ТСХ не показал отсутствие исходного тиазола. Полученную смесь разбавляли этанолом (2,0 мл) и охлаждали на бане с ледяной солью в течение 1 часа. Осадок собирали фильтрацией, промывали водно-этанольным раствором (20 мл, 1:1) и сушили.

2-(4-фенил-1,3-тиазол-2-ил)-(пиридин-3-ил)акрилонитрил (a2). Выход 67%, желтый порошок, Тпл = 165-169 °С. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО) δ, м.д.: 6.91-7.48 (5H, m, H Ph); 7.59–7.82 (2H, m, H Ar); 7.87-7.93 (2H, m, H Ar); 3.43 (1H, s, =CH) 2.67 (1H, s, =CH).

Результаты и обсуждение. Растения – фиторемедианты после высадки в почву обработаны 0,001 % раствором 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола. Результаты влияния этого гетероциклического соединения на рост *Xanthium strumarium* и *Cucurbita pepo L. Pumpkin* приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние обработки *Xanthium strumarium* и *Cucurbita pepo L. Pumpkin* 0,001 % раствором 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола на рост растений – фиторемедиантов

Вариант опыта	Высота растений, см	Длина корня, см	Биомасса, г
<i>Xanthium strumarium</i>			
Загрязненная пестицидами почва	65,09±2,10	9,59±0,20	9,80±0,30
Загрязненная пестицидами почва, опрысканная раствором 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола	72,12±2,50	10,18±0,60	18,50±0,40
<i>Фиторемедиант Cucurbita pepo L. pumpkin</i>			
Загрязненная пестицидами почва	51,54±2,52	8,27±0,70	18,50±1,30
Загрязненная пестицидами почва, опрысканная раствором 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола	66,0±3,54	9,12 ±0,72	24,54±1,04

Табличные данные показывают, что 2-амино-4-фенил-1,3-тиазол оказывает рост-стимулирующее действие и увеличивает высоту растений на (10 – 28) %, длину корня – (6–10) %, биомассу – (30 – 80)%.

Содержание хлорорганических пестицидов в вегетативных органах *Xanthium strumarium* и *Cucurbita pepo L. Pumpkin*, высаженных на загрязненной пестицидами почве, обработанных и необработанных раствором 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола приведены в таблице 2.

Результаты показывают, что после обработки почвы 0,001 % раствором 2-амино-4-фенил-1,3-тиазола содержание хлорорганических пестицидов в вегетативных органах растений-фиторемедиантов увеличивается. Таким образом, 2-амино-4-фенил-1,3-тиазол интенсифицирует технологию очистки почв от пестицидов.

Таблица 2 – Содержание хлорорганических пестицидов в вегетативных органах *Xanthium strumarium* и *Cucurbita pepo L. Pumpkin*

Варианты опыта	Концентрация пестицидов в наземной части растения, мкг/кг	Концентрация пестицидов в подземной части растения, мкг/кг
<i>Xanthium strumarium</i>		
Без обработки	106,8 ± 5,1	247,0 ± 10,5
С обработкой	118,1 ± 10,3	439,0 ± 10,0
<i>Cucurbita pepo L. Pumpkin</i>		
Без обработки	163,4 ± 17,5	339,8 ± 12,5
С обработкой	193,4 ± 13,5	391,5 ± 11,5

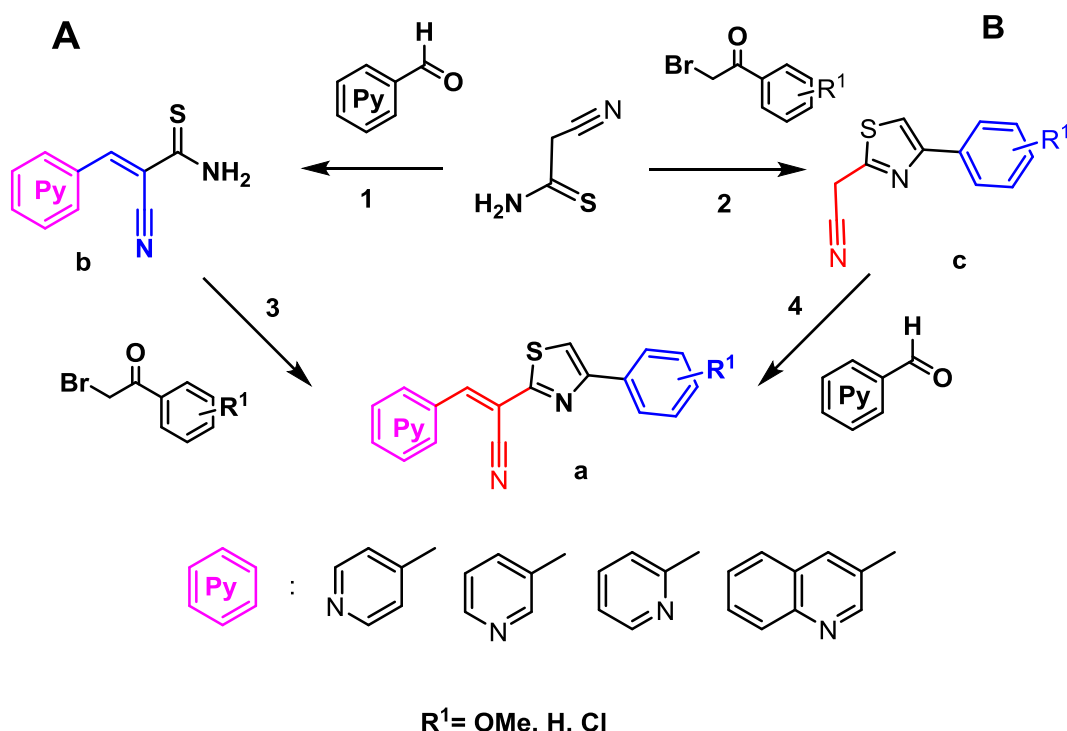
В данной статье описан простой и удобный метод получения данных тиазолов на основе классической реакции Ганча, представленный на рисунке 3.

Следует отметить, что одни и те же производные тиазола можно получить двумя способами (методы А, В) используя в качестве исходного реагента циантиоацетамид с различной последовательностью стадий. Так, конденсация циантиоацетамида с различными альдегидами пиридинового ряда по реакции Кневенагеля, мы получили серию 2-(4-фенил-1,3-тиазол-2-ил)-(пиридинил)акрилонитрилов, которые далее включали в реакцию Ганча для образования тиазольного цикла (метод А). Второй метод основан на получении 2-тиазолацетонитрила, последующая конденсация которого с соответствующим гетероциклическим альдегидом, приводила к желаемому продукту (метод В).

Результаты экспериментальных исследований по оптимизации условий синтеза производных тиазола приведены в таблице 3.

Влияние растворителей было изучено для серии тиазолов, полученных по методу А. Как видно из таблицы 3, взаимодействие бромацетофенона с исходными тиоамидами в изопропиловом спирте происходит быстрее, чем в этиловом спирте и практически так же, как и в ДМФ. Однако, выходы целевых продуктов несколько выше в этаноле.

В реакциях по методу В использовали только этиловый спирт. Этот метод оказался более эффективным для получения соединения **a3** (выход 63%), чем метод А, где выходы этого продукта не превысили 50%.



Условия реакций: 1 – EtOH, 60 °C, N-MM; 2 – EtOH, 60 °C; 3 – IPEA, 80 °C; 4 – EtOH, 78 °C, N-MM

Рисунок 3 – Два метода синтеза 2-(4-фенил-1,3-тиазол-2-ил)-(пиридинил)акрилонитрилов

Таблица 3 – Исследование оптимальных условий для синтеза тиазолов

№	Соединение	Py	R1	Растворитель	Время, ч	Выход, %	Метод
1	a1	Pyridin-4-yl	H	<i>i</i> -PrOH	2	87	A
2	a2	Pyridin-3-yl	H	<i>i</i> -PrOH	2	67	A
3	a3	Pyridin-2-yl	H	<i>i</i> -PrOH	6	46	A
4	a4	Quinolin-3-yl	H	<i>i</i> -PrOH	4	74	A
5	a1	Pyridin-4-yl	H	EtOH	2	75	A
6	a2	Pyridin-3-yl	H	<i>i</i> -PrOH	2	58	A
7	a3	Pyridin-2-yl	H	<i>i</i> -PrOH	6	32	A
8	a4	Quinolin-3-yl	H	<i>i</i> -PrOH	4	65	A
9	a1	Pyridin-4-yl	H	ДМФА	2	63	A
10	a2	Pyridin-3-yl	H	ДМФА	2	51	A
11	a3	Pyridin-2-yl	H	ДМФА	6	33	A
12	a4	Quinolin-3-yl	H	ДМФА	4	55	A
13	a1	Pyridin-4-yl	H	<i>i</i> -PrOH	2	85	B
14	a2	Pyridin-3-yl	H	<i>i</i> -PrOH	2	64	B
15	a3	Pyridin-2-yl	H	<i>i</i> -PrOH	6	63	B
16	a4	Quinolin-3-yl	H	<i>i</i> -PrOH	4	70	B

Время реакции в значительной степени зависит от природы гетероцикла. Так, оказалось, что наиболее трудно реагирует тиоамид, содержащий 2-пиридин-илиденовый фрагмент в реакции Ганча, а также 2-пиридинальдегид в реакции Кневенагеля. Напротив, быстрее и с большим выходом было получено соединение **a1**, содержащее 4-пиридин. Производные 3-хинолина и 3-пиридина показали умеренные значения выхода (60 – 70 %).

Заключение. В результате выполненной работы получен 2-амино-4-фенил-1,3-тиазол – потенциальный интенсификатор фиторемедиационной технологии очистки почв от стойких хлорорганических загрязнителей. С использованием реакций Ганча и Кневенагеля подобраны оптимальные условия, обеспечившие селективный синтез 2-(4-фенил-1,3-тиазол-2-ил)-(пиридинил)акрилонитрилов с умеренными и хорошими выходами. Полученные соединения являются потенциальными сенсорами в биологии и медицине.

Работа выполнена в рамках проекта МОН РК (2018 – 2020 г.г.) № AP 05131348 «Технология получения интенсификаторов фиторемедиационной технологии очистки почв от стойких органических, неорганических загрязнителей и радионуклидов».

Проф. Бельская Н.П. благодарит грант РФФИ № 9-03-00720А. за финансовую поддержку.

Литература:

1. Ходжибаев Ю. Синтез, превращения и свойства бициклических функциональных производных тиазола и 1,3,4-тиадиазола. // Автореф. докт. хим. наук: 02.00.03 – Органическая химия – 1999.– 50 с.
2. Дианов В.М. Функциональные производные тиазоло- и имидазоазолов: синтез, превращения и биологическая активность. // Автореф. докт. наук: 14.04.02. - Фамацевтическая химия, фармакогнозия – Самара, 2012.– 46 с.
3. Khanfar M.A., Reiner D., Hagenow S., Stark H. Design, synthesis, and biological evaluation of novel oxadiazole- and thiazole-based histamine H3R ligands. // Bioorg. Med. Chem. – 2018. – № 26. – P. 4034–4046.
4. Arora P., Narang R., Nayak SK., Singh SK., Judge V. 2,4-Disubstituted thiazoles as multitargeted bioactive molecules. // Med Chem Res. – 2016. – № 25. – P. 1717–1743.
5. Yang, Cao J., He Y., Yang J.H., Kim T., Peng X., Kim J.S. Macro-/micro-environment-sensitive chemosensing and biological imaging. // Chem. Soc. Rev. – 2014. – № 46. – P. 4563-4601.
6. Pradhan T., Jung H.S., Jang J.H., Kim T. W., Kang C., Kim J.S. Chemical sensing of neurotransmitters. // Chem. Soc. Rev. – 2014 – № 43. – P. 4684–4713.
7. Луговик К.И. Новые производные тиофена и тиазола. Синтез и фотофизические свойства. // Автореф. канд. наук: 02.00.03 - Органическая химия – Екатеринбург, 2018. – 30 с.
8. Kammel R., Tarabova D., Vana J., Machalicky, Nepras M., Hanusek J. Structurefluorescence relationships in 2-aryl-5-(2'-aminophenyl)-4-hydroxy-1,3-thiazoles // J. Mol. Struct. – 2019. – № 1175. – P. 804–810.
9. Radhakrishnan R., Sreejalekshmi K.G. Computation design, synthesis, and structure property evaluation of 1,3-thiazole-based color-tunable multi-heterocyclic small organic fluorophores as multifunctional molecular materials. // J. Org. Chem. – 2018. – №7. – 3453–3466.
10. Lugovik K.I., Popova A.V., Eltyshv A.K., Benassi E., Belskaya N.P. Synthesis of thiazoles bearing aryl enamine/aza-enamine side chains: effect of the π -conjugated spacer structure and hydrogen bonding on photophysical properties. Eur. J. Org. Chem. – 2017 – № 28. – P. 4175–4187.

11. Suntsova P. O., Eltyshev A. K., Pospelova T. A., Slepukhin P. A., Benassi E., Belskaya N. P. Design and synthesis of disubstituted and trisubstituted thiazoles as multifunctional fluorophores with large Stokes shifts. // *Dyes and Pigments*. – 2019. – № 166. – P. 60–71.
12. Tao T., Ma BB., Peng YX., Wang XX., Huang W., You XZ. Asymmetrical/symmetrical D- π -A/D- π -D thiazole-containing aromatic heterocyclic fluorescent compounds having the same triphenylamino chromophores. // *J. Org. Chem.* – 2013. – №78. – P. 8669–79.
13. Chaubet G. et al. The Hantzsch reaction of α -halocarbonyl compounds with thioureas is the most commonly used method for the synthesis of 2-amino-1,3-thiazoles. // *Tetrahedron*. – 2011 – № 67. – P. 4897–4904.
14. Xiabing M., Ablajan K., Obul M., Seydimemet M., Ruzi R., Wenbo L. Facial one-pot, three-component synthesis of thiazole compounds by the reactions of aldehyde/ketone, thiosemicarbazide and chlorinated carboxylic ester derivatives. // *Tetrahedron*. – 2016. – Vol.72, № 18. – P. 2349–2353.
15. Нуржанова А.А., Калугин С.Н., Байжуманова Р.А., Митрофанова А.А., Жумашева Ж.Е. Индуцированная фиторемедиация загрязненных пестицидами почв с помощью производных оксана // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2013. – Т.15, № 3(4). – С.120–125.

Поступила 11 мая 2020 г.

МРНТИ: 52.47.29

УДК 547.912.66

РАЗРАБОТКА РАДИАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА

Полатхан А.А., Бекбасов Т.М., Кенесова З.А., Мун Г.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: polathanaziza@mail.ru

В статье приведен синтез новых материалов с функцией присадок на основе этиленвинилацетата (ЭВА). Использовались полимерные депрессорные присадки на основе этиленвинилацетата (ЭВА) двух видов ЭВА-40 и ЭВА-240. Были исследованы реологические характеристики нефти с добавлением присадок и температура потери текучести. Установлено, что добавление присадок на основе этиленвинилацетата (ЭВА) способствует снижению температуры потери текучести с 12°C (без присадок) до 0°C. Выявлено влияние добавления присадок к нефти на ее вязкостные характеристики. Так, показатель при 10°C сменился с 75,3 мПа·с на 16,1 мПа·с, а при 20°C с 11,5 мПа·с до 7,7 мПа·с. В работе установлено, что наиболее оптимальной добавкой для улучшения реологических свойств является присадка ЭВА240:Ст. Кроме того, определена оптимальная доза радиационного облучения для модификации – 140 кГр.

Ключевые слова: этиленвинилацетат, присадки, температура потери текучести, реологические характеристики, радиационное облучение, модификация, бутилметакрилат, бутилакрилат, стирол.

Мақалада этиленвинилацетаты (ЭВА) негізіндегі қоспалар функциясы бар жаңа материалдар дайындалды. Этил-винилацетаты (ЭВА) полимерлі депрессорлық қоспалар ЭВА-40 және ЭВА-240 екі түрінде қолданылды. Қоспалар мен құйылатын майдың реологиялық сипаттамалары зерттелді. Этиленвинилацетатына (ЭВА) негізделген қоспаларды қосу кірістілік стрессінің температурасын 12°C-тан (қоспасыз) 0°C-қа дейін төмендетуге көмектесетіні анықталды. Мұнайға қоспалар қосудың оның тұтқырлық сипаттамаларына әсері анықталды. Сонымен, 10°C температурадағы көрсеткіш 75,3 мПа·с-тан 16,1 мПа·с-қа, ал 20°C-та 11,5 мПа·с-тан 7,7 мПа·с-қа өзгерді. Реологиялық қасиеттерді жақсарту үшін ең оңтайлы қоспа ЭВА240:Ст қоспасы екендігі анықталды. Сонымен қатар, модификация үшін сәулеленудің оңтайлы дозасы анықталды - 140 кГр.

Тірек сөздер: этилин винил ацетаты, қоспалар, құю температурасы, реологиялық сипаттамалары, сәулелену, модификация, бутил метакрилаты, бутил акрилаты, стирол.

The article synthesized the preparation of new materials with the function of additives based on ethylene-vinyl acetate (EVA). Ethylene vinyl acetate (EVA) polymer pour point depressants were used in two types of EVA-40 and EVA-240. The rheological characteristics of the oil with the addition of additives and the pour point were investigated. It has been found that the addition of additives based on ethylene-vinyl acetate (EVA) helps to reduce the temperature of the yield stress from 12° C (without additives) to 0° C. The effect of adding additives to oil on its viscosity characteristics has been revealed. So, the indicator at 10°C changed from 75.3 mPa·s to 16.1 mPa·s, and at 20°C from 11.5 mPa·s to 7.7 mPa·s. It was found that the most optimal additive for improving the rheological properties is the additive EVA240:St. In addition, the optimal dose of radiation exposure for modification was determined - 140 kGy.

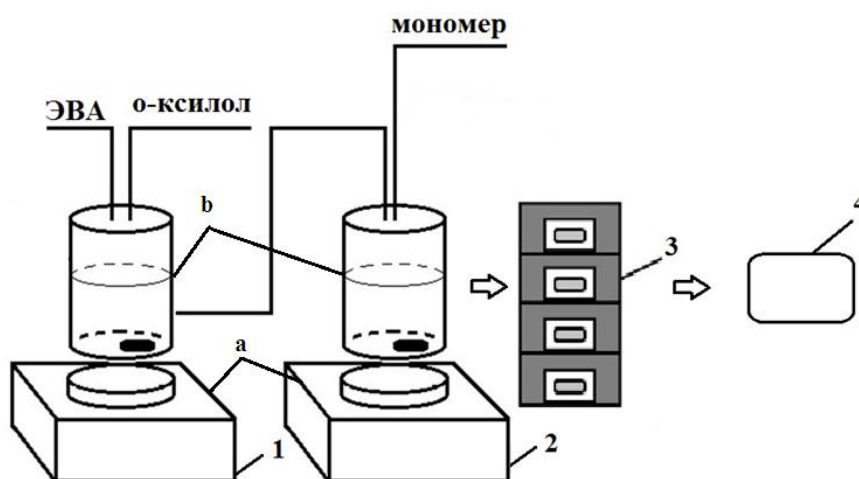
Keywords: ethylene-vinyl acetate, additives, pour point, rheological characteristics, radiation exposure, modification, butyl methacrylate, butyl acrylate, styrene.

Введение. В настоящее время производство дизельного топлива высокого качества невозможно без использования присадок различного функционального назначения [1]. Также добыча, подготовка и транспортировка сырой нефти представляет собой серьезную проблему для нефтедобывающих компаний при низких температурах. Во время транспортировки нефти от месторождения до нефтеперерабатывающего завода нефтедобывающие компании используют наиболее предпочтительный и экономичный способ, который позволяет транспортировать нефть в условиях низких температур – это добавление депрессорных присадок для обеспечения текучести нефти [2].

Актуальным является создание новых материалов, а, следовательно, и новых технологий, способствующих изменениям производства и улучшению реологических свойств нефти. Такие технологии включают процессы модификации, радиационные технологии и технологии для производства новых материалов. Материалы, способные улучшать, изменяя качество реологических свойств нефти, представляют собой полимерные нефтяные добавки [4].

Исходные вещества. Этиленвинилацетат (ЭВА) (использовали два вида ЭВА-40 и ЭВА-240). Бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА), стирол (Ст) и о-ксилол (Sigma-Aldrich), использовались без предварительной очистки.

Синтез присадок. Были приготовлены 5 %-ные растворы ЭВА-40 и ЭВА-240 (их главное отличие – молекулярная масса) в о-ксилоле. Затем, растворы ЭВА были смешаны с такими мономерами, как бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА) и стирол (Ст) в различных соотношениях (ЭВА : мономер = 1 : 1; 1 : 5; 2 : 1). Синтез проводили при постоянном перемешивании до полного растворения при комнатной температуре. Далее для сшивки компонентов образцы подвергались радиационному облучению при дозе облучения от 110 кГр до 160 кГр. В качестве источника излучения использовался ускоритель электронов ЭЛВ-4 в Институте ядерной физики Алматы. На рисунке 1 приведена схема получения присадок на основе этиленвинилацетата.



1 – Растворение; 2 – смешение с мономером; 3 – разлив по ампулам, их запайка, нумерация и упаковка; 4 – радиационное облучение; а – механическая мешалка, б – раствор.

Рисунок 1 – Схема синтеза присадки

Результаты и их обсуждение. Изменения реологических свойств нефти и температуры ее застывания являются важными задачами в технологии добычи в связи с тем, что в настоящее время во всем объеме добычи нефти значительно возросла относительная доля ее высокопарафинистых разновидностей [3].

Определение температуры потери текучести.

Методология, использованная для определения температуры потери текучести нефти, была основана на ASTM D 5853. Ниже приведена таблица 1 с данными температуры потери текучести нефти без добавления присадки и с присадкой.

Таблица 1 – Температура потери текучести нефти без добавления присадки и с присадкой

Образец	Tтек., °C
Без добавления присадки	12
С присадкой ЭВА40:БМА	3
С присадкой ЭВА240:БМА	3
С присадкой ЭВА40:БА	6
С присадкой ЭВА240:БА	3
С присадкой ЭВА40:Ст	3
С присадкой ЭВА240:Ст	0

Температура потери текучести с использованием присадок наблюдается в интервале от 0 °C до 6 °C, в то время как для образца без присадки температура потери текучести составляла 12 °C. Также стоит отметить, что образцы с присадками ЭВА240 показали себя лучше в сравнении с ЭВА40.

Из многих параметров, характеризующих реологические свойства, на практике чаще используются сведения о вязкости нефти [5]. В работе представлены результаты исследования реологических свойств нефти, проведенные на современном ротационном вискозиметре RheotestRN 4.1.

На рисунке 2 показана зависимость вязкости нефти с присадками от дозы радиации при температуре 20 °C. Из рисунка 2 видно, что оптимальной дозой облучения является 140 кГр. Учитывая то, что сравнивалась средняя вязкость образцов между ЭВА40 и ЭВА240 при температуре 20 °C. Установлено, что значения вязкости для образцов с ЭВА40 выше, чем у образцов с ЭВА240.

Результаты, полученные на ротационном вискозиметре RheotestRN 4.1, показаны в таблице 2. Из таблицы 2 заметно, что использование присадок уменьшает вязкость нефти. Были сравнены вязкости нефти без добавки присадки и обработанной присадками при температуре 10°C и 20°C. Показатели вязкости для нефти обработанной присадками ЭВА240 меньше, чем для нефти, обработанной присадками ЭВА40. Определена реологическая характеристика для нефти с присадками 7,7 мПа·с, которая характерна сразу для двух образцов для ЭВА240 : БА и ЭВА240 : Ст. На полученные результаты могли повлиять наличие заместителей, функциональных групп, повышенная гидрофобность и др. в составе мономеров БА и Ст.

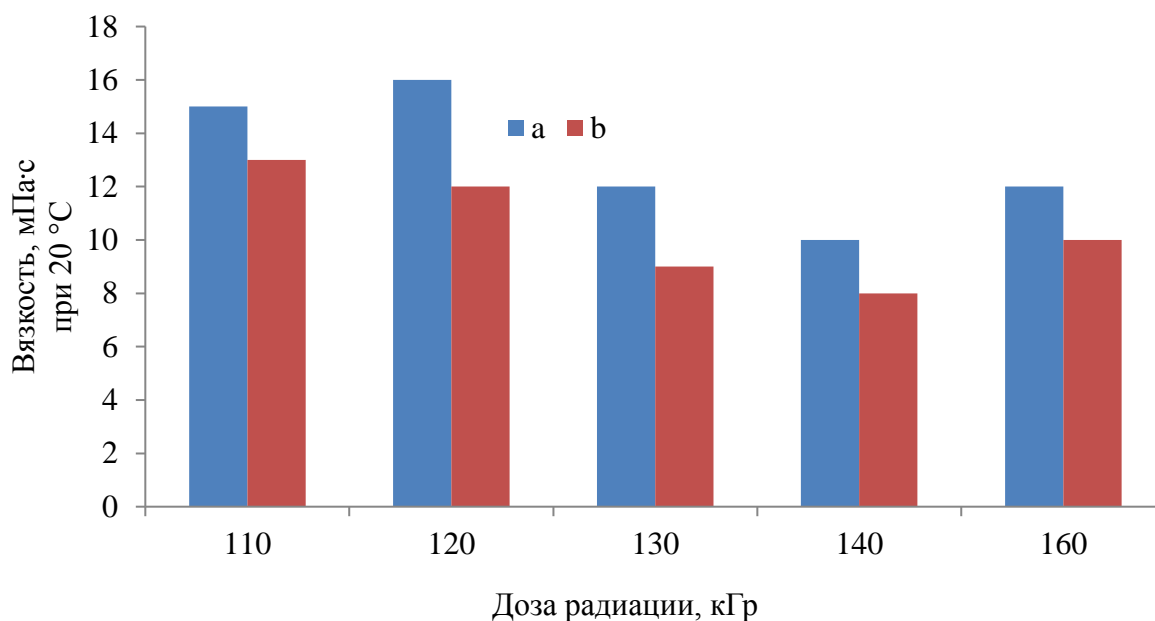


Рисунок 2 – Зависимость вязкости нефти с присадками от дозы радиации при температуре 20 °С (а – ЭВА40; б–ЭВА240)

Таблица 2 – Реологические характеристики нефти без добавления присадки и обработанной присадками

Образец	Вязкость, мПа·с	
	10	20
Температура, °С	10	20
Без добавления присадки	75,3	11,5
ЭВА40:БМА	19,7	8,0
ЭВА240:БМА	20,9	8,1
ЭВА40:БА	30,4	9,1
ЭВА240:БА	18,3	7,7
ЭВА40:Ст	21,2	8,6
ЭВА240:Ст	16,1	7,7

Вывод: Получены депрессорные присадки на основе этиленвинилацетата с помощью радиационного облучения на ускорителе электронов ЭЛВ-4. Изучены такие параметры, как реологическая характеристика нефти и температура потери текучести. Проведена оценка действия присадки на температуру потери текучести нефти по ASTM D5853. Установлено, что для нефти без присадки температура потери текучести составляла 12°С, а с присадкой – 0°С. Вязкость нефти снизилась с 75,3 мПа·с до 16,1 мПа·с. В обоих случаях образец

ЭВА240:Ст выдал показательный результат. На это мог повлиять и мономер, т.е. повышенная гидрофобность, наличие заместителей или функциональных групп и т.д. Благодаря проведенным исследованиям, найдена оптимальная доза радиационного облучения, равная 140 кГр. На основании полученных данных можно утверждать, что синтезированные новые материалы обладают функцией присадок.

Литература:

1. Зиннатуллина Г. М., Баулин О. А., Файзуллина Л. М., Халдаров Н. Х., Рахимов М. Н. Депрессорная присадка и ее влияние на эксплуатационные и экологические показатели дизельных топлив // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т. 13, № 3. – С. 49–54.
2. С. С. Кожобеков, Г. К. Кусаинова, В. М. Таукенова Разработка депрессорных присадок эмульсионного типа // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 3. – С. 296–300.
3. Machado A.L.C., Lucas E. F., Gonzalez G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: Oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions// Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2001. – Vol.32(2–4). – P.159–165.
4. Остащенко Б. А. Изменение реологических свойств нефти// Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2007. – №4. – С. 2–6.
5. Никитин М.Н., Гладко П.Д., Колонских А.В., Петухов А.В., Михеев А.И. Изучение реологических свойств тяжелой высоковязкой нефти ярегского месторождения// Записки Горного института. – 2012. – Т.195. – С. 73–77.

Поступила 3 мая 2020 г.

МРНТИ: 31.25.15

УДК 664.231: 547.458.613

ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ НЕИОНОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ГЛИНОСОДЕРЖАЩИЕ ПЛЕНКИ

Сейтхан Г.С., Иминова Р.С.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: gulnur_seithankyzy@mail.ru iminova123riz@gmail.com

В данной статье приведены сведения о классификации, об основных методах получения и областях применения полимерных пленочных материалов. Больше внимание уделено применению пленочных материалов в медицине. Описаны разработки лекарственных пленок из современных научных исследований. Проведен обзор исследований по получению глиносодержащих пленочных материалов. Представлены результаты данных исследований и описаны свойства полученных пленочных материалов. Рассмотрены пленочные материалы на основе неионогенных полимеров полиакриламида, поливинилового спирта и поливинилпирролидона. Рассмотрены некоторые свойства пленочных материалов на основе неионогенных полимеров.

Ключевые слова: пленочные материалы, пластификаторы, наноккомпозиты, физико-механические свойства, полиакриламид, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон.

Қысқаша мазмұны: Бұл мақалада полимерлі үлдірлерді жіктеу, өндірудің негізгі әдістері мен қолдану салалары туралы ақпарат берілген. Үлдірлі материалдарды медицинада қолдануы туралы көңіл бөлінді. Қазіргі ғылыми зерттеулер негізінде дәрілік қабықтардың және үлдірлерді алу жолдары сипатталған. Құрамында саз бөліктері бар үлдірлі материалдарын өндіру бойынша зерттеулерге шолу жүргізілді. Зерттеулердің нәтижелері және алынған үлдірлердің қасиеттердің сипаттау келтірілді. Полиакриламид, поливинил спирты және поливинилпирролидон бейионогенді полимерде негізделген үлдірлер қарастырылды. бейионогенді полимерлерге негізделген үлдірлердің кейбір қасиеттері қарастырылды.

Тірек сөздер: үлдірлер, пластификаторлар, наноккомпозиттер, физико-механикалық қасиеттер, полиакриламид, поливинил спирті, поливинилпирролидон.

This article provides information on the classification, on the main production methods and areas of application of polymer film materials. More attention is paid to the use of film materials in medicine. The development of medicinal films from modern scientific research is described. A review of studies on the production of clay-containing film materials. The results of these studies are presented and the properties of the obtained film materials are described. The investigation of film materials based on PAAm, PVC, PVP nonionic polymers are presented. Some properties of films based on nonionic polymers are considered.

Keywords: film materials, plasticizers, nanocomposites, physical and mechanical properties, clay, polyacrylamide, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone.

Введение. Полимерные пленки — это сплошные слои полимеров, толщина которых достигает 0,2–0,3 мм. Первые промышленные полимерные пленки были произведены из нитратов целлюлозы и из вискозы в Великобритании. Позже появились пленки из синтетических полимеров [1].

Методы получения полимерных пленок. Выделяют следующие технологические приемы изготовления пленок: пленки, из растворов полимеров; пленки, получаемые из дисперсных систем полимеров; пленки, из расплавов полимеров. Технология получения полимерных пленок из растворов полимеров основана на переводе полимера из твердого состояния в жидкую систему путем его растворения в подходящем растворителе, далее производят выделение полимера в форме пленки. Принципиальным отличием изготовления пленок из раствора является то, что в данном методе нет необходимости переводить твердый полимер в жидкое состояние гомогенного раствора. Также, полностью отпадает необходимость подбора и использования соответствующего растворителя, так как в качестве дисперсионной среды применяется, обычно, вода. Далее формование пленки осуществляется удалением воды в результате высушивания системы [2].

Технология изготовления пленок из расплава полимера широко применим в отношении большинства синтетических пленкообразующих веществ. Перевод полимерных продуктов в сплошной пленочный слой осуществляется путем размягчения или плавления веществ и формования пленки из этого размягченного продукта разными приемами: 1) выдавливанием (экструзией) расплава через кольцевую щель, далее производится раздуванием образовавшегося рукава с помощью сжатого воздуха и последующим разрезанием; 2) экструзией расплава через плоскую щель, вследствие чего образуется равномерный по толщине слой на твердой поверхности и последующим его охлаждением.

Экструзионные методы формования пленок дополняются другими технологическими операциями. Например, различные способы вытяжки пленки и ее термической обработки. Делается это для придания устойчивости возникающей структуре в случае использования кристаллизующихся полимеров.

Для каждой из вышеперечисленных групп пленок, изготовленных тем или иным способом, характерны некоторые общие признаки. Так, в пленках, полученных из растворов характерно присутствие остаточных растворителей, хотя бы в малых количествах. Поэтому в них можно наблюдать изменение свойств в некоторой степени, в связи с постепенным улетучиванием растворителя. В пленках, получаемых путем размягчения полимера или из его расплава, напротив, не происходит подобных изменений.

Классификация полимерных пленок основана на природе используемых полимеров. Полимерные пленки производятся из природных, искусственных и синтетических полимеров. К природным относятся полимерные пленки из белков, натурального каучука, желатина, целлюлозы и т.д. Самым распространенным представителем данной группы является целлофан. Следующая, более обширная группа — полимерные пленки из искусственных полимеров, то есть, последние – это продукты химической переработки природных полимеров. Ко второй группе относятся пленки на основе эфиров целлюлозы, из предварительно подвергнутого гидрохлорированию натурального каучука. Полимерные пленки, на основе синтетических полимеров составляют самую обширную группу. К ним относятся пленки на основе полиолефинов, поливинилхлорида, полиамидов, поливинилиденхлорида, полистирола, полиэтилентерефталата, полиимидов [1].

Области применения полимерных пленочных материалов. Ввиду быстрого расширения областей применения полимерных пленок, не представляется возможным дать их исчерпывающую характеристику. Тем не менее, наиболее часто пленочные материалы используются в следующих отраслях (рисунок 1)



Рисунок 1 – Области применения полимерных пленок

Перспективным, находящимся в постоянном поле зрения многих исследователей, является применение полимерных пленок в медицине. Применение пленочных материалов в медицине имеет важное значение. Лекарственные пленки являются разновидностью трансдермальных терапевтических систем. Трансдермальная терапевтическая система (ТТС) — это дозированная мягкая лекарственная форма, предназначенная для наружного применения в форме пластырей или плёнок, замедленно высвобождающая лекарственное средство. Эксплуатация данной формы заключается в наклеивании на кожу, и лекарство через верхние слои кожи попадает в кровь (кровеносные сосуды). Трансдермальный метод введения лекарственных веществ имеет ряд преимуществ перед пероральным или парентеральным способом введения, так как не зависит от pH желудочно-кишечного тракта, времени последнего приема пищи. Дозированное постоянное поступление ЛВ через кожу исключает изменения концентрации, сопутствующие парентеральному пути введения.

Компонентами трансдермальных терапевтических систем являются: полимерный матрикс или резервуар активных веществ [3]. Полимеры являются основой пластыря, ими контролируется процесс высвобождения действующего вещества. В настоящее время применяются натуральные полимеры (производные целлюлозы, хитозан и т.д.) и синтетические полимеры (полиакрилат, полипропилен и т.д.) Активные вещества синтетического, природного или микробиологического происхождения. Энхансеры увеличивают проходимость рогового слоя, взаимодействуя с компонентами эпидермиса. Адгезивный слой обеспечивает тесный контакт между трансдермальной системой и поверхностью кожи. Он должен хорошо прилипать и держаться, но при этом легко сниматься, не причиняя травмы коже. Для этих целей широко используются полиакрилаты и силикон. Ламинат должен обладать высокой эластичностью, пропускать кислород и не препятствовать испарению влаги. Из материалов здесь предпочтительны винил, полиэтилен и полиэстер. Защитный слой удаляется непосредственно перед нанесением трансдермального пластыря на кожу.

ТТС имеют перспективу применения в онкологии, для лечения астмы, контрацепции, для гармонозависимой терапии, для местной и общей анестезии. В офтальмологии используют пленки, содержащие гидрохлорид пилокарпина, сульфат атропина, флореналь, сульфат неомицина, дикаин и др [4]. Лекарственные пленки с нитроглицерином в виде аппликации на слизистую оболочку десны рекомендуют для предупреждения приступов стенокардии. В стоматологии нашли применение пленки с антибиотиками для лечения очаговых поражений. Удобство применения, быстрота поступления лекарственных веществ в кровоток, возможность регулирования скорости высвобождения лекарств, возможность использования гидрофильных и липофильных веществ обеспечивает увеличение использования лекарственных пленок в стоматологической практике. Также, биоразстворимые лекарственные пленки обеспечивают длительный контакт и постоянство концентрации лекарственного вещества [5].



Рисунок 2 – Пример ТТС [3]

Что касается рынка лекарств, в виде пленок, Российская Федерация лидирует по производству пленок среди стран СНГ. Трансдермальные системы производятся такими фирмами как «Алтай федеральный центр НЦП», «Биотехнология», «Лекбиотех» [6]. В основном ТТС, представленные на рынке РК, производят во Франции, Германии, Японии, Швеции и других странах [7]. Зарубежные ТТС представлены следующими фирмами: «Rhone-Poulenc Rorer», «Schwarz Pharma», «Ciba-Geigy», Novartis Pharma Services», «Janssen Pharmaceutica N.V.», Smith Kline Beecham Consumer Healthcare» и др.

Глиносодержащие полимерные пленки. В настоящее время можно найти множество исследований на тему получения композитных пленок на основе биоразлагаемого термопластичного крахмала, которые могут быть использованы для упаковки продуктов. Однако, данные пленки механически нестабильны и чувствительны к влаге. Эти свойства могут быть улучшены путем добавления таких материалов как целлюлозное волокно, наноглины или другие биоразлагаемые полимеры [8].

Перспективным является получение нанокомпозитов биополимер-глина [9, 10]. Природные глины, такие как монтмориллониты, имеют ламинарную структуру и являются легкодоступными, они нетоксичны и недороги. Монтмориллониты обладают подходящими свойствами, такими как способность к катионному обмену, подходящая площадь поверхности и набухаемость, которые обеспечивают им очень легкую модифицируемость с

помощью интеркаляции поверхностно-активных веществ (как правило, четвертичных солей аммония) в межслойной области для получения гидрофобных модифицированных глин [11].

Исследования показывают, что использование правильной комбинации крахмал-природная глина или модифицированная, плюс глицерин в качестве пластификатора, который может улучшить физические свойства пленки, такие как термостойкость, и уменьшают их проницаемость для водяного пара и таких газов O_2 и CO_2 [12]. Авторы исследований указывают на то, что толщина нанокомпозитных полимерных пленок с добавлением частиц природной глины зависит от концентрации содержания глицерина, по сравнению с нанокомпозитными полимерными пленками с модифицированной глиной [13, 14].

Механические свойства образцов зависят от типа используемой глины и количества пластификатора. Немаловажно влияние степени дисперсности системы и совместимости глины и пластификатора с крахмалом. По мере увеличения содержания глицерина возрастает эластичность и понижается прочность, так как глицерин способствует движению молекулярной цепи крахмала, тем самым повышая гибкость. Добавление глины к биопленкам придает твердость за счет формирования интеркалированных структур [15]. Что касается влагопроницаемости биопленок, она возрастает с увеличением добавления глицерина. Это связано с формированием водородных связей между глицерином и молекулой крахмала, которые заменяют взаимодействие между гидроксильными группами крахмала и силикатных групп глины, тем самым повышая гидрофильность пленок. Увеличение концентрации глины дает обратный эффект (рисунок 3) [16].

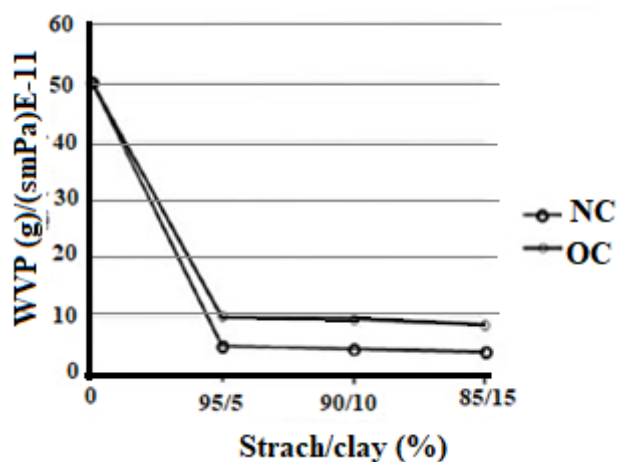


Рисунок 3 – График зависимости влагопроницаемости нанокомпозитных пленок, содержащих природную и модифицированную глины [16]

Chung и др. сообщили о биоразлагаемых нанокомпозитах на основе крахмала и глины, которые показали увеличение модуля и прочности для содержания 5 мас.% глины по сравнению с незаполненными крахмальными материалами с 65 % и 30 % соответственно [17]. Термопластичный крахмал, армированный глиной, также был исследован [18] и предел прочности композита был увеличен с 2,5 до 3,9 МПа в присутствии 5 мас.% белой глины, а относительное удлинение при разрыве увеличилось с 0,01 до 0,26 %. Когда относительный коэффициент диффузии водяного пара композита был снижен до 65 %, а температура увеличилась с 305 до 336,8 °С, тогда композит потерял 50 % своей массы. В другой статье Tomasik и др. показали, что пластифицированный крахмал с глицерином оказывает

усиливающее влияние на физико-механические свойства, когда нанокристалл крахмала был включен для взаимодействий наполнителей/наполнителя и наполнителя/матрицы вследствие установления водородной связи [19].

Авторами [20] исследованы механические и термические свойства нанокompозитных пленок картофельного крахмала с включением частиц каолина, пластифицированные глицерином. Самоструктурирующие нанокompозитные пленки толщиной около 200 мкм и с содержанием 0, 5, 10, 15 и 20 мас.% каолина (К (5-20) SNC), были изготовлены путем отливки и выпаривания смеси из гомогенной водной суспензии при 95 °С. Спектр ATR-IR показал наличие функциональных групп крахмала и каолина в нанокompозитных пленках и их взаимодействие. Пленка, изготовленная из 15 мас.% каолина и крахмала, показала умеренную механическую прочность (напряжение 6,3 МПа) при разрыве, самую высокий модуль упругости (напряжение 4,3 МПа) (рисунок 4), оптимальную термостойкость с $T_{Onset}=280$ °С, максимальную скорость разложения $R_{max}=30$ (мкг/°С) и $T_{peak}=314$ °С. Хотя термостойкость для всех композитов увеличивается с добавлением каолина, обнаружено, что сжатие всех нанокompозитных пленок К (5–20) SNC при температуре около 95 °С ниже по сравнению с пленкой без каолина. СЭМ-изображения показали, что каолин уменьшает пористость пленки, и в пленке K15SNC предусмотрено минимальное количество пор.

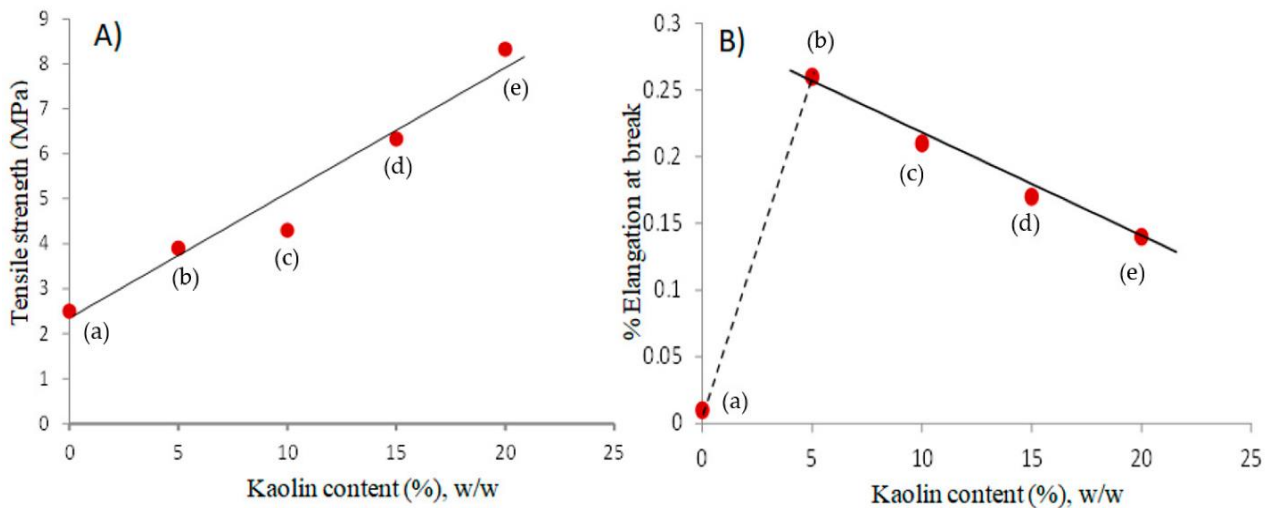


Рисунок 4 – Влияние содержания каолина на прочность при растяжении (А) и относительное удлинение (В) при разрыве пленок, полученных из (а) K0SNC, (б) K5SNC, (с) K10SNC, (д) K15SNC и (е) пленки K20SNC. KSNC: нанокompозит каолинового крахмала [20]

Аналогичное изучение влияния каолина на физические свойства пленки крахмала также проведено G.Gładyszewski и др. [21]. Были исследованы композитные пленки с добавками 0, 5, 10 и 15 % каолина. Показано значительное влияние каолина на прочностные параметры, термические и барьерные свойства композитных пленок. Увеличение содержания каолина уменьшило предел прочности, модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Структурный анализ показал частичную интеркаляцию и послойное расположение частиц каолина. Каолиновые добавки увеличивали барьерные свойства водяного пара в композитных пленках примерно на 9%. Модификация биополимера наноглиной снижает термостойкость композитных

пленок на 7% и может ускорить процесс биодegradации. Увеличение концентрации каолина в биополимерной матрице привело к повышенной шероховатости поверхности (примерно 64%) и смачиваемости поверхностей пленочных композитов на 58 %. Улучшенные барьерные свойства повышают пригодность композитных пленок и позволяют предположить использования в качестве упаковочного материала.

Одна из перспективных особенностей нанокompозитных пленок на основе полистирол-бутилакрилата — их оптическая прозрачность при УФ облучении при 500 нМ [22]. Пленки полистирол-бутилакрилат с частицами монтмориллонита оптически прозрачны даже при содержании глины 30%. Коэффициент пропускания заметно уменьшается лишь при 70% содержании глины, объясняется это поглощением или рассеянием света ввиду увеличения дисперсных частиц глины. Указывается, что визуальная прозрачность пленок соответствует результатам, полученным при УФ-облучении (рисунок 4).

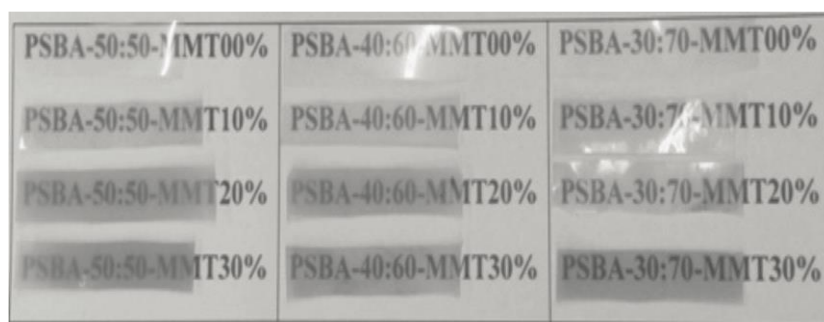


Рисунок 5 – Визуальная прозрачность пленок на основе полистирол-бутилакрилата – глина [22]

Гибридные латексы с концентрацией глины ММТ 10–30 мас.% получали методом миниэмульсионной полимеризации. Морфология полученных латексов показывает, что частицы ММТ преимущественно прилипают к поверхности частиц латекса. Тем не менее, прозрачность пленок предполагает равномерное диспергирование частиц ММТ в матрице. Нормализованное по толщине пропускание света для сополимеров с 40 и 50 мол.% стирола уменьшается только с 70 % в чистых пленках, до 50 % в нанокompозитных пленках, содержащих 30 мас.% глины (рисунок 6). Наилучшие оптические свойства наблюдаются для сополимеров с 30 мол.% стирола, в которых коэффициент пропускания света уменьшается только с 85 % (незаполненная пленка) до 60% в нанокompозитных пленках, содержащих 30 мас.% глины. В целом, барьерные свойства водяного пара намного выше в пленках сополимера с 30 мол.% стирола из-за уникальной морфологической организации тактоидов ММТ в матрице.

Скорость проникновения водяного пара и других газов выше в пленках, без содержания глины. Лучшие показатели принадлежат композитам с соотношением (полимер-глина) 30:70. Это говорит о том, что изменение содержания и распределения глины больше влияет на свойства получаемых композитов, чем влияние сополимерного состава [22].

Полимерные пленки на основе некоторых неионогенных полимеров.

Пленки на основе полиакриламида в настоящее время не применяются широко ввиду того, что они обладают высокой жесткостью и хрупкостью. Однако использование этого полимера достаточно перспективно вследствие его низкой стоимости, отсутствия вредного воздействия на организм и высокой прочности.

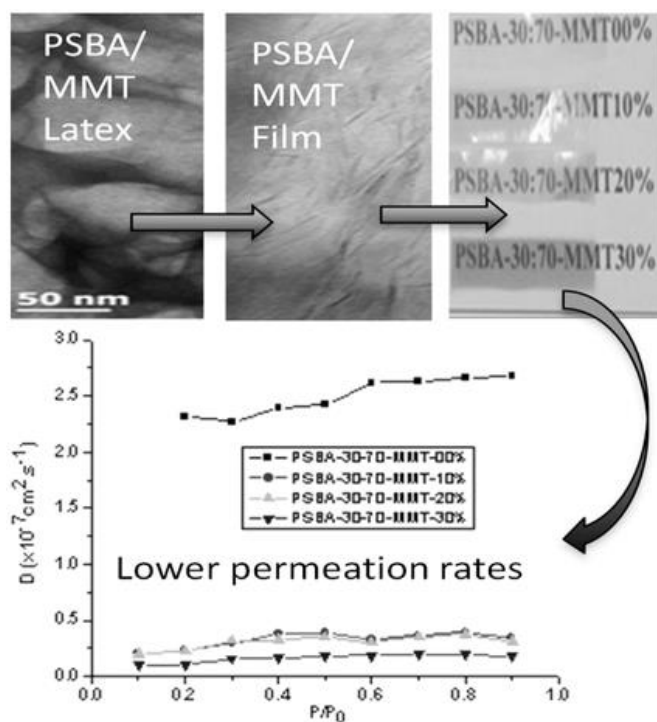


Рисунок 6 – Сопоставление ТЭМ, прозрачности и коэффициентов растворимости для пленок PSBA-30:70 (справа) в зависимости от парциального давления при увеличении концентраций ММТ. S – коэффициент растворимости [моль Па⁻¹ см⁻³] и P / P_0 – парциальное давление водяного пара [22]

Указанные недостатки можно устранить введением пластификаторов. Пленки на основе ПАА получают методом литья из раствора [23]. При приготовлении раствора поддерживают постоянную температуру, и перед формованием пленок после добавления всех компонентов выдерживают в термостате. Формование пленок осуществляется на стекле, для обеспечения хорошей растекаемости и равномерности формования пленки по толщине добавляют поверхностно-активные вещества. Сушка данных пленочных материалов производится при комнатной температуре, около двух недель.

В исследованиях [24] в качестве пластификаторов при изготовлении полиакриламидных пленок применяли карбамид, сорбит, этиленгликоль, ортофосфорную кислоту, глицерин, диметилсульфоксид и дисперсию поливинилацетата. Введение в систему этиленгликоля, диметилсульфоксида и карбамида не позволяет получить пленки с удовлетворительными физико-механическими свойствами, в этих целях эффективнее оказались глицерин, сорбит, ортофосфорная кислота и дисперсии поливинилацетата (рисунок 7). Стоит отметить, что эффективность поливинилацетата в качестве пластификатора ниже, поэтому требуется достаточно большое его количество, а при применении сорбита не наблюдается выпотевание пластификатора на поверхность пленки во времени.

Использование низкомолекулярных пластификаторов оказывает большое влияние на липкость поверхности, так как эти вещества склонны к диффузии на поверхность пленочного материала. В наименьшей степени свое влияние проявляет поливинилацетат, что говорит о том, что дисперсия поливинилацетата жестко закрепляется в слое ПАА (рисунок 8). Важной характеристикой биоразлагаемых пленок является их растворимость в воде. Использование глицерина, сорбита и ортофосфорной кислоты требует меньшего количества времени для

полного растворения, а пленки, содержащие дисперсию поливинилацетата, напротив, практически не растворяются.

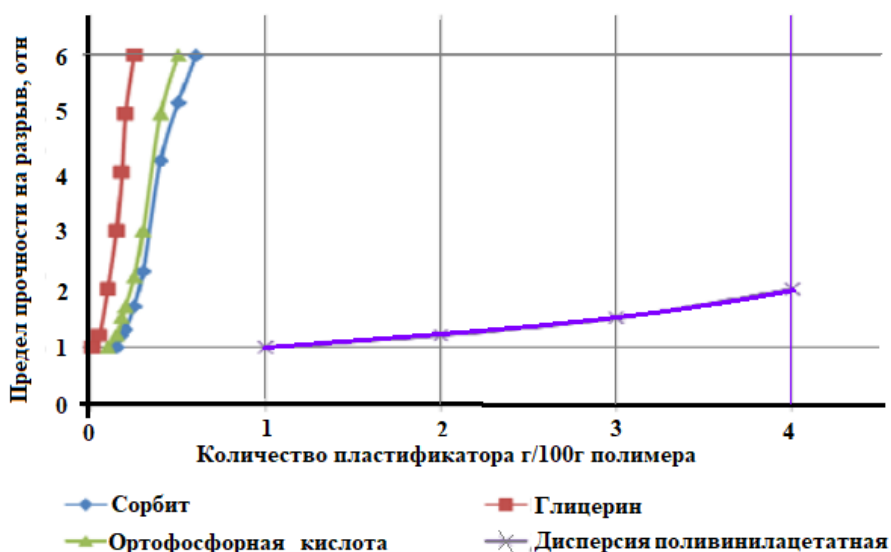


Рисунок 7 – Влияние пластификаторов на предел прочности на разрыв пленочных материалов на основе ПАА [24]

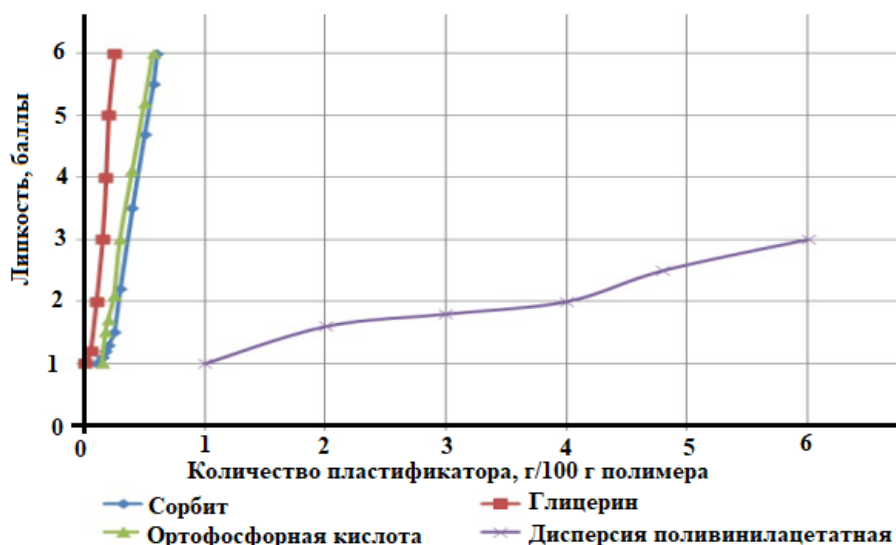


Рисунок 8 – Изменение липкости плёночных материалов на основе ПАА в зависимости от количества введенных пластификаторов [24]

Авторами [25] исследованы адгезивные и нанотрибологические свойства конечных привитых полиакриламидных (ПАА) пленок с различной степенью шивки и в присутствии смеси растворителей – воды (хороший растворитель для ПАА) и метанола (плохой растворитель для ПАА). Измерения адгезии, проведенные на щеточных (несшитых) структурах, выявили значительные силы отрыва в смесях растворителей, в которые помещали полимер при его стекловании. Эти силы отрыва, которые были на порядки выше, чем те, которые были измерены в любом чистом растворителе, были значительно

уменьшены в присутствии сшивки. Сшитые пленки эффективно предотвращали адгезию в водно-метанольных смесях во всем исследованном диапазоне составов. Морфология пленок с различными степенями сшивки в их наиболее сжатом состоянии проясняет влияние наноструктуры на поведение адгезии – сила отрыва значительно зависит от площади контакта и испытаний. Нанотрибологическое поведение этих пленок является результатом сложного взаимодействия между адгезией и структурой пленки, которые были изменены как качеством растворителя, так и степенью сшивания.

Поливиниловый спирт – это биоразлагаемый синтетический полимер с высокими показателями прозрачности, биодegradируемости, растворимости в воде, хорошими механическими свойствами, барьерными свойствами. Благодаря таким своим характеристикам, данный материал широко используется в различных областях. В молекуле ПВС содержится большое количество гидроксильных групп, образующих внутри- и межмолекулярные водородные связи. Пленки из поливинилового спирта обычно производятся методом литья с использованием пластификатора. Известны исследования [26], где в качестве пластификаторов применяли глицерин, этиленгликоль, лактиглицерид, низкомолекулярный ПЭГ, $MgCl_2$ /гликоль, мочеви́на/форма́ид, мочеви́на/этаноламин и жидкий 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат. В них содержатся амидные или гидроксильные группы, водородные связи образуются между пластификатором и ПВС, ослабевает внутримолекулярное взаимодействие в ПВС, что снижает кристалличность молекулы. В традиционных пластификаторах ПВС существуют гидроксильные группы в полиолах, (глицерин и этиленгликоль); амидогруппы в амидах (мочевина и формаид). В гидроксилалкилформаидах (ГАФ) существуют как гидроксильные группы, так и амидогруппы. Авторы, приводят результаты, где доказано, что гидроксилалкилформаиды эффективны в качестве новых пластификаторов для ПВС. Они могут образовывать прочные и стабильные водородные связи с ПВС. Гидроксилалкилформаиды могут разрушать кристалличность поливинилового спирта (рисунки 9 и 10).

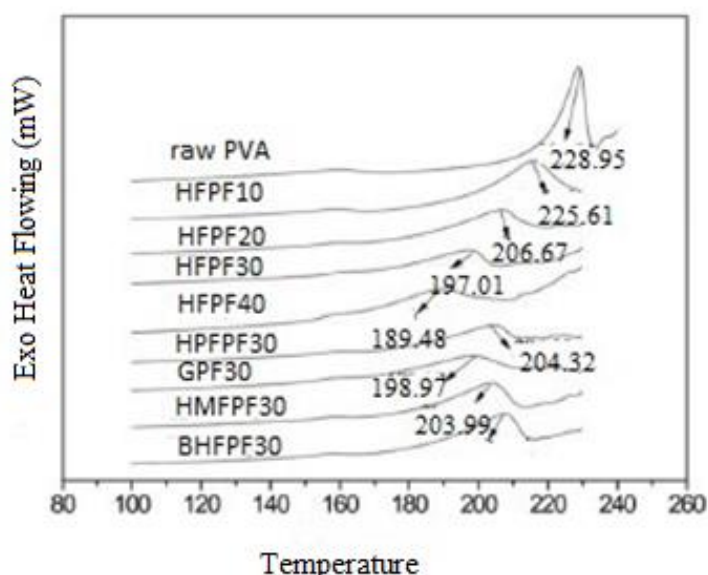


Рисунок 9 – Термограммы сканирующей калориметрии гомо- и пластифицированных пленок на основе ПВА [26]

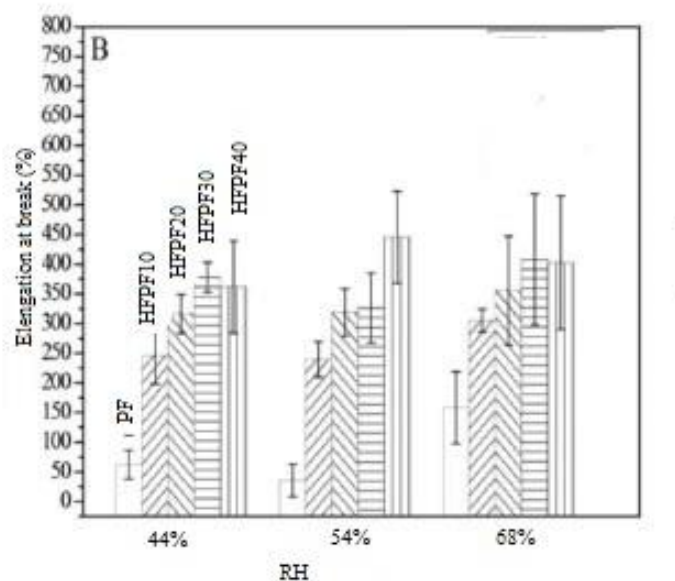


Рисунок 10 – Изменение прочности на растяжение с ростом концентрации пластификатора [26]

Проницаемость водяного пара пленок ПВХ улучшается с добавлением пластификатора гидроксиалкилформамидов. Сопротивление водяному пару пластифицированным новым пластификатором ПВХ лучше, чем у пластифицированного глицерином. Пленка без пластификатора была хрупкой. С добавлением данных пластификаторов повышается прочность на растяжение [26].

Известны композиционные пленочные материалы на основе поливинилового спирта и поливинилпирролидона (ПВП). ПВП является высокоаморфным полимером и обладает высокой температурой стеклования из-за наличия жесткой пирролидоновой группы. Смешение этих полимеров приводит к получению высокостабильного полимерного материала с улучшенными свойствами за счет межмолекулярного водородного взаимодействия между карбонильными группами ПВП и гидроксильными группами ПВХ. ПВП является подходящим материалом для того, чтобы быть дополнительным компонентом в полимерной смеси [27]. Композиционные пленочные материалы ПВХ-ПВП, активированные перманганатом калия, получены методом литья из растворов. Добавление $KMnO_4$ к полимерной матрице ПВХ приводит к образованию комплексов, что приводит к снижению степени ее кристалличности.

Также изучено влияние шелкового волокна на структурные, термические и механические свойства композитных пленок ПВХ-ПВП [28]. Структурно шелк представляет собой полимерную цепь белка под названием фиброин, состоящую из таких аминокислот как глицин, аланин и серин. Более того, полипептидные цепи в шелке лежат достаточно близко друг к другу, чтобы сформировать сеть водородных связей, тем самым позволяя ей связываться с другими атомами водорода полимерной матрицы, в результате чего возрастает термическая стабильность. Морфология фазы лучше всего визуализирована с армированным шелковым волокном с концентрацией 9 мас.%. Поскольку волокна были менее плотными и аккуратно распределенными в матрице. Размеры волокон не были однородными по всей длине и имели толщину около 5–10 мкм и длину 70 и 100 мкм.

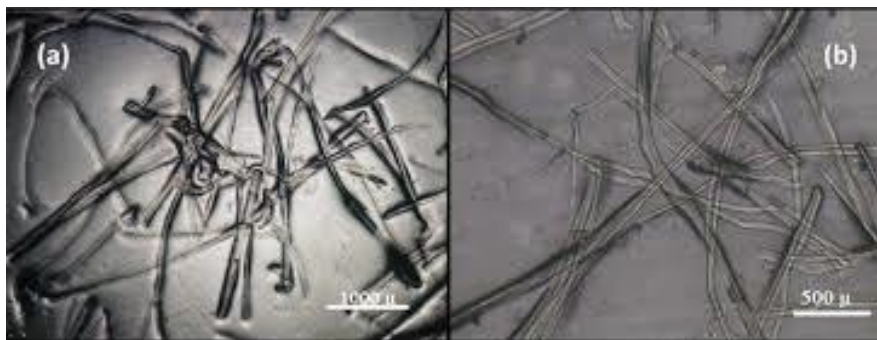


Рисунок 11 – Оптическая микрофотография Пленки ПВС/ПВП с шелковым волокном 9 мас.% при (а) увеличении в 20 и (б) 40 раз [28]

Кроме того, известно, что волокна шелка обладают устойчивостью к микробам, высокой проницаемостью кислорода, биосовместимостью, водопоглощаемостью и является потенциальным кандидатом в области медицины и фармацевтики. Увеличение концентрации шелкового волокна приводит к возрастанию температуры плавления и термической стабильности. Также возрастает механическая прочность, улучшаются биоразлагаемые свойства пленок.

Авторами [29] исследованы прозрачные пленочные материалы на основе смеси N-поливинилпирролидона и поливинилового спирта, этих двух полимеров и сополимера N-винилпирролидона с малеиновым ангидридом в присутствии персульфата аммония при растворении в воде. В пленки вводили “фурацилин” или “новокаин” и проводили их термообработку. Многократно набухшие гелевые пленки были протестированы в качестве перевязочных материалов для лечения ожогов и ран. Полученные пленки (со)полимера обладают антимикробными свойствами и способны поглощать раневой экссудат. Показано, что пленка легко отделяется от раневой поверхности. Полученные препараты могут применяться в медицине человека и животных в качестве перевязочных ожоговых средств и других материалов.

Заключение. На основании вышеизложенного, следует отметить, что пленочные материалы на основе неионогенных полимеров приобретают все большую актуальность ввиду своих свойств, в частности в медицине. Введение в них пластификаторов улучшает их физико-механические свойства. Добавление частиц глинистых компонентов понижает влаго- и газопроницаемость, повышает их прочность. Также, присутствие частиц глин в составе пленочных материалов не ухудшает оптические свойства последних. Такой эффект наблюдается лишь при высоких значениях содержания глины.

Литература:

1. Бристон Дж.Х., Катан Л.Л. Полимерные пленки / Пер. с англ. под ред. Э.П. Донцовой. – М.: Химия, 1993. – 200с.
2. Козлов П.В., Баргинский Г.И. Химия и технология полимерных пленок. – М.: Искусство, 1995. – 624с.
3. Оразбай К., Насырова А., Койлыбаева Н., Имандосова А., Кожанова К.К., Датхаев У.М., Устенова Г.О., Юдина Ю.В. Фармацевтическая разработка дентальных пленок на основе растительного сырья для лечения стоматологических заболеваний // Вестник КазНМУ. – 2013. – №5. – С. 21–27.

4. Мизина П.Г., Быков В.А., Настина Я.И., Фоменко Е.А. Введение лекарственных веществ через кожу – достижения и перспективы (обзор) // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 176. – С. 183–187.
5. Меркулова Е. В. Технология и стандартизация стоматологических пленок с бишофитом и геля с натрия фторидом: автореф. дис. канд. фарм. наук. – Пятигорск, 2007. – 147 с.
6. Государственный реестр лекарственных средств и изделий медицинского назначения России. 06.04.2015.
7. Государственный Реестр лекарственных средств и изделий медицинского назначения РК.04.02.2014.
8. Avella M., De Vlieger J, Errico E., Fischer S., Vacca P., Volpe M. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications // *Food Chemistry*. –2004. – Vol. 93. – P. 467–474.
9. R. Jonoobi, M. Harun, J. Mathew, Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion // *Compos. Sci. Technol.* – 2010. – Vol. 70. – P.1742–1747.
10. Nakagaito A.; Kanzawa S.; Takagi H. Polylactic acid reinforced with mixed cellulose and chitin nanofibers—Effect of mixture ratio on the mechanical properties of composites // *J. Compos. Sci.*– 2018.– Vol. 2.–P. 20–36.
11. Park H., Lee W., Park C., Cho W., Ha C. Environmentally friendly polymer hybrids. Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites // *Journal of Materials Science*. – 2003. –Vol. 38. – P. 909–915.
12. Lopez S., Osorio G., Gallardo T., Arellano S. Adsorption of vapor–phase VOCs (benzene and toluene) on modified clays and its relation with surface properties // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2008. –Vol. 86. – P. 305–311.
13. Khan B., Niazi M., Samin G., Jahan Z. Thermoplastic starch: a possible biodegradable food packaging material—a review // *Journal of Food Process Engineering*. – 2017. – Vol. 40. – P. 1–17.
14. Borges J.A., Romani V.P., Cortez–Vega W.R., Martins V.G. Influence of different starch sources and plasticizers on properties of biodegradable films // *International Food Research Journal*. – 2015. – Vol. 22. – P. 2346–2351.
15. Souza A.C., Benze R.K., Ferrao E.S., Ditchfield C.V., Coelho A.C., Tadini C.C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature // *LWT–Food Science and Technology*. – 2012. – Vol. 46. – P. 110–117.
16. Tang X., Alavi S., Herald T. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – Vol. 74. – P. 552–558.
17. Chung Y.L., Ansari S.B., Estevez L.M., Hayrapetyan S.K., Giannelis E.P., Lai H.M. Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites // *Carbohydr. Polym.* – 2010. – Vol. 79. – P. 391–396.
18. Stepto R.F. Understanding the processing of thermoplastic starch // *Macromol. Symp.* – 2006. – Vol. 245. – P. 571–577.
19. Matsuda D.K.M., Verceheze A.E.S., Carvalho G.M.N., Yamashita F., Mali S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays // *Ind. Crops Prod.* – 2013. – Vol. 44. –P. 705–711.
20. Ashaduzzaman D.S., Mohammad M. R. Mechanical and Thermal Properties of Self–Assembled Kaolin-Doped Starch-Based Environment-Friendly Nanocomposite Films // *J. Compos. Sci.* – 2020. – Vol. 4(2). – P. 31–38
21. Kwasniewska A., Chocyk D., Gładyszewski G., Borc J., Swietlicki M., Gładyszewska B. The Influence of Kaolin Clay on the Mechanical Properties and Structure of Thermoplastic Starch Films // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – P. 73
22. Murima D., Pfukwa H. Novel Polymer Clay-Based Nanocomposites: Films with Remarkable Optical and Water Vapor Barrier Properties // *Macromol. Mater. Eng.* – 2016. – Vol. 301. – P. 836–845

23. Khutoryanskiy V.V., Georgios S.T. Hydrogen-bonded Interpolymer Complexes: Formation, Structure and Applications // World Scientific. – 2009. – Vol. 23. – P. 360–366
24. Зимагулова Л.А., Сидоров Ю.Д., Василенко С.В., Поливанов М.А. Влияние пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе полиакриламида // Вестник технологического университета. – 2015. – № 23. – С. 23–27.
25. Ang L., Shivaprakash N., Ramakrishna E., Kooij S., Rosa M., Espinosa-Marzalaand D. Polyacrylamide films at the solvent-induced glass transition: adhesion, tribology, and the influence of crosslinking Spencer // The Royal Society of Chemistry. Soft Matter. – 2012. – Vol. 24. – P. 71–78.
26. Hongguang D., Juan W., Lirong W. Preparation and Properties of PVA Films Using Hydroxyalkylformamides as the Plasticizers // Polymer engineering and science. – 2017. – Vol. 23. – P. 33–41.
27. Veena G., Lobo B. Dispersive parameters of oxidized PVA–PVP blend films // Turkish Journal of Physics. – 2019. – Vol. 43. – P. 11–17.
28. S. Sheik, G. Nagaraja, K. Prashantha Effect of silk fiber on the structural, thermal, and mechanical properties of PVA/PVP composite films // Polymer engineering and science. – 2018. – Vol. 23. – P. 144–153.
29. Зайцев С.Ю., Тюрина Т.Г., Зайцева В.В. Полимерные пленки на основе сополимеров п-винилпирролидона как перспективные медицинские препараты // Ж. Ветеринария, Зоотехния и Биотехнология. – 2015. – № 8. – С.70–76.

Поступила 5 апреля 2020 г.

МРПТИ 31.21.19; 31.21.25; 31.21.27; 68.33.01

UDC 547.652.1/.861.3/.314.2

SYNTHESES AND GROWTH-RETARDANT ACTIVITY OF 4-PHENYLNAPHTHOXYBUTYNYLPIPERAZINES

Sycheva Ye.S.¹, Mukanova M.S.¹, Yu V.K.¹, Lee T.E.², Seilkhanov T. M.³

¹ A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty,

² Institute of Plant Biology and Biotechnology, Almaty,

³ Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau,
Republic of Kazakhstan

e-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

Reaction conditions for the synthesis of new potentially biologically active 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines were developed. 4-Phenylnaphthoxybutynylpiperazines were synthesized by aminomethylation 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene with 1-methylpiperazine and aldehydes (formaldehyde, benzaldehyde, 4-fluorobenzaldehyde, 3-fluorobenzaldehyde, 2,5-dimethoxybenzaldehyde, m-methoxybenzaldehyde) in absolute dioxane in the presence of catalytic amounts of copper (I) iodide at temperature 35-40°C. As a result of separation from the reaction mixtures, 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–3 were obtained in the following yields: 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine 1 (71%), 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine 2 (82 %), 1-[1-(4-fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine 3 (73 %), 1-[1-(3-fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine 4 (74%), 1-[1-(2,5-dimethoxyphenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine 5 (74 %), 1-[1-(3-methoxyphenyl)-4-(naphthalene-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-phenylpiperazine 6 (67 %). It was established that 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene easily reacts with formaldehyde and aromatic aldehydes in the presence of copper (I) iodide. The structure of the synthesized compounds 1–3 was established based on the data of elemental analysis and on the IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopic data. The growth-retardant activity of the synthesized 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines hydrochlorides was studied. It was showed that 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines hydrochlorides manifest themselves as retardants, inhibit the action of phytohormones and plant growth by 50 %, and stimulate the development of the root system by 80 %.

Keywords: aminomethylation, 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene, benzaldehydes, 1-methylpiperazine, ¹H NMR, ¹³C NMR, retardants.

Жаңа биологиялық активті 4-фенилнафтоксибутинилпиперазиндер синтезінің жағдайлары жасалды.. 4-Фенилнафтоксибутинилпиперазиндер аминометилдеу арқылы 1-(проп-2-инилокси)нафталиннің 1-метилпиперазинмен және альдегидтермен (формальдегид, бензальдегид, 4-фторбензальдегид, 3-фторбензальдегид, 2,5-диметоксибензальдегид, м-метоксибензальдегид) абсолютті диоксанда, катилитикалық мөлшерде мыс (I) йодидінің қатысында 35-40°C температурада әрекеттесуі арқылы синтезделінді. Реакциялық қоспадан бөліп алу нәтижесінде 4-фенилнафтоксибутинилпиперазиндер сәйкесінше шығымдармен алынды: 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)пиперазин 1 (71 %), 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)-1-фенилбут-2-инил)пиперазин 2 (82 %), 1-[1-(4-фторфенил)-4-(нафталин-)-1-илокси)бут-2-инил]-4-метилпиперазин 3 (73 %), 1-[1-(3-фторфенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил]-4-метилпиперазин 4 (74 %), 1-[1-(2,5-диметоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил]-4-метилпиперазин 5 (74 %), 1-[1-(3-

метоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил]-4-фенилпиперазин 6 (67 %). Мыс (I) йодидінің қатысында 1- (проп-2-инилокси)нафталиннің формальдегидпен және ароматикалық альдегидтермен оңай реакцияға түсетіні анықталынды. Синтезделген қосылыстардың 1-6 құрылысы және құрамы элементтік талдау, ИҚ-спектроскопия және ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопиясының мәліметтері негізінде анықталынды. Синтезделінген 4-фенилнафтоксибутинилпиперазиндердің гидрохлоридтері ретарданттар ретінде активтілігі зерттелінді. 4-Фенилнафтоксибутинилпиперазиндердің гидрохлоридтері ретарданттық қасиет көрсететіні, фитогармондардың әсерін тежейтіні және өсімдіктің өсуін 50 % бояулататыны, тамыр жүйесінің дамуын 80 % арттыратыны көрсетілген.

Тірек сөздер: 1-(проп-2-инилокси)нафталин, аминометилдеу, бензальдегидтер, 1-метилпиперазин, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ретарданттар.

Разработаны условия синтеза новых биологически активных 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов. 4-Фенилнафтоксибутинилпиперазины синтезированы аминометилированием 1-(проп-2-инилокси)нафталина 1-метилпиперазином и альдегидами (формальдегид, бензальдегид, 4-фторбензальдегид, 3-фторбензальдегид, 2,5-диметоксибензальдегид, м-метоксибензальдегид) в абсолютном диоксане в присутствии каталитических количеств йодида меди (I) при температуре 35-40°C. В результате выделения из реакционных смесей получены 4-фенилнафтоксибутинилпиперазины 1-6 с соответствующими выходами: 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил)пиперазин 1 (71 %), 1-метил-4-(4-(нафталин-1-илокси)-1-фенилбут-2-инил)пиперазин 2 (82 %), 1-[1-(4-фторфенил)-4-(нафталин-)-1-илокси)бут-2-инил]-4-метилпиперазин 3 (73 %), 1-[1-(3-фторфенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил]-4-метилпиперазин 4 (74 %), 1-[1-(2,5-диметоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил]-4-метилпиперазин 5 (74 %), 1-[1-(3-метоксифенил)-4-(нафталин-1-илокси)бут-2-инил]-4-фенилпиперазин 6 (67 %). Установлено, что в присутствии йодида меди (I) 1- (проп-2-инилокси) нафталин легко вступает в реакцию с формальдегидом и ароматическими альдегидами. Структура и состав синтезированных соединений 1-6 установлены на основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Исследована активность синтезированных гидрохлоридов 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов в качестве ретардантов. Показано, что гидрохлориды 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов проявляют свойства ретардантов, ингибируют действие фитогормонов и рост растений на 50 %, стимулируя развитие корневой системы на 80 %.

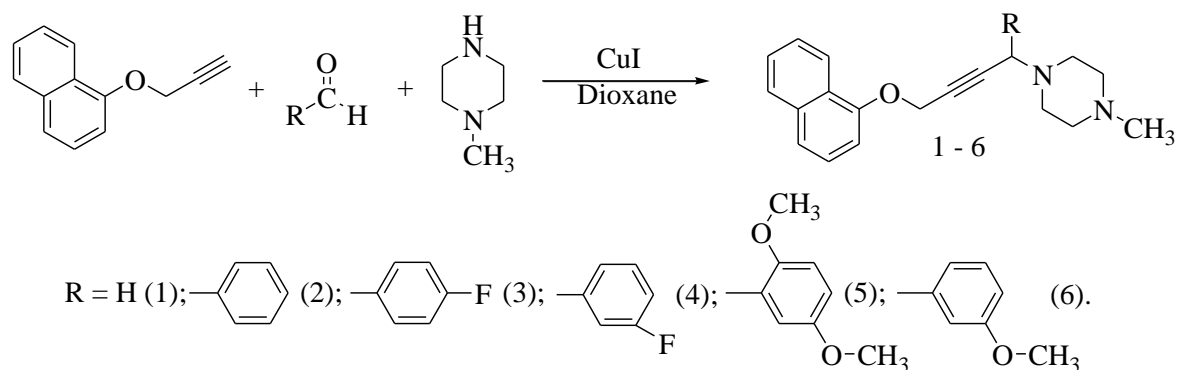
Ключевые слова: 1-(проп-2-инилокси)нафталин, аминометилирование, бензальдегиды, 1-метилпиперазин, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ретарданты.

For many years, at the Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov has been carried out research aimed at creating new plant protection chemicals (herbicides, fungicides and plant growth regulators). The preparations Akpinol, Akpinol-alpha (KN-2) and Fospinol were created, which stimulate plant growth and development, recommended for use in agriculture as growth stimulants of vegetables (tomatoes, potatoes, onions, beets, carrots, etc.), of flowers (aster, gladiolus, etc.), of grain crops (wheat, oats, etc.), of fruit and berry crops (apples, pears, currants, grapes, etc.) [1–6]. In the current study, we designed and synthesized piperazine containing compounds and screened their growth-retardant activity. Piperazines are important moieties because of their potential biological activities such as antimicrobial, neurotropic, antihemolytic, atypical antipsychotic activity, as potential herbicides and plant growth regulators [7–12].

4-Phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6 were synthesized by the interaction of 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene with various aldehydes (formaldehyde, benzaldehyde, 4-fluorobenzaldehyde,

3-fluorobenzaldehyde, 2,5-dimethoxybenzaldehyde, 3-methoxybenzaldehyde) in the presence of catalytic amounts of CuI (I) at a temperature of 35–40 ° C for 2 hours as shown in Scheme 1 [13, 14].

The 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6 were obtained in the following yields: 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine 1 (71 %), 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine 2 (82 %), 1-[1-(4-fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine 3 (73 %), 1-[1-(3-fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine 4 (74 %), 1-[1-(2,5-dimethoxyphenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine 5 (74 %), 1-[1-(3-methoxyphenyl)-4-(naphthalene-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-phenylpiperazine 6 (67 %).



Scheme 1 – Synthesis of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6

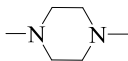
The structure of the synthesized compounds (1–6) was established based on the analysis of IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic data (tables 1, 2).

A absorption band in the region ν 3309 cm^{-1} characteristic for the CH terminal acetylene group of the starting 2-(prop-2-yn-1-yloxy)naphthalene is not present in the IR spectra of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6. A weak band in the region ν 2120 cm^{-1} , characteristic for disubstituted $\text{C}\equiv\text{C}$ bond, confirms the formation of the aminomethylation product.

Table 1 – ^1H NMR (δ , ppm) spectral data for 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6

Comp.		OCH_2	CH_2N (CHN)	Ph		CH_3 ($-\text{OCH}_3$)
1	6.91 – 8.34	4.86	3.34	-	2.57; 2.34	2.30
2	6.93 – 8.35	4.87	(5.03)	7.29 – 7.32; 7.49 – 7.53; 7.59 – 7.62	2.58; 2.46	2.30
3	6.91 – 8.32	4.86	(5.02)	7.13 – 7.17; 7.47 – 7.51	2.57; 2.62	2.30
4	6.92 – 8.31	4.88	(5.0)	6.86-6.88; 6.99-7.01; 7.25;	2.56; 2.25	2.27
5	6.90 – 8.28	4.88	(4.93)	7.31 – 7.32; 7.47 – 7.48; 7.78	2.56; 2.55	2.30; (3.79)
6	6.98 – 8.28	4.89	(5.0)	6.77 – 6.79; 7.25	2.59; 2.29	2.29; (3.64)

Table 2 – ^{13}C NMR (δ , ppm) spectral data for 4-phenylnaphoxybutynylpiperazines 1–6

Comp.	O- CH ₂	-C≡C-	- C≡C-	≡C-CH ₂		CH ₃	Ph			
1	56.20	80.27	78.79	47.26	52.08; 55.03	46.10	–			
2	56.22	83.17	78.80	61.62	55.24; 56.56	46.05	128.31; 129.12; 129.86			
3	56.19	83.43	78.79	60.54	55.25; 56.67	46.13	116.29; 132.25; 160.13			
4	56.18	82.92	78.72	45.83	55.37; 56.60	46.05	164.39; 140.54; 134.62; 130.92; 115.27			
5	56.06	78.78	77.78	45.7	55.74; 56.03	45.9; (55.51; 55.12)	156.6; 153.54; 126.4; 113.31; 110.41			
6	55.14	83.54	83.04	45.91	55.14; 56.56	45.91 (55.56)	159.56; 123.21; 122.21; 113.43			
Comp.	Carbon atoms of the naphthalene ring									
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰
1	153.43	105.58	125.48	121.10	126.15	125.74	122.17	121.33	127.62	134.67
2	153.44	105.61	125.57	121.32	126.68	125.76	122.18	121.51	127.63	134.58
3	153.43	104.58	125.55	121.30	126.66	125.74	122.17	122.08	127.62	134.67
4	153.39	105.54	125.52	121.20	126.67	125.71	122.12	121.28	127.58	134.62
5	153.35	105.48	125.50	121.21	126.66	125.75	123.37	121.40	127.58	134.60
6	153.50	105.51	125.41	121.21	126.54	125.74	122.21	121.21	127.52	134.60

In the PMR spectra of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6 in the region δ 3.34 ppm and 5.03–4.93 ppm are found the signals for protons of the aminomethylene and aminomethine groups. Chemical shift in the high-field region δ 2.30–2.29 ppm was assigned to protons of the methyl group at the nitrogen atom of the piperazine cycle. The signals for protons of the piperazine methylene groups are found at δ 2.57 and 2.62 ppm. Chemical shift in the region δ 4.86–4.89 ppm was assigned to the protons of the O-methyl groups. In the low-field region δ 6.91–8.32 ppm are found signals for the protons of the naphthalene nucleus. The protons of the benzene nucleus resonate in the low-field region δ 7.13–7.17 and 7.47–7.51 ppm.

In the ^{13}C NMR spectra of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6 in the region δ 47.26–45.7. 61.32 and 60.54 ppm are found the signals for carbon atoms of the aminomethylene and aminomethine groups. The carbon atoms of the triple C≡C bond resonate in the region δ 77.78–78.80 and 78.78–83.54 ppm. Signal in the region δ 56.06–56.22 ppm was assigned to the oxymethyl carbon. Weak field signals at δ 104.58–153.44 ppm was assigned to the carbon atoms of

the naphthalene ring. In the high-field region δ 46.13 ppm is found the signal of the $\text{CH}_3\text{-N}$ group. The carbon atoms of the piperazine cycle resonate in the region δ 52.08–56.67 ppm.

In order to search for new chemical plant protection products, biological activity of 4-phenylnaptoxybutynylpiperazines 1-6 was studied. Water-soluble N-hydrochlorides of 4-phenylnaptoxybutynylpiperazines 1-6 were bioscreened for the growth and development of shoots and root system of spring wheat cultivars Kazakhstan-10, Severyanka and Miras [15–17].

The effect of the N-hydrochlorides of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1–6 (at a concentration 0.01 %) on the inhibition of growth and development of the root system of wheat seedlings was studied in laboratory conditions. Prototypes were laid in 15 replicates for each culture and test drug. The duration of the experiment was 8-10 days. The research results are shown in the table 3.

Table 3 – The effect of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines hydrochlorides 1-6 on the growth and development of the root system of wheat seedlings

Comp.	Kazakhstan-10		Severyanka		Miras	
	Stem length, cm	Root length, cm	Stem length, cm	Root length, cm	Stem length, cm	Root length, cm
Control (water)	18.91±1.1	11.38±0.9	18.57±1.46	11.33±1.56	17.18±1.11	10.56±0.86
1	9.38±0.65	2.15±0.33	9.47±0.78	1.74±0.46	8.62±0.78	1.82±0.38
2	9.94±0.7	1.81±0.39	11.14±1.39	1.91±0.67	10±0.56	1.63±0.33
5	11.63±1.23	5.46±0.94	11.37±1.32	5.04±1.82	12.26±1.15	5.51±0.53
6	12.04±0.91	4.47±1.09	12.97±1.3	4.61±1.03	12.32±0.82	6.87±1.53

It is shown that hydrochlorides of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1,2 contribute to the shortening of vegetative part of the shoot and the increasing of growth of the root system. There is a shortening and thickening of the root system. It is determined that the length of stem and root of wheat seeds (Kazakhstan-10, Severyanka and Miras varieties) is 9.38-11.4 cm and 1.63-2.15 cm by using compounds 1,2.

It was established that 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines hydrochlorides manifest themselves as retardants, inhibit the action of phytohormones and plant growth by 50 %, and stimulate the development of the root system by 80 %. Thus, hydrochlorides of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines 1, 2 are of interest for agriculture by growing grain and industrial crops.

Experimental. The course of the reactions and the purity of the products were monitored by the TLC analysis on "Silufol UV-254" plates with the appearance of substances spots with iodine vapor. The eluent for TLC was a mixture acetone – hexane (2:1). The IR spectra were recorded on a Nicolet 5700 spectrometer in KBr tablets. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the samples were recorded on a JNM-ECA 400 (Jeol) spectrometer with operating frequencies 400 (^1H), 100 MHz (^{13}C) in deuterated chloroform CDCl_3 .

1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine (I). To the reaction mixture of 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene (1.5 g, 0.0082 mol), paraform (0.24 g, 0.0082 mol), copper (I) iodide (0.15 g, 0.00078 mol) in 20 ml of dioxane heated to 40°C was added dropwise a solution of

1-methylpiperazine (0.82 g, 0.0082 mol) in 10 ml of dioxane with stirring. After completion of the reaction, dioxane was distilled off, the residue was treated with an aqueous solution of ammonia and extracted with benzene, the extract was dried with potassium carbonate, then the solvent was evaporated. The residue was separated on a chromatographic column, the eluent benzene. Chromatographically homogeneous fractions were combined, benzene was evaporated. 1-Methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine (1) was obtained as an oil. Yield was 1.7 g (71 %), R_f (0.78).

1-Methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine (2) was synthesized by the similar procedure from 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene (1.5 g, 0.0082 mol), benzaldehyde (0.87 g, 0.0082 mol) and 1-methylpiperazine (0.82 g, 0.0082 mol) in the presence of copper iodide (I) (0.15 g, 0.00078 mol) in dioxane at 40 °C. 1-Methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine (2) was obtained as an oil. Yield was 2.5 g (82%), R_f (0.8).

1-[1-(4-fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine (3) was synthesized by the similar procedure from 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene (1.5 g, 0.0082 mol), p-fluorobenzaldehyde (1.02 g, 0.0082 mol) and 1-methylpiperazine (0.82 g, 0.0082 mol) in the presence of copper (I) iodide (0.15 g, 0.00078 mol) in dioxane at 40°C. 1-[1-(4-Fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine was obtained as an oil. Yield was 2.36 g (73%), R_f (0.93).

1-[1-(3-Fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine (4) was synthesized by the similar procedure from 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene (2.0 g, 0.0109 mol), 3-fluorobenzaldehyde (1.36 g, 0.0109 mol) and 1-methylpiperazine (1.09 g) in the presence of copper (I) iodide (0.15 g, 0.00078 mol) in dioxane at 40 °C. 1-[1-(3-Fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine was obtained as an oil. Yield was 3.13 g (74%), R_f (0.88).

1-[1-(2,5-dimethoxyphenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine (5) was synthesized by the similar procedure from 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene (2.0 g, 0.0109 mol), 2,5-dimethoxybenzaldehyde (1.82 g, 0.0109 mol) and 1-methylpiperazine (1.09 g) in the presence of copper (I) iodide (0.15 g, 0.00078 mol) in dioxane at 40 °C. 1-[1-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine was obtained as an oil. Yield was 3.48 g (74%), R_f (0.91).

1-[1-(3-methoxyphenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine (6) was synthesized by the similar procedure from 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene (2.0 g, 0.0109 mol), 3-methoxybenzaldehyde (1.49 g, 0.0109 mol) and 1-methylpiperazine (1.09 g) in the presence of copper (I) iodide (0.15 g, 0.00078 mol) in dioxane at 40 °C. 1-[1-(3-Methoxyphenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine was obtained as an oil. Yield was 3.41 g (77%), R_f (0.93).

The Research supported of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, the grant project № AP05131025/F5 and Program № BR05234667.

Literature:

1. Erzhanov K.B., Vizer S.A., Sycheva Ye.S. Creation of innovative plant growth regulators for a broad spectrum of action. – Almaty, 2017. – 158 p.
2. Sultanova Z.K., Sycheva E.S., Kazybaeva S.Zh., Nikolsky M.A. Testing of plant growth regulators in growing grapes seedlings in the conditions of the Republic of Kazakhstan and the Russian Federation //

Wine-making and viticulture. Scientific works of SKZNIISiV – Russia, Krasnodar. – 2016. – Vol.11. – P. 94–98.

3. Nikolsky M.A., Pankin M.I., Sultanova Z.K., Kazybaeva S.Zh., Sycheva Ye.S. Improvement of qualitative indicators of grape seedlings under the influence of growth regulators // Winemaking and viticulture – Russia, Anapa. – 2016. – № 4. – P. 46–50.

4. Sycheva Ye. S., Mukanova M. S., Rakhimbekov Zh.A., Yu V.K., Mukanova G. S. Synthesis and root-forming activity of dithiocarbamates based on the 2-(methylamino)ethanol and quinoline-8-ol // Chemical journal of Kazakhstan. – 2019. – № 4. – P. 31–36.

5. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Yerzhanov K.B. Supramolecular complex of inclusion of 1-methyl-4-[3-(p-chlorophenoxy)propyn-1-yl]piperidin-4-ol with arabinogalactan // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. – Saint-Petersburg, 9 – 13 September, 2019. – Vol. 2a.– P 360.

6. Patent for utility model №3672 RK. Potassium o-quinolin-8-yl-carbonithioate possessing root-forming activity / Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Vizer S.A., Erzhanov K.B., Mukanova G.S. Application № 2018/0712.2 dated 05.10.2018; Publ. 22.02. 2019, Bull. № 8. – 3 p.

7. Bogdanov A.V., Vazykhova A.M., Khasiyatullina N.R., Krivolapov D.B., Dobrynin A.B., Voloshina A.D., Mironov V.F. New N-Mannich bases obtained from isatin and piperazine derivatives: The synthesis and evaluation of antimicrobial activity // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2016. – Vol. 52. – № 1. – P. 25–30.

8. Gein V.L., Syropyatov B.Y., Kasimova N.N., Dozmorova N.V., Voronina E.V., Vakhnin M.I. Synthesis and biological activity of 5-aryl-4-acyl-3-hydroxy-1-(2- piperazin-1-ylethyl)-2,5-dihydropyrrol-2-ones and their derivatives // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2013. – Vol. 47. – № 9. – P. 485–489.

9. Soboleva S.G., Galatin A.F., Karaseva T.L., Golturenko A.V., Andronati S.A. Synthesis and pharmacological properties of 1-aryl-4-(3',4', 5'-trimethoxybenzoyl)piperazines // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2005. – Vol. 39. – № 5. – P. 236–238.

10. Veselkina O. S., Solovtsova I. L., Petrishchev N. N., Galebskaya L. V., Borovitev M. E., Nilov D. I., Soloveva M. A., Vorobev E. A., Lenshina K. S. Influence of N,N'-Substituted Piperazines on Cytolysis // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2016. – Vol. 49. – Issue 11. – P. 743–748.

11. Alka Bali, A. C. Dinesh Kumar Reddy Synthesis and evaluation of meta substituted 1-(aryloxypropyl)-4-(chloroaryl) piperazines as potential atypical antipsychotics // Medicinal Chemistry Research. – 2013. – Vol. 22. – Issue 1. – P. 382–391.

12. Gergana M. Stoilkova, Petranka Yonova, Kalina Ananieva Biological evaluation of newly synthesized aryl(thio)carbamoyl derivatives of 1- and 1-(2-aminoethyl)-piperazines // Plant Growth Regulation. – 2014. – Vol. 72. – Issue 3. – P. 303–312.

13. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Yu V.K., Imankulova K.N., Seilkhanov T.M. Synthesis, structure and pass predicted biological activity of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines // Chemical journal of Kazakhstan. – 2019. – № 1. – P. 281–286.

14. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Imankulova K.N., Yu V.K. Synthesis of biologically active 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry. – Saint-Petersburg, 9 – 13 September, 2019. – Vol. 2a. – P 361.

15. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Imankulova K.N., T.E. Li, Yu V.K. 4-Phenylnaphthoxybutynylpiperazines as retardants of grain crops // International Scientific Conference "Multifunctional Chemical Materials and Technologies". – Tomsk, 2019. – P. 84–86.

16. Yu V.K., Mukanova M.S., Sycheva Ye.S., Rakhimbekov Zh.A., Li T.E. Synthesis and biological activity of some element(N-, O-, S-, F-)organic compounds // XIX International conference on science and technology Russia-Korea-CIS. – Moscow, 29 – 30 August 2019. – P. 82–84.

17. Patent for utility model № 3810 RK. / Salt of naphthoxybutynyl piperazine hydrochloride having the properties of a retardant / Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Yu V.K., Lee T. / Application № 2019/0022.2 dated 10.01.2019; Publ. 05.04.2019, Bull. № 14. – 3p.

Поступила 10 мая 2020 г.

МРНТИ 31.23.99

УДК 547

DEVELOPMENT OF METHODS FOR PRODUCING VEGETABLE COMPOSITIONS BASED ON THE LAVANDULA FAMILY

Tashimbetova A.B., Umbetova A.K., Shatabayeva E.O., Asanov M.K., Ikhsanov Y.S.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

e-mail: Akniyettashimbetova@mail.ru, alma_0875@mail.ru, erbol.ih@gmail.com

The article presents the results of a study of biologically active substances of compositions based on plants of the genus Lavandula. The object of study was the aerial part of the flowering period of plants Lavandula, Caléndula, Bídens. Plants Lavandula, Calendula, Bidens are grown and harvested at the laboratory site of the Botanical Institute and Phytointroduction of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan in the Almaty region. The mineral composition was investigated, the article also presents data on vitamin, amino and fatty acid compositions, extractive substances.

Lavandula, contains amino acids found in the terrestrial part of plants. For the analysis of amino acids in the treatment of gastrointestinal disease. From the terrestrial part of the Lavandula plant, 18 percent amino acids were determined using the GC / MS setup.

Obtaining drugs from plant materials, their use in the pharmaceutical direction has long been a widespread problem. The main goal of pharmacy is the comprehensive study of medicinal plants, the determination of their biological activity and the production of medicines. Therefore, the study of biologically active substances in the composition of the plant plays an important role.

For these reasons, when studying the biologically active substances of the plant composition, many substances based on plants of the genus Lavandula, Caléndula, Bídens revealed vitamins, amino acids and fatty acids, extractive substances.

Keywords: *Lavandula, Caléndula, Bídens, mineral composition, vitamins A, E and C, amino acids, fatty acids, extractive substances.*

Мақалада Лавандула тұқымдас өсімдіктерге негізделген биологиялық белсенді заттарды зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу нысаны Лавандула, Календула, Биденс өсімдіктерінің гүлдену кезеңінің жер беті бөлігі болды. Лавандула, календула, бидендер өсімдіктері өсіріліп, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Алматы облысындағы фитointродукция ботаникалық институтының зертханалық алаңында жиналады. Минералды құрам зерттелді, мақалада дәрумендер, амин және май қышқылдарының құрамы, шығаратын заттар туралы мәліметтер келтірілген.

Лавандула құрамында өсімдіктердің жер бетінде кездесетін аминқышқылдары бар. Аминқышқылдарын талдау үшін ЖЭС қолданылды. Лавандула зауытының жер үсті бөлігінен GC / MS қондырғысын пайдаланып 18 пайыздық аминқышқылдары анықталды.

Өсімдік материалдарынан дәрі-дәрмектерді алу, оларды фармацевтикалық бағытта қолдану бұрыннан кең таралған мәселе болып табылады. Фармацияның негізгі мақсаты дәрілік өсімдіктерді жан-жақты зерттеу, олардың биологиялық белсенділігі мен дәрілік заттардың өндірісін анықтау болып табылады. Сондықтан өсімдік құрамындағы биологиялық белсенді заттарды зерттеу маңызды рөл атқарады.

Осы себептерге байланысты өсімдік құрамындағы биологиялық белсенді заттарды зерттегенде Лавандула, Календула, Биден тұқымдас өсімдіктерге негізделген көптеген заттар анықталды: дәрумендер, аминқышқылдары және май қышқылдары, экстрактивті заттар.

Тірек сөздер: *Лавандула, Календула, Бидендер, минералды құрамы, А, Е және С витаминдері, амин қышқылдары, май қышқылдары, экстрактивті заттар.*

В статье приводятся результаты исследования биологически активных веществ (БАВ) композиций на основе растения рода Lavandula. Объектом исследования стала надземная часть периода цветения растений Lavandula, Caléndula, Bidens. Растения Lavandula, Calendula, Bidens выращены и собраны на лабораторном участке «Ботанический институт и фитоинтродукция» Национальной академии наук Республики Казахстан в Алматинской области. Были исследованы минеральный состав, в статье также приведены данные по витаминному, аминокислотному и жирнокислотному составам, экстрактивным веществам.

Lavandula содержит аминокислоты, находящиеся в наземной части растений. Для анализа аминокислот использовались ЖЭС. В наземной части растения Lavandula с помощью установки GC/MS обнаружено 18% содержание аминокислот.

Получение лекарств из растительного сырья, их использование в фармацевтическом направлении уже давно является широко распространенной практикой. Основной целью фармации является комплексное изучение лекарственных растений, определение их биологической активности и получение лекарств. Поэтому исследование БАВ в составе растения играет важную роль.

По результатам исследования было выявлено множество биологически активных веществ на основе растений рода Lavandula, Caléndula, Bidens: витамины, аминокислоты и жирные кислоты, экстрактивные вещества.

Ключевые слова: *Lavandula, Caléndula, Bidens, минеральный состав, витамины А, Е и С, аминокислоты, жирные кислоты, экстрактивные вещества.*

Introduction. As an object of study, we took the terrestrial part of the flowering phase of plants Lavandula, Calendula, Bidens. Plants Lavandula, Calendula, Bidens were grown at the laboratory site "Botanical Institute and Phytointroduction" of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan in the Almaty region. The preparation of the raw material consists of pre-drying it at well-ventilated room temperature. The dried raw materials are placed in a mill and sieved. The quality of raw materials is determined by the method of the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan: quality indicators of the land part of the plant composition based on the genus Lavandula.

The moisture content of raw materials is the weight loss of raw materials due to moisture and volatiles when drying raw materials to constant weight.

Medicinal plant materials should not have an overdose of moisture, as it reduces the quality during storage. The moisture content in the mass of medicinal plant materials should not exceed 12–15 %.

Trace elements – a group of chemical elements that contain 10-3-10-12 mg % in very small quantities in the human body and animal body. In addition to elements that make up a living organism (for example, sodium, potassium, magnesium, iron, zinc), they can be found with heavy metals – cadmium, lead, chromium, mercury and other d – elements, trace elements contained in the plant in accordance with graduation of A.P. Vinogradov. Representatives of the spongy family are known as a raw source of alkaloids, flavonoids, tannins, essential oils and biologically active substances; therefore, plants belonging to spongy breeds are used as soothing, anti-inflammatory, pain traps in official and folk medicine [1–4].

The values of trace elements in the metabolism of plant substances are necessary to determine new possibilities for controlling their productivity, since trace elements can act as specific and nonspecific metabolic regulators. The composition of trace elements is associated with certain groups of physiologically active compounds. As a result of research, a relationship is observed between the composition of certain chemical elements in the soil and the composition of certain group biologically active substances of plants. Thus, plants that produce cardiac glycosides selectively absorb Mn, Mo, Cr; alkaloids Cu, Mn, Co; saponins Mo, V, Cu; terpenoids Mn; coumarins, flavonoids and derivatives of Cu anthracene; Mn, Cu vitamins; polysaccharides Mn, Cr, Zn; carbohydrates Mn, Cu; Cr. In addition, their content depends on the geochemistry of the environment [5–9].

Materials and methods

Determination of moisture content of plant materials

Determination of humidity in medicinal plant materials: we dry the surface part of 3–5 g of crushed to 10 mm grinding and put in a weighed box. Bucks is calculated from the rise to 100-105 ° C, including raw materials. The first measurement is calculated after 2 hours. We dry to a stable weight of the raw materials, dry for 30 minutes, perform cooling work for 30 minutes. The difference of each measurement does not exceed 0.1 grams shows a result that has reached a stable weight of the raw material. We measure the weight of the substance with a wex and determine the differences among themselves in the formula.

Determination of ash content of plant materials

About 1 g or 3–5 g of crushed plant material is preheated and evenly laid out on the bottom of a crucible made of porcelain, quartz or platinum, reduced to the actual mass. Then the crucible is carefully heated so that the substance is tanned and evaporated.

The remaining ash should also be burned at the lowest possible temperature. When approaching the burning of ash, it increases the rate of fire. After complete combustion of the parts of the ash, the residues are annealed. Repeats if necessary several times. Firing is carried out in such a way that until a constant mass is reached, there is no melting of the ash at a temperature of 500 °C and its gluing to the walls of the crucible. After firing, the crucible is weighed in a desiccator and cooled.

After firing the raw materials, 15 ml of 10% hydrochloric acid is poured into the ash in the crucible. The surface of the crucible is covered with glass and heated for 10 minutes in a water bath. Rinse the glass, add 5 ml of hot water to the crucible.

The remaining liquid in the crucible is filtered with hot water into a silent filter. Filters and ash collectors are washed with hot water until a back reaction to chlorides in the wash water occurs, replaced with crucibles, burned and weighed. The determination of the moisture and ash content of plant materials in the terrestrial part of the plant composition of plants based on the Lavandula family are shown in table 1.

Table 1 – Quality indicators of the terrestrial part of the composition of plants based on the Lavandula family, %:

Quality indicators	Lavandula, Calendula, Bidens, %
Humidity	9,61
Total ash	7,08

Determination of mineral composition

The object of study was the aerial part of the flowering period of plants *Lavandula*, *Caléndula*, *Bídens*. Raw material preparation consists of preliminary drying in a well-ventilated area. The dried raw materials are placed in a mill and sieved. The quality of raw materials is determined by the methodology of the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan.

The data obtained characterize the high content of extractives and the total ash content of the studied plant species. Extractive substances of plant materials are usually called a set of organic and inorganic substances obtained from plant solutions and suspended in the form of solids.

About 1 g of the preparation or 3–5 g of crushed medicinal plant material (precision weighed) is placed in a pre-calcined and precisely weighed porcelain, quartz or platinum crucible, evenly distributing the substance along the bottom of the crucible.

Then, the crucible is carefully heated, first allowing the substance to burn or evaporate at the lowest possible temperature. The burning of the remaining coal particles must also be carried out at the lowest possible temperature; after the coal burns almost completely, increase the flame. With incomplete combustion of coal particles, the residue is cooled, moistened with water or a saturated solution of ammonium nitrate, evaporated in a water bath and the residue is calcined. If necessary, this operation is repeated several times.

Calcination is carried out with a slight red heat (about 500 °C) to a constant mass, avoiding the fusion of ash and sintering with the walls of the crucible. At the end of the calcination, the crucible is cooled in a desiccator and then the resulting ash is burned again at 600 °C until a uniform gray color is obtained. If the result is not achieved, dissolve the residue in concentrated nitric acid, after which it is heated on a tile removing nitric acid and then in the muffle at 400 °C for 30 minutes.

The precipitate was finally dissolved in 5 ml of HNO₃ (1: 1) with heating. The resulting solution must be heated on a tile to wet salts. The result is dissolved in 10–15 ml of 1N HCl or 1N HNO₃ (the second option is preferable) and transferred to a 25 ml volumetric flask, bring the volume to the mark. In parallel, a blank experiment is carried out, consisting in the fact that a solution of the same concentration is prepared from the same acid using the same dishes. As a result of the study, the content of 5 micro- and 4 macroelements in the surface of the plant *Lavandula*, *Caléndula*, *Bídens* was revealed (Table 2).

Table 2 – The quantitative content of micro and macro elements in 1 surface part of plants: *Lavandula*, *Caléndula*, *Bídens*, µg / mg.

Element	<i>Lavandula</i> , <i>Caléndula</i> , <i>Bídens</i>
Micro and macro elements (µg / mg)	
Zinc	0,091
Copper	0,010
Lead	0,138
Cadmium	0,003
Nickel	0,070
Manganese	0,289
Iron	0,115
Potassium	4221,0
Sodium	259,5

The study of the fatty acid composition of the obtained extracts by the GLC method

Fatty acids are the structural elements of lipids, and are carboxylic acids with a long chain carbon atom, consisting of an inextricable bond.

The qualitative determination of the qualitative composition of fatty acids by GC is determined using standard substances, and the “CARLO-ERBA-420” device determines the quantitative and component determination.

The determination of the fatty acid content in the terrestrial part of Lavandula plants carried out in the "Laboratory of the Kazakh Academy of Nutrition". For the examination received 1 gram of plant material.

Gas chromatographic methods determine the percentage of 8 fatty acids in plants. Among them, along with saturated fatty acids, a quantitative value of some unsaturated fatty acids obtained. The content of detected fatty acids in the terrestrial part of the Lavandula plant shown in table 3.

Table 3 – The content of fatty acids in the aerial part of the plant Lavandula, %

Index	Acid name	%
C14:0	Myristin	0.8
C15:0	Pentadecane	0.7
C16:0	Palmitin	5.5
C18:0	Stearin	1.1
C18:1	Olein	8.0
C18:2	Linol	11.0
C18:3	Linolen	72.0

The study of the amino acid composition of the obtained extracts by GLC

Amino acids are one of the structural elements of proteins and some compounds not synthesized in the human body. If any amino acid in the human body is not enough, it can disrupt the structure of the protein and cause various diseases. In all plants belonging to the spongy family, the amino acid content is always higher.

1 g of the analyzed substance hydrolyzed in 5 ml of 6N hydrochloric acid at 105 °C for 24 hours, in ampoules, sealed under the argon stream. The resulting hydrolyzate evaporated three times on a rotary evaporator at a temperature of 40–50 °C. The resulting precipitate dissolved in 5 ml of sulfoxalicylic acid. After centrifugation for 5 min, a suitable liquid passed through a column with an ion-exchanged resin Dowx 50, at a rate of 1 drop per sec. After this, the pH washed to a neutral pH.

To elute the amino acids from the column, 3 ml of 6N solution of NH₄OH with a rate of 2 drops per sec. The eluate collected in a round-bottomed flask along with distilled water, which used to wash the column to a neutral pH. Then, the containment flasks of the oven are evaporated on a rotary evaporator by a pressure of 1 atm. and temperature 40–50 °C.

After adding 0.1 ml of a freshly distilled solution of 1.5 % SnCl₂, 0.2-0.1 ml of dimethoxyperan and 1–2 ml of propanol saturated with hydrochloric acid to the flask, the sample heated to 110 °C,

maintaining this temperature for 20 minutes, after which the solution evaporated on a rotary evaporator.

At the next stage, 1 ml of freshly heated reagent added to the flask (1 volume of 1.5 % agaric acid, 2 volumes of triethylamine and 5 % of it). Then, the sample again evaporated on a rotary evaporator and added to a flask of 2 ml of ethyl acetate and 1 ml of a saturated solution of NaCl. The contents of the flask thoroughly mixed as a phase line formed – the upper part selected for gas chromatographic analysis performed on a Karlo-Erba-4200 instrument (Italiya-CSHA). The amino acid content of the obtained extracts in the terrestrial part of the Lavandula plant shown in table 4.

Table 4 – The amino acid content in the aerial part of the Lavandula plant, %

No	Amino acids		%
1	Ala	Alanine *	0.630
2	Gly	Glycine	0.202
3	Val	Valine	0.252
4	Leu	Leucine	0.430
5	Ile	Isoleucine	0.380
6	Thr	Threonine	0.235
7	Ser	Serine	0.402
8	Pro	Proline	0.510
9	Met	Methionine	0.174
10	Asp	Aspartate *	0.986
11	Cys	Cystine	0.023
12	O-Prp	Oxyproline	0.001
13	Phe	Phenylalanine	0.286
14	Glu	Glutamate *	1.960
15	Orn	Ornithine	0.001
16	Tyr	Tyrosine	0.305
17	Arg	Arginine	0.358
18	Lys	Lysine	0.247
19	His	Histidine	0.260
20	Trp	Tryptophan	0.096

The study of vitamins A, E and C. Vitamins A (retinol) and E (tocopherol) determined by a fluorimetric method with a spectrofluorimeter (Hitachi, Japan).

0.2 ml of the sample is poured into 1 ml of alcohol and 1 ml of distilled water in a test tube, close the mouth with a tight stopper and mix thoroughly. Add 5 ml of hexane and mix again. The resulting mixture centrifuged at 1500 rpm for 10 minutes. The separated hexane layer (3 ml) measured at 292–310 nm (tocopherol) and 335–430 nm (retinol) at full length. The content of the discovered vitamins A and E in the terrestrial part of the Lavandula plant shown in table 5.

Table 5 – Vitamin composition in the aerial part of the Lavandula plant

Vitamin	Lavandula, mg/100g
A	0.055
E	4.100

Vitamin C determined by titration from a biological sample.

At least 0.3 ml of the sample taken in a centrifuge sample; the test wall is poured with thin sodium citric acid. The sample is centrifuged for 30 minutes to 3000 rpm, replace the resulting sample in another sample, and add twice the amount of double-distilled water and fresh 5% metaphosphoric acid solution. The tincture mixed with a stick and centrifuged in a centrifuge 3000 rpm for 10 minutes. The liquid poured into 0.1-0.5 ml porcelain cuvettes, nitrated with a solution of dichlorophenolindophenol sodium salt 0.001 N–0.0005 N 2.6, 0.1 ml microlight. The sodium dichlorophenolindophenol salt solution of 2.6 is titrated with 0.1 ml microcircuits. The content of detected vitamins C in the aerial part of the Lavandula plant is 17 mg/100g.

Determination of extractive substances. Extractive substances is a complex separation of plant materials in appropriate solvents, from it organic and inorganic substances and the quantitative determination of solids. The main quantitative indicator of determining its quality is the presence of extractive substances in plant materials.

Depending on the plant material and the chemical composition of the solvent used, the active and auxiliary substances in them can pass to the solvent. Water-ethyl alcohol of various concentrations for the determination of extractive substances (30 %, 50 %, and 80 %) and pure water used. According to the results of the study, the index of extractive substances presented in table 6.

Table 6 – General provisions for the quantitative determination of the reactive substances of the terrestrial part of the plant composition based on the genus Lavandula

Extractant	The content of extractives, %
Ethyl alcohol (30 %)	25.48 %
Ethyl alcohol (50 %)	35.25 %
Ethyl alcohol (80 %)	24.29 %
Water	33.04 %

Results and discussion. Trace elements. In addition to the elements that make up a living organism (for example, sodium, potassium, magnesium, iron, zinc), they are associated with heavy metals – cadmium, lead, chromium, mercury and other d-elements, A.P. According to Vinogradov's gradation, it can be found in proportion to trace elements in plants.

We used vegetable ash to determine the amount of minerals obtained as a result of a qualitative determination of the composition of the surface part of plants: *Lavandula*, *Caléndula*, *Bídens*. Raw materials for analysis were transferred to the "Center for research and examination of physical and chemical methods of KazNU." In the center, the content of micro- and macronutrients in the ash of plant materials was determined by atomic absorption spectroscopy.

The total moisture content of the raw materials is 9.61 %; total ash content – 7.08 %; extractive substances – 35.25 %. The remaining ash of atomic absorption spectroscopy revealed macro- and microelements. Identified elements are contained in large quantities: K, Na, Pb, Mn and in small quantities: Cu, Zn, Cd, Ni, Fe. Qualitative determination of biologically active substances in the surface of the plant composition based on compositions of the *Lavandula* family: flavonoids – 0.25 %; free organic acid – 0.74 %; tannins – 2.71 %; coumarin – 5.41 %; amino acids – 1.04 %.

According to the results compiled in table 1, the moisture content of the plant composition is 9.61%; total ash content is 7.08%;

The ash content of plant materials is the remnants of inorganic substances that burn it to constant weight. Plant ash consists of a mixture of various inorganic substances that are in the plant itself and are formed during their assembly, drying. The ash content in plant raw materials depends on the raw material itself and its collection and drying.

The *Lavandula* plant, since ether is a fatty plant, of the fatty acids in Table 2 contains more linolenic acid (72.0 %). Then, linoleic acid (11.0 %), oleic acid (8.0 %), palmitic acid (5.5 %), stearic acid (1.1 %), myristic acid (0.8%), the minimum pentadecanoic compound acid (0.7 %).

Lavandula in the surface of the *Lavandula* plant contains a large amount of glutamate acid (1.960 %) and aspartate (0.986 %). In addition, the studied plant raw materials contain a large amount of alanine, propyl and serine. *Lavandula* is a plant consisting of very small amounts of hydroxyproline and ornithic acids.

The aerial part of the *Lavandula* plant contains more Vitamin E than Vitamin A. The vitamins contained in the *Lavandula* plant are essential for the normal life of people and animals.

Vitamin A (retinol) is essential for vision, and when converted to retinolic acid, it is essential for healthy skin and bone growth. Vitamin A deficiency is prevalent in the poorest parts of the world and causes night blindness, high susceptibility to infections, especially measles and diarrhea.

Vitamin E (tocopherol) is a productive antioxidant soluble in fat, but insoluble in water. It is known for these properties due to its acid and alkaline properties. It is well tolerated by high temperatures. It is rich in vegetable oil in everyday foods.

Lavandula is a plant rich in vitamin C. Vitamin C is often more in leaves than in flowers and plant stems. This vitamin enhances the body's fight against viruses and infections.

Vitamin C (ascorbic acid). Increases the body's ability to resist infectious diseases. Resistant to bones and teeth. Vitamin C inhibits the formation of harmful substances during biological oxidation. It is part of the enzymes that form the anti-inflammatory body. Prevents the destruction of the walls of blood vessels on the skin.

Depending on the results of the study, according to the table, the largest extraction of biologically active substances is noted at 50 % in water. Based on a number of technological

aspects. as well as longer shelf life of alcohol solutions compared to aqueous solutions, we consider 50 % ethanol to be the best extractant.

Conclusion. It has proven that fourteen trace elements are necessary for life: iron, copper, manganese, zinc, cobalt, iodine, fluorine, molybdenum, vanadium, nickel, strontium, silicon and selenium. They increase the activity of enzymes, catalyze biochemical processes, promote the synthesis of carbohydrates, proteins and vitamins, and participate in the metabolism.

Thus, plants of the species *Lavandula*, *Caléndula*, *Bídens* are an effective source for the manufacture of drugs and substances. Plants *Lavandula*, *Caléndula* contains a large amount of essential oils so their composition is very effective. Therefore, they used for asthma, bronchitis, with various burns, and shallow cuts.

References:

1. Mahmedov A.M. Gubocvetnye srednej Azii. – Tashkent, 1991. – 54 p.
2. Ызақбай С.Ә., Halmenova Z.B., Ymbetova A.K., Daymbaeva A.A. Almaty өңіріндегі *Origanum vulgare* өсімдігінің химиялық құрамын зерттеу // *Izvestija NAN RK.* – Almaty, 2016. – №6 (420) – P. 99–102.
3. Ishmypatova M.Ju., Tleykenova S.U. К izucheniju rastenij semejstva gubocvetnyh flopy central'nogo Kazahstana // *Trudy mezhd.nauch. konf. Rastitel'nyj mir i ego ohrana.* – Almaty, 2007. – P. 352–354.
4. Bezkorovajnaja O.I., Tereshhenkova I.I. *Lekarstvennye travy v medicine.* – Н.: Fakt, 2002. – 347 p.
5. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск: Наука, 1990. – 333 с.
6. Ботанико-фармакологический словарь / Под редакцией Блиновой К.Ф. и Яковлева Г.П. – М.: Высшая школа, 1990. – 272 с.
7. Ladygina E.A. *Kalendula lekarstvennaja* // *Farmacija.* – 1992. – Т.40. – №4. – P. 84–86.
8. *Gosudarstvennaja farmakopeja SSSR, izdanie XI, vypusk 2.*– М: «Medicina», 1990. –385p.
9. Dannikov N.I. *Vash travnik.* – М.: «RIPOL klassik», 2008. – 704p.

Поступила 3 мая 2020 г.

МРНТИ 31.23.99

УДК 547.972

MINERAL COMPOSITION OF *TAMARIX RAMOSISSIMA*

Tin Y.E., Umbetova A.K., Ikhsanov E.S., Abilov Zh.A., Sultanova N.A.

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

e-mail: ulya24038@gmail.com, alma_0875@mail.ru, erbol.ih@mail.com,

abilovs51@mail.ru, nureu@mail.ru

The article presents the results of a study of the mineral composition of a plant of the genus Tamarix (T. ramosissima) (flowers, aerial parts), collected during flowering in the sands of Moyynkum in the Zhambyl region and T. ramosissima (aerial parts), collected in the Mangystau region. The studies carried out by atomic absorption analysis based on the center of physicochemical methods of research and analysis (CFHMA). As a result, information obtained on the micro- and macroelement composition of the multi-branched comb (Tamarix ramosissima).

Mineral elements according to their content in the plant divided into macroelements, microelements and ultramicroelements. Macronutrients include potassium, sodium, calcium, magnesium, silicon, chlorine, and phosphorus - their content in ash measured in hundredths of a percent. The content of trace elements (iron, copper, zinc, iodine, boron, etc.) in ash measured in thousandths of a percent. The content of minerals in plants can vary depending on the composition of the soil, nutrition conditions, humidity and temperature conditions of cultivation, the characteristics of plant biology, etc.

Keywords: *tamarix ramosissima, mineral composition, genus Tamarix, macroelement, microelements, aerial part, atomic absorption analysis.*

Мақалада Жамбыл облысындағы Мойынқұм құмында және Маңғыстау облысында жиналған T. ramosissima (жер бетіндегі бөліктерінде) гүлдену кезінде жиналған Тамарик (T. ramosissima) өсімдігінің минералды құрамын зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеулер физика-химиялық зерттеулер мен талдаудың (TSFHMA) орталығы негізінде атомдық-абсорбциялық талдау арқылы жүргізілді. Нәтижесінде көп тармақты тарақтың микро- және макроэлементтік құрамы туралы ақпарат алынды (Tamarix ramosissima).

Өсімдік құрамындағы минералды элементтер макроэлементтер, микроэлементтер және ультрамикроэлементтер болып бөлінеді. Макронутриенттерге калий, натрий, кальций, магний, кремний, хлор, фосфор жатады - олардың күлдегі құрамы пайыздың жүзден бірімен өлшенеді. Күл құрамындағы микроэлементтердің (темір, мыс, мырыш, йод, бор және т.б.) мөлшері проценттің мыңнан бірімен өлшенеді. Өсімдіктердегі минералдардың мөлшері топырақтың құрамына, тамақтану жағдайларына, өсіру ылғалдылығы мен температуралық жағдайларына, өсімдіктер биологиясының сипаттамаларына және т.б. байланысты өзгеруі мүмкін.

Тірек сөздер: *Tamarix ramosissima, минералды құрамы, Tamarix тұқымдасы, микроэлементтер, макроэлементтер, атом сіңірілуін талдау, бөлігі жер үсті.*

В статье приводятся результаты исследования минерального состава растения рода Tamarix (T. ramosissima) (цветки, надземная часть), собранные в период цветения в песках Мойынқум на территории Жамбылской области и T. ramosissima (надземная часть), собранные в Мангистауском регионе. Исследования проводились методом атомно-абсорбционного анализа на базе центра

физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА). В результате получены сведения о микро- и макроэлементном составе гребенщика многоветвистого (*Tamarix ramosissima*).

Минеральные элементы по их содержанию в растении делят на макроэлементы, микроэлементы и ультрамикроэлементы. К макроэлементам относятся калий, натрий, кальций, магний, кремний, хлор, фосфор – их содержание в золе измеряется сотыми долями процента. Содержание микроэлементов (железо, медь, цинк, йод, бор и др.) в золе измеряется тысячными долями процента. Установлено, что содержание минеральных веществ в растениях может меняться в зависимости от состава почвы, условий питания, влажностного и температурного режимов выращивания, особенностей биологии растения и т. д.

Ключевые слова: *Tamarix ramosissima*, минеральный состав, семейство *Tamarix*, микроэлементы, макроэлементы, атомно-абсорбционный анализ, надземная часть.

Introduction. Kazakhstan plant species of the genus *Tamarix*: *T. ramosissima*, *T. Hogenakiri*, *T. hispida* were first studied by T. Bikbulatova and Sultanova N.A., Korulkina L.M. in Al-Farabi Kazakh National University (KazNU). The quantitative content of tannins, flavonoids in two species - *T. ramosissima*, *T. Hogenakiri*, harvested in the Almaty region given by T. Bikbulatova; in an individual state, digalloylglucose and an acylated flavonoid were isolated.

N.A. Sultanova established the qualitative and quantitative composition of biologically active substances, macro- and microelements in the aerial mass of *T. hispida* and *T. ramosissima*, harvested in Almaty, Semipalatinsk, Aral (dry bottom of the Aral Sea) regions.

Identified antibacterial, fungicidal, antioxidant, antitumor, antidiabetic (α -glycosidase), anti-amnesic (PIP – inhibitory) types of activities.

Objects of research are plants of the genus *Tamarix* (*T. ramosissima*) (flowers, aerial parts), collected during flowering in the sands of Moyynkum in the Zhambyl region and *T. ramosissima* (aerial parts), collected in the Mangystau region.

The article presents the results of a study of the mineral composition of a plant of the genus *Tamarix* (*T. ramosissima*) (flowers, aerial parts), collected during flowering in the sands of Moyynkum in the Zhambyl region and *T. ramosissima* (aerial parts), collected in the Mangystau region. Research carried out by atomic absorption analysis based on the center of physico-chemical methods of research and analysis (CFHMA). As a result, information obtained on the micro- and macroelement composition of *Tamarix ramosissima*.

Mineral elements according to their content in the plant divided into macroelements, microelements and ultramicroelements. Macroelements include potassium, sodium, calcium, magnesium, silicon, chlorine, and phosphorus – their content in ash measured in hundredths of a percent. The content of microelements (iron, copper, zinc, iodine, boron, etc.) in ash measured in thousandths of a percent. The content of mineral substances in plants can vary depending on the composition of the soil, nutritional conditions, humidity and temperature conditions of cultivation, the characteristics of plant biology etc.

Tamarix ramosissima (multi-branched tamarix) – decorative shrub suitable for landscaping, growing in river warehouses, soil, clay salt marshes, salt marshes, salt marshes and rough soils. In folk medicine, leaves, flowers and bark of the plant are used as raw materials for obtaining phytodrugs. *T. ramosissima* tolerates sunlight and heat, is also resistant to drought, prone to saline soils. The leaves of the comb are used as a diuretic, a binder, to stop bleeding, as an anti-inflammatory and analgesic. It is used in Indian medicine as a means of strengthen the immune system.

T. ramosissima contains many biologically active substances. The roots contain 4.50 % of tannins; in the stems, their amount is 3.00 %; coumarins contain 0.16 %, and tannins 4.10–9.00 %, flavonoids – 1.60 %; coumarins in green branches 0.18 %, tannins 1.64–6.75 %, flavonoids 1.66 %: quercetin, isoquercetin, tamarixetin, tamarixin, campferol; in the fruits of coumarins, 0.15 %, tannins, 14.42 %, tannins, 14.42 %. Flavonoids – 1.64 %, anthocyanins – 2.30 %; flowers contain coumarins – 0.10 %, tannins – 12.67 %, flavonoids – 2.40 %: quercetin, isoquercetin, campferol, tamarixetine, tamarixin, anthocyanins in an amount of 2.60 %.

Microelements are a group of chemical elements that are contained in the body of humans and animals in very small quantities, in the range of 10–3 – 10–12 mg [1].

Along with “biometals” – elements that make up living organisms (eg, sodium, potassium, calcium, magnesium, iron, zinc), they can be classified as heavy metals - cadmium, lead, chromium, mercury and other d – elements, content which, according to the gradation of A.P. Vinogradov, corresponds to the level of microelements in plants [2].

There is a relationship between the content of microelements in the soil and the production of plants of a certain class of biologically active substances. Plants that produce cardiac glycosides absorb manganese, molybdenum, chromium; producing alkaloids-copper, manganese and cobalt; saponins-molybdenum and vanadium, terpenes-manganese; vitamins, coumarins and polyphenolic compounds – copper, zinc, manganese; polysaccharides – manganese, chromium; carbohydrates-zinc [3].

The accumulation of microelements occurs depending on climatic conditions, the geographical location of the area, the type of soil, its physical and chemical properties, the type, variety and stage of vegetation of the plant and other factors [4].

In environmentally unfavorable areas, excessive accumulation of heavy metals such as lead, nickel, chromium, mercury and any violation of the optimal proportions of microelements in them, can lead to unpredictable consequences [5].

It known that the representatives of the *Tamarix* family contain coumarins, tannins, flavonoids, anthocyanins and other biologically active substances, so many species are used in folk medicine as diuretics, analgetics, anti-inflammatory and other tools.

Materials and methods. The objects of study were plants of the genus *Tamarix* (*T. ramosissima*) (flowers, aerial parts), collected during flowering in the sands of Moyynkum in the Zhambyl region and *T. ramosissima* (aerial parts), collected in the Mangistau region, harvesting was carried out in compliance with sanitary requirements and requirements of the State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan. The quantitative content of micro- and macroelements was determined from ash residues obtained by the following method.

About 1 g of the preparation or 3–5 g of the crushed medicinal plant material (precise sample) placed in a pre-calcined and precisely weighed porcelain, quartz or platinum crucible, evenly distributing the substance along the bottom of the crucible.

Then, the crucible carefully heated, first allowing the substance to burn or evaporate at the lowest possible temperature. The burning of the remaining coal particles must also carried out at the lowest possible temperature; after the coal burns almost completely, increase the flame. With incomplete combustion of coal particles, the residue cooled, moistened with water or a saturated solution of ammonium nitrate, evaporated in a water bath and the residue calcined. If necessary, this operation repeated several times.

Calcination carried out with a slight red heating (about 500 °C) to a constant weight, avoiding melting of the ash and sintering with the walls of the crucible. At the end of calcination, the crucible

cooled in a desiccator and then the resulting ash burned again at 600°C to obtain a uniform gray color.

If the result is not achieved, the residue was dissolved in concentrated nitric acid and then heated on a hot plate removing nitric acid and then in a muffle at 400 °C for 30 min.

The precipitate finally dissolved in 5 ml of HNO₃ (1:1) at heating. The resulting solution must be heated on the tile to wet salts. The result is dissolved in 10–15 ml of 1n HCl or 1n HNO₃ (the second choice is preferable) and transferred to a 25 ml measuring flask, bringing the volume to the mark.

In parallel, a blank experiment was carried out, which consists in preparing a solution of the same concentration from the same acid using the same dishware.

Then the finished samples were transferred to the center of physico-chemical methods of research and analysis for determining the mineral composition by atomic-absorption spectroscopy on the «ASSIN» device of the «Karl Zeiss» company.

The results are presented below [6, 7]. It was found that the amount of heavy metals does not exceed the permissible norms of their presence in medicinal raw materials.

Results and discussion. Data on the mineral composition obtained by atomic absorption analysis conducted at the material and technical base of the center of physico-chemical methods of analysis. The results are presented in tables 1 and 2.

Table 1 – The quantitative content of microelements in the plants' samples of the genus *Tamarix* (*T. ramosissima*), %

Element	Zn	Cu	Pb	Cd	Fe	Ni	Mn
<i>T. ramosissima</i> (flowers) the sands of Moyynqum							
Content, %	0.000043	0.00016	0.0000082	0.00000087	0.0002	0.0004	0.000059
<i>T. ramosissima</i> (aerial parts) the sands of Moyynqum							
Content, %	0.0002	0.000037	0.000079	0	0.0032	0.00008	0.0003
<i>T. ramosissima</i> (aerial parts) Mangystau region							
Content, %	0.0026	0.0018	0.0002	0.0001	0.025	0.0003	0.0031

Comparing the data given in tables 1–2, we can conclude that, according to the quantitative content, iron dominates in all samples of plants of the genus *Tamarix* (*T. ramosissima*).

The content of heavy metals: cadmium and lead does not exceed the maximum permissible standards [8].

Thus, the microelement composition of plants is directly influenced by natural and anthropogenic factors of growth zones, that is, places of growth (areas of soil), which should be taken into account when harvesting raw materials [9, 10].

At present, 14 trace elements recognized as essential for life: iron, copper, manganese, zinc, cobalt, iodine, fluorine, molybdenum, vanadium, nickel, strontium, silicon and selenium. They

increase the activity of enzymes, catalyze biochemical processes, promote the synthesis of carbohydrates, proteins and vitamins, and participate in the metabolism.

Table 2 – The quantitative content of macroelements in the plants' samples of the genus *Tamarix* (*T. ramosissima*), %

Element	K	Na	Ca	Mg
<i>T. ramosissima</i> (flowers) the sands of Moyynqum				
Content, %	0.0111	0.0149	0.0160	0.0109
<i>T. ramosissima</i> (aerial parts) the sands of Moyynqum				
Content, %	0.0879	0.1698	0.1303	0.1053
<i>T. ramosissima</i> (aerial parts) Mangystau region				
Content, %	0.87	0.97	0.47	0.59

The results obtained are consistent with a General pattern, according to which the mineral composition affects the accumulation of certain groups of biologically active compounds.

The high content of magnesium, calcium, sodium and potassium in all samples can explained by the area of growth, that is, highly saline clay soils.

Selective ability to accumulate certain microelements can become a specific feature of the plant.

Conclusion

1. The mineral composition of a plant of the genus *Tamarix* (*T. ramosissima*) (flowers, aerial parts) collected during flowering in the sands of Moyynqum in the Zhambyl region and *T. ramosissima* (aerial parts) collected in the Mangystau region was studied for the first time.

2. It found that the content of heavy metals in the studied samples does not exceed the maximum permissible norm.

References:

1. Avcyn A.P., Zhavoronkov A.A., Remi M.A. i dr. Mikrojelementy cheloveka. – M.: Medicina, 1991. – 446p.
2. Vinogradov A.P. Osnovnye zakonomernosti v raspredelenii mikrojelementov mezhdurastenijami i sredoj // Mikrojelementy v zhizni rastenij i zhivotnyh – M.: AN SSSR, 1952. – P. 7–20.
3. Grinkevich N.I., Sorokina A.A. Rol' geohimicheskikh faktorov sredy v produkcirovanii rastenijami biologicheskii aktivnyh veshhestv. // Biologicheskaja rol' mikrojelementov. – M.: Nauka, 1983. – P. 283.
4. Rahmetova A.A., Mel'dehanov T.T., Muhametgaliev A.G. Sovremennye problemy farmacii. – Alma-Ata: Nauka, 1989. – 102p.
5. Borovskij V.M. Mikrojelementy v biosfere Kazahstana. – Alma-Ata: Nauka, 1981. – P. 3–96.
6. Gosudarstvennaja farmakopeja SSSR: vyp.1. Obshhie metody analiza. Lekarstvennoe rastitel'noe syr'e. XI izd. M.: Medicina. – 1987. – P.42–44.
7. Ermachenko L.A. Atomno-absorbcionnyj analiz v sanitarno-gigienicheskikh issledovanijah // pod red. L.G. Podunovoj. – M.: Chuvashija, 1997. – 208p.

8. Kabata–Pendias A., Pendias H. Mikrojelementy v pochvah i rastenijah. – M.: Mir, 1989. – P. 83–93.
9. Sadzhvan K.S., Najdu R., Prasad M.N.V. Mikrojelementy v okruzhajushhej srede. Biogehimija, biotehnologija i bioremediacija. – M.: Fizmatlit, 2009. – 725 p.
10. Sultanova N.A. Himicheskoe issledovanie rastenij roda Tamarix – T.hispida, T.ramosissima: Avtoref. dis. kand. him. nauk. – Almaty, 2003. – 125 p.

Поступила 5 мая 2020 г.

МРНТИ 31.25.15

УДК 66.081(547.922+547.937)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА В УСЛОВИЯХ IN VITRO ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАТОЛОГИЧЕСКОЙ СЫВОРОТКЕ КРОВИ БОЛЬНЫХ САХАРНЫМ ДИАБЕТОМ

Чопабаева Н.Н.¹, Тасмагамбет А.Т.², Азнабакиева М.М.³, Мукашева А.Г.¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби

²Казахский национальный аграрный университет

³Казахский научно-исследовательский институт глазных болезней

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: nazch@mail.ru

Развитие многих заболеваний сопровождается эндогенной интоксикацией или эндотоксикозом. Одним из распространенных методов лечения этих состояний в медицине является сорбция – удаление из органов и тканей эндо- или экзогенных метаболитов и токсинов с помощью сорбентов. В данной работе сорбенты на основе растительного сырья – лигнина использованы для детоксикации патологической сыворотки крови диабетических больных. В результате проведенных исследований установлены закономерности сорбции углеводных и липидных компонентов сыворотки в зависимости от природы функциональных групп сорбентов. Определено, что наиболее эффективными для коррекции метаболических нарушений при сахарном диабете являются среднеосновные иониты с группами алифатических полиаминов. Они положительно влияют на показатели углеводно-липидного профиля сыворотки крови больных, снижая повышенный уровень атерогенных фракций холестерина β - и пре- β -липопротеинов, триацилглицеридов и глюкозы до физиологических показателей или норм, удовлетворяющих критериям компенсации сахарного диабета, без существенного снижения ангиопротективного холестерина α -липопротеидных частиц. Сорбенты на основе аминолигнинов можно рассматривать как перспективные терапевтические средства при лечении и профилактике сахарного диабета.

Ключевые слова: ионит, лигнин, сорбция, детоксикация, сыворотка крови, холестерин, липиды, глюкоза, сахарный диабет.

Көптеген аурулардың асқынуы эндогенді интоксикациямен немесе эндотоксикозбен жүреді. Медицинадағы осы жағдайларды емдеудің кең таралған әдістерінің бірі – сорбция – ағзалар мен тіндерден эндо- және экзогенді метаболиттер мен токсиндерді сорбенттердің көмегімен элиминациялау. Бұл жұмыста өсімдік шикізаты – лигнин негізіндегі сорбенттер қант диабетіне шалдыққан науқастардың қанының патологиялық сарысуын детоксикациялау үшін пайдаланылды. Жүргізілген зерттеулер нәтижесінде сорбенттердің функционалдық топтарының табиғатына байланысты сарысудың көмірсулар мен липидті компоненттерінің сіңірілу заңдылықтары анықталды. Қант диабеті кезіндегі метаболикалық бұзылыстарды түзеу үшін алифатикалық полиаминдер топтары бар орташа негіздік иониттердің ең тиімді болып табылатыны анықталды. Олар қан сарысуының көмірсулар-липидтік профиліне оң әсерін көрсетіп ағзаға пайдалы ангиопротективті холестериннің α -липопротеин бөлшектерін айтарлықтай азайтпай керісінше холестериннің липопротеинді комплекстерінің атерогенді фракцияларының, глюкозаның және

ушацилглицеридтердің жоғарылаған концентрациясын физиологиялық деңгейге немесе қант диабетін компенсациялау критерийлерін қанағаттандыратын нормаларға дейін төмендетеді. Аминолигниндер негізіндегі сорбенттерді қант диабетін емдеу және алдын алу кезінде перспективті терапиялық дәрілік зат ретінде қарастыруға болады.

Тірек сөздер: ион-алмастырғыш, лигнин, сорбциялау, детоксикациялау, қан сарысуы, холестерин, липидтер, глюкоза, қант диабеті.

The development of many diseases is accompanied by endogenous intoxication or endotoxemia. One of the most common methods of treating these disorders in medicine is sorption which is the removal of endo- or exogenous metabolites and toxins from organs and tissues using sorbents. In this work sorbents based on renewable vegetable raw material – lignin are used for detoxification of pathological blood serum of patients with diabetes mellitus. As a result, the regularities of sorption of carbohydrate and lipid components of biological fluid were established depending on the nature of the functional groups of sorbents. It is found that the weakly basic sorbents with groups of aliphatic polyamines are the most effective for correcting metabolic disorders at diabetes. They possess a positive effect on carbohydrate-lipid profile of diabetic patient's blood serum and reduce the high level of atherogenic fractions of cholesterol (LDL-C, VLDL-C), triacylglycerides and glucose from pathological levels to physiological norm or the levels of optimum compensated diabetes without significant reduction of angioprotective HDL-C. Sorbents based on aminelignins can be considered as promising therapeutic agents for the treatment and prevention of diabetes.

Keywords: ion-exchanger, lignin, sorption, detoxification, blood serum, cholesterol, lipids, glucose, diabetes mellitus.

Одной из актуальных проблем современной медицины остается профилактика и лечение сахарного диабета (СД), названного экспертами ВОЗ пандемией XXI века. По данным этой организации количество больных СД стремительно растет и в настоящее время их количество достигло полумиллиарда человек [1–3]. Эта социальная катастрофа опасна не только своей распространенностью, но и стремительным омоложением. По самым скромным подсчетам в Казахстане прирост СД за последнее десятилетие достиг 50 %, две трети из которых составляют лица тридцатилетнего возраста. Развитие прогностически неблагоприятных сосудистых осложнений при СД (диабетическая ретинопатия, нефропатия, нейропатия, диабетическая стопа, гангрена нижних конечностей и т.д.) обуславливает инвалидизацию и раннюю смертность взрослого трудоспособного населения [1, 2, 4, 5]. С увеличением частоты заболеваемости в мире растет социальная значимость этого заболевания, ассоциирующегося с ростом затрат на его лечение.

Способы медикаментозной терапии СД, основанные на применении лекарственных препаратов с антиоксидантным, гиполипидемическим, гипогликемическим, ферментным или антиферментным действием, направленным на стабилизацию патологического состояния, малоэффективны [6–8]. Порой их временный положительный эффект достигается ценою целого ряда побочных действий, что требует разработки принципиально новых подходов к терапии этого заболевания.

Применение современных эфферентных технологий, обеспечивающих эндоэкологическую реабилитацию организма и приводящих к восстановлению естественных систем и функций организма за счет выведения веществ, обуславливающих или поддерживающих патологический процесс, является перспективным подходом в комплексной терапии СД [9–22]. К их преимуществам следует отнести безопасность, экспрессность и простоту выведения токсинов.

Бурное развитие эфферентных технологий связано с созданием новых типов адсорбентов, отвечающих критериям избирательности к факторам патогенности, биосовместимости и доступности [9–15, 23, 24]. Современные тенденции развития исследований в этой области связаны с использованием сорбирующих веществ природного происхождения, задачи улучшения селективности и емкости поглощения которых решены разработкой доступных способов их модификации.

Цель данной работы – изучение сорбционных свойств модифицированных сорбентов на основе природного полимера – лигнина по отношению к сыворотке крови диабетических больных и оценка эффективности их использования в неинвазивных сорбционных методах детоксикации жидкостных сред организма.

Экспериментальная часть. Иониты синтезировали каталитическим *o*-алкилированием гидролизного лигнина (ГЛ) хлопковой шелухи эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 с последующим аминированием α -оксидного производного полиэтиленимином (ПЭИ), полиэтиленполиамином (ПЭПА) и 2-винилпиридином (2-ВП).

Сорбцию осуществляли в статических условиях *in vitro* из свежей сыворотки крови больных, взятой утром натощак после 12-часового голодания. Биохимические показатели сыворотки до и после контакта с сорбентами определяли на УФ-спектрометре «Specord 210plus» (Германия) при различных длинах волн с использованием стандартных диагностических наборов реактивов фирмы «Vital Diagnostics» (Санкт-Петербург, Россия) и «Pliva-Lachema Diagnostika» (Чехия), скомпонованных в соответствии с международными требованиями. Уровень общего холестерина (ХС_{общ}) и его фракций устанавливали энзиматическим колориметрическим методом ($\lambda=510$ нм) по ферментативной реакции с холестеринэстеразой, холестериноксидазой и пероксидазой. Содержание ХС в α -липопротеидных частицах (α -ЛП) определяли так же, как и концентрацию ХС_{общ} в прозрачном супернатанте после осаждения β -, пре- β -ЛП фосфатовольфрамом магния. Концентрацию атерогенных фракций ХС β -, пре- β -ЛП рассчитывали по формуле Фридвальда [25]. Холестериновый индекс атерогенности (ХИА) находили согласно [26].

Концентрацию триацилглицеридов (ТАГ) определяли по реакции Хантга омылением их КОН в глицерин с последующим окислением его КЮ₄ в формальдегид, который подвергали взаимодействию с метилацетоном и аммониевыми ионами [27]. Образовавшийся желтый 3,5-диацетил-1,4-дигидролутидин фотометрировали при $\lambda=405$ нм и рассчитывали содержание ТАГ. В качестве стандарта использовали раствор триолеина в изопропиловом спирте (ммоль/л).

Уровень глюкозы в сыворотке определяли глюкооксидазным, общего белка – биуретовым методами [28] с измерением оптической плотности (D) анализируемого и стандартного растворов белка при $\lambda=540$ нм. Количество общего билирубина в пробе устанавливали по цветной реакции Ван-ден-Берга с диазореактивом Эрлиха (сульфаниловая кислота + нитрит натрия + HCl) с определением D растворов при $\lambda=590$ нм [28, 29]. Для расчета использовали разность D исследуемого и контрольного растворов и калибровочный график, отражающий зависимость D стандартных растворов от содержания билирубина в них.

Результаты и их обсуждение. Сыворотка крови больных СД характеризуется повышенным содержанием глюкозы и общих липидов, в том числе ТАГ и ХС, включая его атерогенные фракции, и сниженным уровнем антиатерогенных фракций ХС α -ЛП (таблица).

Избыточные количества ХС и его эфиров свидетельствуют о развитии атеросклеротических поражений сосудов крупного, среднего и мелкого калибра, в том числе микрососудов сетчатки [4–8, 30], что приводит к прогрессированию диабетической ретинопатии (ДР) – опасного сосудистого осложнения СД.

Таблица – Сорбция токсических метаболитов из патологической сыворотки крови диабетических больных сорбентами на основе лигнина (ПДР – пролиферативная диабетическая ретинопатия)

Компоненты сыворотки крови	Здоровые [31-33]	Липидный профиль у больных с ПДР	Критерии компенсации СД I и II типа [31-33]	Исходный	Биохимический состав сыворотки крови после контакта с сорбентами/степень извлечения, %			
					ГЛ-ЭД-20-ПЭИ	ГЛ- ЭД-20-ПЭПА	ГЛ- ЭД-20-2-ВП	Полифепан
ХС _{общ} , ммоль·л ⁻¹	4.1± 0.08	5.4± 0.21	<4.8–6.0	6.40	4.8/25.0	4.56/28.75	4.16/35.0	5.61/12.34
				7.30	5.6/23.29	5.5/24.66	5.2/28.77	6.39/12.47
ХС α-ЛП, ммоль·л ⁻¹	2.4± 0.24	3.6± 0.15	<3.0–4.0	4.43	3.55/19.86	3.41/23.02	3.06/30.93	4.29/3.16
				5.26	3.95/24.91	3.93/25.29	3.68/30.04	5.01/4.75
ХС пре-β-ЛП, ммоль·л ⁻¹	0.31± 0.09	0.62± 0.07	–	1.35	0.70/48.15	0.58/57.04	0.52/61.48	0.89/34.07
				1.50	1.16/22.67	1.07/28.67	1.01/32.67	1.0/33.33
ХС β-ЛП, ммоль·л ⁻¹	1.6± 0.3	1.1± 0.07	>1.0–1.2	0.62	0.55/11.29	0.57/8.07	0.58/6.45	0.43/30.65
				0.54	0.49/9.26	0.50/7.41	0.51/5.56	0.38/29.63
ТАГ, ммоль·л ⁻¹	1.5± 0.23	2.8± 0.18	<1.7–2.2	2.97	1.54/48.15	1.28/56.90	1.14/61.62	1.96/34.01
				3.30	2.55/22.73	2.35/28.79	2.22/32.73	2.2/33.33
ХИА	1.56	3.9	3.8	9.32	7.73	7.00	6.17	12.04
				12.52	10.43	10.00	9.19	15.82
Билирубин, мкмоль·л ⁻¹	<20.5	–	–	10.1	8.3/17.82	5.3/47.52	0.85/91.58	9.8/2.97
				14.2	10.7/24.65	7.1/50.0	1.98/86.06	14.0/1.41
Глюкоза, ммоль·л ⁻¹	<4.2–6.1	–	4.4–6.7	7.40	5.0/32.43	6.0/18.92	6.5/12.16	6.9/6.76
				7.60	5.3/30.26	6.2/18.42	6.6/13.15	6.5/14.47
Общий белок, г·л	<52– 91	–	–	66	66/0	66/0	66/0	66/0
				80	80/0	69/13.75	62/22.50	79/1.25

Из данных, представленных в таблице, видно, что лигниновые иониты, содержащие аминные, простые эфирные и гидроксильные группировки, по способности связывать липопротеиновые комплексы ХС значительно превосходят Полифепан – энтеросорбент на основе немодифицированного древесного лигнина. Введение химически активных групп на поверхность природного биополимера приводит к улучшению его сорбционных свойств. При этом степень извлечения стероидного метаболита на винилпиридиниевом ионите несколько выше, чем на остальных образцах, что, по-видимому, обусловлено реализацией

электростатических взаимодействий между кватернизованными атомами азота ароматического кольца с отрицательно заряженным наружным слоем ЛП.

Следует отметить, что при переходе от сорбентов с группами алифатических полиаминов к гетероциклическим наблюдается увеличение емкости к наиболее атерогенным фракциям ХС β -ЛП и пре- β -ЛП и снижение сорбционной способности по отношению ХС α -ЛП, обладающих ангиопротективными свойствами. По-видимому, это обусловлено более высоким сродством пиридиниевого ионита к белку апо-В, на долю которого приходится 95 % всего белкового слоя β -ЛП, чем к белку апо-А, которым в большей степени нагружены α -ЛП. Следствием этого является значительное снижение величины ХИА сыворотки крови после контакта с сорбентом по сравнению с исходным уровнем, что указывает на его эффективность. Среднеосновные иониты приводят к несколько меньшему снижению ХИА сывороток диабетических больных по сравнению с пиридиниевым, тогда как Полифепан вызывает его существенное повышение за счет превалирующей сорбции антиатерогенной фракции ХС α -ЛП.

Данные свидетельствуют, что нормализация липидного обмена протекает не только в результате выведения «плохого» ХС, но и существенного поглощения ТАГ, ответственных за проявление гиперлипидемий при СД. В результате воздействия ионитов отмечается снижение концентрации ТАГ в 1,5–2,0 раза по сравнению с исходным. Установившийся уровень липида соответствует физиологической норме. Наименьшую детоксикационную способность проявляет Полифепан, под действием которого содержание ТАГ уменьшается незначительно.

Билирубин, как продукт распада гема, также как и ТАГ и ХС обладает широким спектром токсического действия на ряд клеточных функций [30]. Являясь соединением амфотерного характера, содержащим группы кислотного (COOH) и основного (NH) типа, он способен эффективно поглощаться на ионогенных гидрофильных сорбентах с реализацией различных типов взаимодействий. Данные свидетельствуют, что степени извлечения билирубина определяются основностью ионитов и располагаются в следующем порядке: ГЛ-ЭД-20-ПЭИ < ЭД-20-ПЭПА < ГЛ-ЭД-20-2ВП. Высокая сорбционная активность пиридиниевого ионита с кватернизованным атомом азота, очевидно, обусловлена ионообменным механизмом сорбции с участием карбокислат-анионов молекулы билирубина и его комплексов с альбумином, который, как известно, обогащен дикарбоновыми аминокислотными остатками [28–30]. Из этого следует, что в области физиологического значения pH, где в билирубине преобладает кислотная функция, образование достаточно прочных ассоциатов токсин–белок не приводит к изменению заряда сорбируемых комплексов.

Одним из важных результатов, достигнутых при сорбционной детоксикации сыворотки крови больных СД, является способность некоторых аминолигнинов выводить избыточные количества углеводов. Наиболее эффективное связывание глюкозы протекает на среднеосновных ионитах с группами алифатических полиаминов. Содержание глюкозы при этом понижается от патологического уровня 7.4–7.6 ммоль·л⁻¹ до уровня здоровых 5.0–6.1 ммоль·л⁻¹. Пиридиниевый ионит проявляет меньшую специфичность, снижая уровень глюкозы до 6.5–6.6 ммоль·л⁻¹, что соответствует верхней границе физиологического показателя (4.4–6.7 ммоль·л⁻¹).

Таким образом, исследование сорбционных свойств ионитов на основе гидролизного лигнина показало, что наиболее эффективными для коррекции углеводно-липидного статуса больных СД являются среднеосновные иониты с группами алифатических полиаминов. Они

способны подавлять развитие атеросклеротического процесса, гипергликемий и гиперлипидемий за счет выведения избыточных количеств атерогенных фракций ХС, глюкозы и ТАГ с незначительным поглощением ангиопротективного ХС α -ЛП. Пиридиниевый ионит, несмотря на высокую специфичность к ХС β -ЛП и малую сорбируемость ХС α -ЛП, является менее пригодным для нормализации метаболических нарушений при СД из-за инертности к глюкозе и практически количественного поглощения билирубина, что имеет отрицательное влияние на жизнедеятельность организма в целом. Среднеосновные иониты обладают выраженным гиполипидимическим, гипогликемическим эффектом, достаточным для достоверного снижения риска прогрессирования СД и могут быть рекомендованы для клинических испытаний в качестве профилактического и корректирующего средства при лечении эндокринных заболеваний.

Литература:

1. International Diabetes Federation. IDF Diabetes Atlas, 9th edition. – Brussels: International Diabetes Federation, 2019. – 176 p.
2. Global report on diabetes. – Geneva: World Health Organization, 2016. – 88 p.
3. Saeedi P., Petersohn I., Salpea P., Malanda B., Karuranga S., Unwin N. et al. Global and regional diabetes prevalence estimates for 2019 and projections for 2030 and 2045: results from the International Diabetes Federation Atlas, 9th edition // *Diabetes Res. & Clin. Pract.* – 2019. – Vol. 157. – P. 1–10.
4. Дедов И.И., Мельниченко Г.А., Фадеев В.В. Эндокринология. – М: ГЭОТАР-Медиа, 2009. – 432 с.
5. Leslie R.D., Palmer J., Schloot N.C., Lernmark A. Diabetes at the crossroads: relevance of disease classification to pathophysiology and treatment // *Diabetologia*. – 2016. – Vol. 59. – P. 13–20.
6. Belik B.M., Chumburidze I.P., Shtilman M.Y., Yavruvan O.A., Savchenko Y.P. Complex treatment of patients with pyo-necrotic complications of the neuropathic form of diabetic foot syndrome // *Khirurgiia*. – 2020. – №4. – P. 81–87.
7. Буланова Е.Ю. Статинотерапия: доказательства, мнения экспертов, перспективы. // *Лечебное дело*. – 2013. – №3. – С. 59–77.
8. Городецкий В.К., Алгоритмы специализированной медицинской помощи больным сахарным диабетом / Под редакцией Дедова И.И., Шестаковой М.В., Майорова А.Ю. // *Сахарный диабет*. – 2019. – Т.22, S.1–1. – С. 1–144.
9. Леванова В.П. Лечебный лигнин. – СПб: Центр сорбционных технологий, 1992. – 136с.
10. Николаев В. Г. Энтеросгель. – Киев: Богдана, 2010. – 159 с.
11. Nikolayev V.G., Mikhailovsky S.V., Nikolayeva V.V., Olekshchuk A.M., Lisnichuk N.E. Enterosorption: current state and prospect on the future (a review) // *Bull. Prob. In Boil. & Med.* – 2007. – №4. – P. 7–17.
12. Nikolaev V.G. Enterosgel: a novel organosilicon enterosorbent with a wide range of medical applications. In: Mikhailovsky S., Khajibaev A. Biodefence: Advanced Materials and Methods for Health Protection. – Dordrecht: Springer, 2011. – P. 199–221.
13. Innovative enterosorption methods. Enterosgel research. Collection of research papers. – London: EnteroMedLimited, 2015. – 56 p.
14. Зобнина Н.Л., Цапок П.И. Изучение сорбции пирувата как предшественника кетоновых тел при сахарном диабете на препарате гидролизного лигнина // *Вятский медицинский вестник*. – 2015. – № 2. – С. 48–51.
15. Зобнина Н.Л., Цапок П.И. Изучение препарата на основе гидролизного лигнина в качестве сорбента пировиноградной кислоты // *Вестник воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2019. – №4. – С. 20–25.

16. Donish R.M., Mansur O., Kirienko D.V. The tolerance of diabetic patients for physical loading before and after enterosorption treatment // *Vrach Delo*. – 1991. – №7. – P. 63–65.
17. Musashailhov K.T., Simbirtsev S.A., Beliakov N.A., Takhmadaliev Z.T., Madaminov K.M., Khakimov S.P. Course of wound healing under the influence of polyfepan in patients with diabetes mellitus // *Khirurgiia*. – 1997. – №5. – P. 56–58.
18. Dubovya E.G., Shustov S.B., Dobrovol'skaya L.M., Solomennikov A.V., Remezova O.V., Beliakov N.A. Complex treatment of diabetes by using enterosorption // *Efferent Therapy*. – 1996. – №2. – P. 2–7.
19. Frolkis A.V., Abramzon M.A., Kislova G.D., Levanova V.P. Polyphepan (lignin) as an hypocholesteremic agent // *Klin. Med.* – 1987, Vol. 65, issue 7. – P. 48–52.
20. Remezova O.V., Beliakov NA, Trofanov V.F., Vasil'eva L.E., Ryzhenkov V.E. The comparative activity of natural and synthetic enterosorbents in experimental hyperlipidemia // *Vopr. Pitan.* – 1992. – №5–6. P. 52–55.
21. Ryzhenkov V.E., Remezova O.V., Beliakov N.A. Dietary fiber and synthetic nonspecific enterosorbents: their hypolipidemic and anti-arteriosclerotic effects // *Vopr. Pitan.* – 1991. №5. – P. 11–18.
22. Remezova O.V., Okunevich I.V., Vitovskaia G.A., Anan'eva E.P., Ryzhenkov V.E. Effectiveness of non-starch polysaccharide crylan in experimental hyperlipidemia // *Vopr. Pitan.* – 1995. – №2. – P. 14–16.
23. Carter J.W., Hardman W.E., Heitman D.W., Cameron I.L. Type and amount of individual dietary fibers on: Serum lipid profiles, serum glucose concentration and energy intake in rats // *Nutrition Research*. – 1998. – Vol. 18, issue 10. – P. 1743–1756.
24. Dizhbite T., Zakis G., Kizima A., Lazareva E., Rossinskaya G., Jurkijane V., Telysheva G., Viesturs U. Lignin – a useful bioresource for the production of sorption-active materials // *Biores. Technol.* – 1999. – Vol. 67, issue 3. – P. 221–228.
25. Freidwald W.T., Levy P.J., Fredrickson P.S. Estimation of the concentration of LDL-C in plasma without the use of the preparative ultracentrifuge // *Clin. Chem.* – 1972. – Vol. 18. – P. 499–502.
26. Каннская Н.В., Черногорюк Г.Э., Позднякова И.А. Лабораторная диагностика дислипидемий при атеросклерозе // *Клин. лаб. диагностика*. – 2005. – №10. – С.41.
27. Курашвили Л.В., Бобылева Л.Н. Определение триглицеридов во фракции липопротеидов высокой плотности // *Лаб. дело*. – 1991. – №7. – С. 75–76.
28. Кочетов Г.А. Практическое руководство по энзимологии. – М: Высшая школа, 1980. – 272 с.
29. Асатиани В.С. Биохимическая фотометрия. – М: Изд-во АН СССР, 1957. – 836 с.
30. Мережинский М.Ф., Черкасова Л.С. Основы клинической биохимии. – М: Медицина, 1965. – 359 с.
31. Report of the Expert Committee on the Diagnosis and Classification of Diabetes Mellitus // *Diabetes Care*. – 1997. – Vol. 20. – P. 1183–1197.
32. Report of the Expert Committee on the Diagnosis and Classification of Diabetes Mellitus // *Diabetes Care*. – 1998. – Vol. 21, supp. 1. – P. 5–19.
33. Standards of Medical Care for Patients with Diabetes Mellitus // *American Diabetes Association: Clinical Practice Recommendation*. – 2001. Vol. 24, suppl. 1. – P. 58–61.

Поступила 11 мая 2020 г.

МРНТИ 31.17.15; 31.27.41
УДК 577.118+634.73+581.192

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ДУРМАНА ОБЫКНОВЕННОГО (*DATURA STRAMONIUM*) СЕМЕЙСТВА ПАСЛЕНОВЫЕ (*SOLANACEAE*)

Шевелева Ю.А.¹, Мухтарова Н.М.¹, Литвиненко Ю.А.¹, Хуторянский В.В.²

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

²Reading School of Pharmacy, University of Reading, Whiteknights, United Kingdom

e-mail: kleeky@mail.ru

*В статье приводятся результаты исследования минерального состава корней дурмана обыкновенного (*Datura stramonium*) семейства Пасленовые (*Solanaceae*). Заготовка растительного сырья осуществлена в период созревания семян в Алматинской области в 2019 году. Исследование было проведено методом атомно-адсорбционной спектроскопии на базе Центра физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА). В результате получены сведения о макро- и микроэлементном составе дурмана обыкновенного (*Datura stramonium*). Подтверждена зависимость накопления минералов в растении от вида содержащихся в нем групп биологически активных веществ. Установлено соответствие содержания тяжелых металлов в растительном сырье допустимым нормам. Дурман обыкновенный (*Datura stramonium*), произрастающий на территории Казахстана, ранее не был изучен.*

Ключевые слова: дурман обыкновенный, *Datura stramonium*, минеральный состав, макроэлементы, микроэлементы, тяжелые металлы, алкалоидоносные растения.

Мақалада Solanaceae тұқымдасының Datura stramonium тамырларының минералды құрамын зерттеу нәтижелері келтірілген. Өсімдік материалдарын жинау 2019 жылы Алматы облысында тұқымның жетілу кезеңінде жүргізілді. Зерттеу Физикалық-химиялық Зерттеулер және Талдау Әдістері Орталығы (ЦФХМА) негізінде атомдық адсорбциялық спектроскопиямен жүргізілді. Нәтижесінде Datura stramonium макро- және микроэлементтер құрамы туралы ақпарат алынды. Өсімдіктегі минералдардың жинақталуының оның құрамындағы биологиялық белсенді заттар тобының түріне тәуелділігі расталды. Өсімдіктегі ауыр металдар құрамының қолайлы стандарттарға сәйкестігі анықталды. Қазақстанда өсірілетін Datura stramonium бұрын зерттелмеген.

Тірек сөздер: *Datura vulgaris*, *Datura stramonium*, минералды құрамы, макроэлементтер, микроэлементтер, ауыр металдар, алкалоидты өсімдіктер.

*The article presents the study of mineral composition of *Datura stramonium* (*Solanaceae* family) roots. The harvesting of plants was carried out during the period of seed ripening in Almaty region in 2019. The study was conducted using atomic adsorption spectroscopy on the basis of the Center of Physicochemical Methods of Investigation and Analysis (CPMIA). The dependence of the accumulation of minerals in the plant on the type of groups of biologically active substances contained in it is confirmed. As a result, information was obtained on the macro- and microelement composition of *Datura stramonium*. Correspondence of the content of heavy metals in plant materials to acceptable standards has been established. *Datura stramonium* growing on the territory of Kazakhstan has not been studied previously.*

Keywords: *Datura vulgaris*, *Datura stramonium*, mineral composition, macroelements, microelements, heavy metals, alkaloid plants.

Микро- и макроэлементы – группа химических элементов, содержащихся в живых организмах и обеспечивающих регуляцию биохимических процессов. Классификация их основана на количественном содержании в организме человека или животного. К макроэлементам относят химические элементы, концентрация которых в организме превышает 0,01% (O, C, H, N, Ca, P, K, Na, S, Cl, Mg). Вторую группу составляют микроэлементы, содержащиеся в организме в пределах от 0,00001 % до 0,01 %. В эту группу входят Fe, Zn, F, Sr, Mo, Cu, Br, Si, Cs, J, Mn, Al, Pb, Cd, B, Rb. Несмотря на малое содержание, микроэлементы не являются случайными ингредиентами биосубстратов живого организма, а представляют собой компоненты сложной физиологической системы, участвующей в регулировании жизненных функций организма на всех этапах его развития [1].

Существует взаимосвязь между содержанием микроэлементов в почве и продуцированием растениями определенного класса биологически активных веществ. Растения, продуцирующие сердечные гликозиды, поглощают марганец, молибден, хром; продуцирующие алкалоиды – медь, марганец и кобальт; сапонины – молибден и ванадий, терпены – марганец; витамины, кумарины и полифенольные соединения – медь, цинк, марганец; полисахариды – марганец, хром; углеводы – цинк [2]. Также известно, что растения, синтезирующие алкалоиды, накапливают марганец и цинк, реже – кобальт; фенольные соединения – медь и марганец, аскорбиновую кислоту – никель и хром [3]. Содержание макроэлементов в растениях хотя и колеблется в зависимости от видовой специфичности, характеризуется относительно близкими величинами, тогда как различия в концентрации отдельных микроэлементов настолько велики, что придают каждому виду черты химической неповторимости [4].

В экологически неблагоприятных районах происходит чрезмерное накопление тяжелых металлов, таких, как свинец, никель, хром, ртуть, и любые нарушения оптимальных соотношений микроэлементов в них, могут привести к непредсказуемым последствиям для растений [5].

Род *Datura* включает в себя 13 видов, распространенных в умеренных и степных зонах на территории всей Европы и Средней Азии [6]. Представители рода *Datura* известны как богатые источники алкалоидов, эфирных масел, дубильных веществ и флавоноидов. Многие виды используются в официальной и народной медицине как противосудорожные, болеутоляющие, антиподагрические, антиревматические, ранозаживляющие, антиастматические средства [7]. В фармакопеех многих стран применяются листья дурмана, но большей частью – семена. Из них изготавливают экстракты, мази, тинктуры, свечи [8]. Также проведены исследования, подтверждающие антиоксидантную, противомикробную, противораковую, фунгицидную и нематоцидную активности экстрактов различных представителей рода *Datura* [9]. Минеральный состав лекарственных растений представляет особый интерес, так как при их использовании в виде суммарных препаратов, лечебное действие содержащихся в них биологически активных веществ может успешно сочетаться с действием микроэлементов.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлись корни растения *Datura Stramonium* (рисунок 1), заготовленные в Алматинской области в период созревания семян растения (октябрь 2019г.).

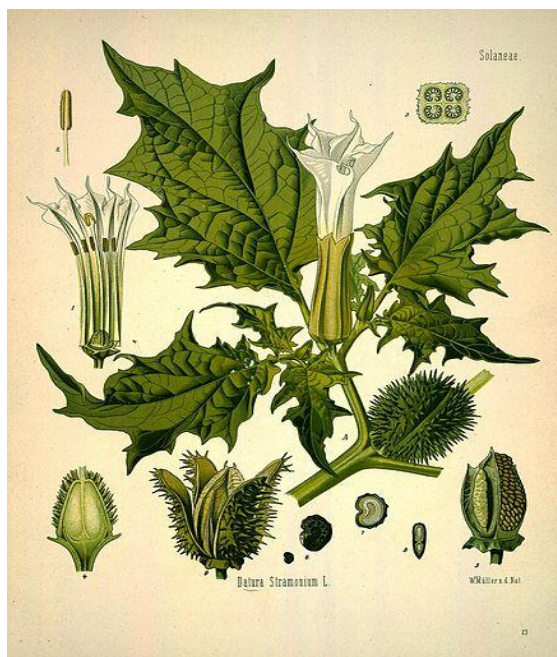


Рисунок 1– Части растения *Datura Stramonium*

Количественное содержание микро- и макроэлементов определяли из зольных остатков, полученных по следующей методике.

Точную навеску, содержащую около 1 г препарата или 3-5 г измельченного лекарственного растительного сырья, помещали в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый, кварцевый или платиновый тигель, равномерно распределяя вещество по дну тигля.

Затем тигель осторожно нагревали, давая сначала веществу сгореть или улетучиться при возможно более низкой температуре. Сжигание оставшихся частиц угля проводили при возможно более низкой температуре; после того как уголь сгорит почти полностью, увеличивали пламя. При неполном сгорании частиц угля остаток охлаждали, смачивали дистиллированной водой или насыщенным раствором аммония нитрата, выпаривали на водяной бане и остаток прокаливали. В случае необходимости такую операцию повторяли несколько раз.

Прокаливание вели при слабом красном калении (около 500 °С) до постоянной массы, избегая сплавления золы, и спекания со стенками тигля. По окончании прокаливания тигель охлаждали в эксикаторе и затем, получившуюся золу, сжигали ещё раз при 600 °С до получения равномерного серого окраса.

Если результат не был достигнут, остаток растворяли в концентрированной азотной кислоте, после чего нагревали на плитке, удаляя азотную кислоту, а затем в муфельной печи SNOL7.2/1100 при 400 °С в течении 30 мин.

Окончательно осадок растворяли в 5 мл HNO_3 (1:1) при нагревании. Получившийся раствор прогревали на плитке до получения влажных солей. Результат растворяли в 10–15 мл 1н HCl или 1н HNO_3 (второй вариант являлся более предпочтительным) и переносили в мерную колбу на 25 мл, доводя объём до метки.

Параллельно проводили холостой опыт, заключающийся в том, что готовили раствор той же концентрации из той же кислоты, с применением той же посуды и других реактивов [10, 11].

Затем готовые образцы были переданы в лабораторию Центра физико-химических методов исследования и анализа для определения минерального состава методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе «ASSIN» фирмы «Карл Цейс».

Результаты и обсуждение. Данные о минеральном составе были получены методом атомно – абсорбционной спектроскопии, проведенной на материально-технической базе центра физико-химических методов анализа. Результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Количественное содержание микроэлементов в корнях дурмана обыкновенного (*Datura Stramonium*) семейства Пасленовые (*Solanaceae*), мг/кг

Элементы	Zn	Cu	Pb	Cd	Fe	Ni	Mn
Содержание в образце, мг/кг	5,775	1,726	0,809	0,089	213,663	2,664	10,139

Таблица 2 – Количественное содержание макроэлементов в корнях дурмана обыкновенного (*Datura Stramonium*) семейства Пасленовые (*Solanaceae*), мг/кг

Элементы	K	Na	Ca	Mg
Содержание в образце, мг/кг	2533,375	541,800	1440,800	707,375

Сравнив данные, приведенные в таблицах 1 и 2, можно сделать вывод о том, что в корнях растения количественно доминируют: микроэлементы – железо, марганец и цинк, макроэлементы – кальций и калий. Содержание тяжелых металлов (кадмия и свинца) не превышает предельно допустимых норм [12].

Тяжелые металлы являются стойкими неорганическими загрязнителями, однако многие из них требуются для обеспечения жизнедеятельности организма. В настоящее время, необходимыми для жизнедеятельности, признаны 14 микроэлементов: железо, медь, марганец, цинк, кобальт, йод, фтор, молибден, ванадий, никель, стронций, кремний и селен. Они повышают активность ферментов, катализируют биохимические процессы, способствуют синтезу углеводов, белков и витаминов, а также участвуют в обмене веществ.

Таким образом, полученные результаты подтверждают принцип накопления в растении химических элементов согласно продуцируемым им основным группам биологически активных веществ. Так как растения рода *Datura* являются алкалоидоносными, то их элементный состав подтвердил повышенное содержание марганца, железа и цинка, накоплению которых способствуют алкалоиды. Высокое содержание макроэлементов объясняется ареалом произрастания дурмана обыкновенного: пустыри с засоленными, глинистыми почвами [2].

Заключение. Впервые изучен минеральный состав корней дурмана обыкновенного, собранного на территории Алматинской области. Установлено, что содержание тяжелых металлов (кадмия и свинца) не превышает предельно допустимых концентраций. В исследованном образце выявлено высокое содержание макроэлементов (натрия, калия,

кальция и магния) и микроэлементов (железа, марганца, цинка), что соответствует литературным данным.

Литература:

1. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М.: Мир, 2004. – 272 с.
2. Гринкевич Н.И., Сорокина А.А. Роль геохимических факторов среды в продуцировании растениями биологически активных веществ. Биологическая роль микроэлементов. – М.: Наука, 1983. – 283 с.
3. Ловкова М.Я. Лекарственные растения – концентраторы хрома. Роль хрома в метаболизме алкалоидов // Известия РАН. Сер. Биология. – 1996. – №5. – С. 552–564.
4. Шевченко А.С., Музыкакина Р.А., Корулькин Д.Ю. Макро- и микроэлементный состав некоторых казахстанских растений рода *Polygonum L.* // Вестник КазНУ. Сер. Биология. – 2016. – №1(66). – С. 43–47.
5. Боровский В.М. Микроэлементы в биосфере Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 396 с.
6. Соколов П.Д. Растительные ресурсы СССР. – Ленинград: Наука, 1990. – 328 с.
7. Хасанова Д.А. Лекарственное растение Дурман // Биология и интегративная медицина, 2016. – С. 154–157.
8. Павлов Н.В. Флора Казахстана/ под ред. Павлова Н.В. – Алма-Ата: АН КазССР, 1965. – 305 с.
9. Singh L. R, Singh O. M., *Datura Stramonium: an overview of its phytochemistry and pharmacognosy.* // Pharmacognosy and phytochemistry. – 2013. – N5(3). – P. 143–148.
10. Государственная фармакопея СССР: вып.1. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. XI изд. – М.: Медицина, 1987. – С.42–44.
11. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях // под ред. Л.Г. Подуновой. – М.: Чувашия, 1997. – 208 с.
12. Саджван К.С., Найдю Р., Прасад М.Н.В. Микроэлементы в окружающей среде. Биогеохимия, биотехнология и биоремедиация – М: Физматлит, 2009. – 725 с.

Поступила 2 марта 2020 г.

МРНТИ 31.23.01

УДК 615.322

STUDY OF THE LIPOPHILIC COMPOSITION OF *POLYGONUM HYDROPIPER*

Shevchenko A.S.¹, Muzychkina R.A.¹, Ross S.A.²

¹ *al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan*

² *University of Mississippi, Oxford, Mississippi, USA*

e-mail: shevchenko.anas@gmail.com

*This article is a continuation of the study of the chemical composition of highlander plants growing on the territory of Kazakhstan. The object of this study is the pharmacopeial plant of the *P. hydro Piper*. The qualitative composition and quantitative composition of lipophilic compounds, including fatty acids, were evaluated. Chromato-mass spectrometry was used for studying the lipophilic fraction obtained from the alcohol extract of *P. hydro Piper*. As a result of the analysis, 4 compounds of different nature were identified in the highest concentrations. Analysis for the content of fatty acids showed the presence of 7 fatty acids. The presence of arachidonic acid in the chemical composition of the plant *P. hydro Piper* was not previously reported.*

Keywords: *mountaineers, *P. hydro Piper*, lipophilic substances, fatty acids, arachidonic acid, chromatography-mass spectrometry, GLC.*

*Бұл мақала Қазақстан аумағында өсетін *P. hydro Piper* тектес өсімдіктердің химиялық құрамын зерттеудің жалғасы болып табылады. Осы зерттеудің нысаны *P. hydro Piper* фармакопеялық дәрілік өсімдік болды. Липофильді қосылыстар мен майлы қышқылдардың сапалық құрамы мен сандық құрамын бағалау жүргізілді. Хромато-масс спектроскопиялық әдіспен этанол сығындысынан алынған липофильді фракция зерттелді. Талдау нәтижесінде әр түрлі табиғаттың 4 қосылуы анықталды. Май қышқылдарының құрамына талдау 7 май қышқылының бар екендігін көрсетті. *P. hydro Piper* химиялық құрамында арахидон қышқылының болуы туралы бұрын хабарланған жоқ.*

Тірек сөздер: **P. hydro Piper*, липофильді заттар, май қышқылдары, арахидон қышқылы, хроматография-масса спектрометриясы, газ сұйықтықты хроматография.*

Данная статья является продолжением исследования химического состава растений рода горец, произрастающие на территории Казахстана. Объектом настоящего исследования стало фармакопейное растение горца перечного. Проведена оценка качественного состава и количественного составов липофильных соединений, в том числе, и жирных кислот. Хромато-масс спектроскопическим методом была изучена липофильная фракция, полученная из спиртового экстракта горца перечного. В результате анализа были идентифицированы 4 соединения в наибольших концентрациях разной природы. Анализ на содержание жирных кислот показал наличие 7 жирных кислот. При этом о присутствии арахионовой кислоты в химическом составе растения горца перечного ранее не сообщалось.

Ключевые слова: *горец перечный, *P. hydro Piper*, липофильные вещества, жирные кислоты, арахионовая кислота, хромато-масс спектрометрия, ГЖХ.*

Introduction. Flora of Kazakhstan includes 8 genera of *Polygonaceae* family, of which mountaineers, sorrel and rhubarb are most widely represented [1]. The genus *Polygonum* L. includes 49 species of one- and perennial plants, which are widely used by traditional medicine [2–4].

P. hydropiper has a long history of use in eastern and western herbal medicine. The extract is used as anti-inflammatory, carminative, diaphoretic, gastric, astringent, diuretic, stimulating effect on the central nervous system, hemostatic and diarrhea. The plant is enriched with rutin, which strengthens fragile blood vessels and helps prevent bleeding. Traditionally, decoction of the whole plant is used to treat a wide range of diseases, such as dyspepsia, diarrhea, hemorrhoids, and skin itching [5].

Fatty acid glycerides are physiologically active, especially glycerides of certain fatty unsaturated acids including linolenic, oleic, linoleic and arachidonic acids, which are necessary for the normal functioning of a living organism (vitamin F factor). The results of some studies showed that lipophilic compounds had antimicrobial properties. Thus, plant extracts isolated from *Hizikia fusiformis* and *Aloe vera* showed activity against *E. coli*, *B. subtilis*, and *S. cerevisiae* [6]. A new antibiotic isolated from bacteria *Streptomyces* sp OCU-42815 showed antibacterial and antifungal activity. Moreover, the isolated preparation was the sum of glycerides having branched chain fatty acids [7]. The lipid substances contained in the algae *Sargassum horneri*, *Agarum cribrosum*, *Odonthalia corymbifera*, *Desmarentia ligulata* showed the greatest antimicrobial effect [8]. Mentioned the inhibitory effect of oleic, linoleic and linolenic acids on gram positive *Pneumococci*, while the inhibitory effect increases with increasing unsaturation of the molecule [9]. The results of another study showed medium chain length lauric acid had higher activity against *L. monocytogenes* than longer chain fatty acids that were tested [10].

Results and discussion. The object of the study was the aerial part of the pharmacopeia plant of the mountaineer pepper *Polygonum hydropiper*, harvested in the Almaty region. Earlier, we studied the qualitative and quantitative composition of the main groups of biologically active substances: flavonoids (2.96 %), tannins (2.11 %), saponins (2.89 %), amino acids (7.72 %).

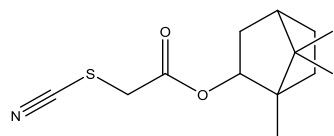
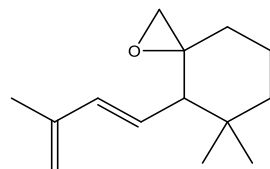
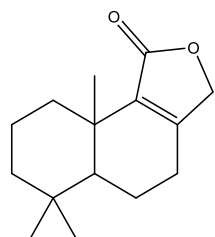
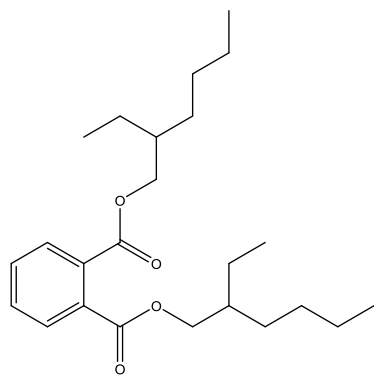
According to the previously developed technology for the extraction of alcoholic extract, a dry alcoholic extract was obtained [11]. The dried material (1800 g) was extracted with 50 % ethanol by maceration for 1 hour at 78–80 °C in a water bath and with constant stirring. Ethanol extraction was repeated three times, each time a fresh volume of the solvent was added to the original extract and filtered through muslin cloth, and then through filter paper. The filtrate was concentrated using a rotary evaporator (IKA RV 10 digital, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Germany) under reduced pressure at 40 °C, whereby 150 g (8.31 %) of a dark brown semi-solid mass was obtained. Dried ethanol extract (1) 65 g of *P. hydropiper* was dissolved in 900 ml of an aqueous methanol solution by ultrasound assistance. The solution, filtered through a layer of cotton wool, was sequentially treated with various types of organic solvents: dichloromethane, ethyl acetate and n-butanol. Each solvent was exhaustively extracted 4 times with 300 ml each. The extracts were combined, concentrated and dried on a rotary evaporator.

The dichloromethane fraction was fractionated on a column filled with silica gel (300 g) and eluted sequentially with ethyl acetate-hexane (0: 100, 99: 1), methanol-ethyl acetate (0: 100, 14:86) solvents. For this, the dry fraction was dissolved in a minimum volume of dichloromethane and mixed with 10 g of Celite, then the mixture was dried until the solvent was completely removed. The dry mass was loaded into a column with hexane. The column was eluted with the indicated solvent systems, gradually increasing the polarity of the systems. The PH-3-3 fraction (784 mg) was

analyzed on a Shimadzu GCMS-QP2010 gas chromatography mass spectrometer (Shimadzu Co., Tokyo). Chromatographic and mass spectrometric conditions: a DB-5MS capillary column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, Agilent, USA) was used in the GC system. The temperature program was optimized as follows: the initial temperature of the column thermostat was 60 °C (2 minutes), programmed to 260 °C with a heating rate of 5 °C / min, and then the temperature was maintained for 15 minutes. The total program time was 57 minutes. Helium (99.999 %) was used as the carrier gas at a volumetric rate of 1.0 ml / min. The injection volume was 2 ml at a ratio of 20: 1. The temperature of the injector, ion source, and interface was 270 °C, 200 °C, and 270 °C, respectively. The mass spectrometer worked in the electronic exposure mode (EI) at an energy of 70 EV and a detector voltage of 0.96 Kv in the full scan mode at 0.2 C per scan (m / s 35–650).

The results of the analysis are presented in Table 1. Thus, the following lipophilic substances in the highest concentrations of isobornyl thiocyanoacetate (6.85 %), 5,5-dimethyl-4-[(1e)-3-methyl-1,3-butadienyl]-1-oxaspiro [2.5] octane (11.87 %) were identified from the fraction extracted from *P. hydropiper* extract by retention time methyl-1,3-butadienyl]-1-oxaspiro [2.5] octane (11.87 %), 6,6,9a-trimethyl-4,5,5a, 6,7,8,9,9a-octahydronaphtho [1,2-C] furan-1 (3H)-one (17.52 %), phthalic acid, bis (2-ethylhexyl) ether (25.94 %).

Table 1 – Component composition of the lipophilic fraction of *P. hydropiper*

Retention time, min	%	Name	CAS-number	Molecular formula	Structural formula
15.256	6.85	Isobornyl thiocyanoacetate	115-31-1	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ S	
24.997	11.87	5,5-dimethyl-4 - [(1e) -3-methyl-1,3-butadienyl] -1-oxaspiro [2.5] octane	–	C ₁₄ H ₂₂ O	
32.436	17.52	6,6,9a-trimethyl-4,5,5a, 6,7,8,9,9a-octahydronaphtho [1,2-C] furan-1 (3H)-one	36506-91-9	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	
42.657	25.94	Phthalic acid, bis (2-ethylhexyl) ether	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	

Fatty acid analysis of *P. hydropiper* extract was carried out by gas-liquid chromatography. For analysis, 10 g of dry plant material was extracted with 30 ml of C₆H₁₄ twice an hour at room temperature. 1 mg of dried hexane extract dissolved in 2 ml of diethyl ether was extracted with 2 ml of a solution of CH₂N₂ in diethyl ether at 200 °C. After complete removal of solvent and CH₂N₂, the test sample was dissolved in diethyl ether for analysis on a Varian CP-3800 GC gas chromatograph with a flame ionization detector. Chromatography conditions: DB-23 capillary column (Agilent Technologies) (60 m × 0.25 mm), injector temperature 270 °C, detector 300 °C, column 130 °C – 230 °C; detection time – 38.5 min. The results of the fatty acid composition are presented in Table 2.

Table 2 – Fatty acid of extract *P. hydropiper*

Formula	Acid name	%	Formula	Acid name	%
8:0	Caprylic	63.37	18:1Δ9	Oleic	3.08
15:0	Pentadecane	–	18:2Δ6	Linoleic	7.48
16:0	Palmitic	13.39	18:3Δ3	Linolenic	5.59
16:1	Palmitoleic	–	20:0	Arachidonic	3.03
18:0	Stearin	2.09			

As a result of the analysis, 7 fatty acids were identified in the extract of *P. hydropiper*, with caprylic acid 8:0 prevailing in concentrations of 63.37%. Lower concentrations contain palmitic 16: 0 (13.39 %) and linoleic 18:2Δ6 (7.48 %) acids. Arachidonic acid in *P. hydropiper* has not been previously reported.

Conclusion. An assessment was made of the qualitative composition and quantitative composition of lipophilic compounds, including fatty acids, in the chemical composition of *P. hydropiper*. 4 compounds were identified in the highest concentrations of different nature and 7 fatty acids. Arachidonic acid was discovered for the first time in the composition of *P. hydropiper*.

Literature:

1. Павлов Н.В. Флора Казахстана. Т. 1. – Алма-Ата: изд-во АН СССР, 1961. – 147 с.
2. Sultana R., Hossain R., Adhikari A., Yousuf Z. Ali S., Choudhary M.I., Ali M.Y., Zaman M.S. Drimane-type sesquiterpenes from *Polygonum hydropiper* // *Planta medica*. – 2011. – Vol. 77, №. 16. – P. 1848–1851.
3. Walker J. M., Maitra A., Walker J., Ehrnhoefer-Ressler M. M., Inui T., Somoza V. Identification of *Magnolia officinalis* L. bark extract as the most potent anti-inflammatory of four plant extracts // *The American journal of Chinese medicine*. – 2013. – Vol. 41, №. 03. – P. 531–544.
4. Шевченко А.С., Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю. Изучение химического состава некоторых казахстанских растений рода горец *Polygonum* L. // *Вестник национальной инженерной академии РК*. – 2017. – № 3. – С. 60–65.
5. Ayaz M., Junaid M., Ahmed J., Ullah F., Sadiq A., Ahmad S., Imran M. Phenolic contents, antioxidant and anticholinesterase potentials of crude extract, subsequent fractions and crude saponins from *Polygonum hydropiper* L // *BMC complementary and alternative medicine*. – 2014. – Vol. 14, № 1. – P. 145–154.

6. Lim S. B., Kim S. H., Ko Y. H., Oh C. K., Oh M. C., Ko Y. G., Park C. S. Extraction yields of *Hizikia fusiforme* and *Aloe vera* Linne by supercritical carbon dioxide and antimicrobial activity of their extracts //Korean Journal of Food Science and Technology. – 1995. – Vol. 27, № 1. – P. 68–73.
7. Akeda Y., Shibata K., Ping X., Tanaka T., Taniguchi M. AKD-2A, B, C and D, New Antibiotics from *Streptomyces* sp. OCU-42815 //The Journal of antibiotics. – 1995. – Vol. 48, № 5. – P. 363–368.
8. Cho S. Y., You B. J., Chang M. H., Lee S. J., Sung N. J., Lee E. H. Screening for antimicrobial compounds in unused marine resources by the paper disk method //Korean Journal of Food Science and Technology. – 1994. – Vol. 26, № 3. – P. 261–265.
9. Nieman C. Influence of trace amounts of fatty acids on the growth of microorganisms //Bacteriological Reviews. – 1954. – Vol. 18, № 2. – P. 147–163.
10. Wang L. L., Johnson E. A. Inhibition of *Listeria monocytogenes* by fatty acids and monoglycerides //Appl. Environ. Microbiol. – 1992. – Vol. 58, № 2. – P. 624–629.
11. Shevchenko A. S., Muzychkina R. A., Ross S. A., Korul'kin D. Y. Procedures used for isolation of complex biological active constituents from *Polygonum L* //Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – Vol. 54, № 3. – P. 508–513.

Поступила 6 марта 2020 г.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИИ

МРНТИ 67.53.21

УДК 621.879

КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАБОЧЕГО ОРГАНА ПОГРУЗЧИКА С ЦИКЛОИДАЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ

Ли С.В., Кадыров Ж.Н., Сайдинбаева Н.Д., Изембаева А.К.

Казахский автомобильно-дорожный институт им. Л.Б. Гончарова

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: lee.sergei@list.ru

В работе описывается новый рабочий орган погрузчика непрерывного действия. Рабочий орган совершает сложное (планетарно-роторное) движение. При таком движении возможно производить инерционную разгрузку ковшей. Таким образом, производится разгрузка ковшей по заданной траектории. Эффективность работы погрузчика повышается за счет расширения его технологических возможностей и повышения производительности. Кроме того, получаем минимальную энергоёмкость рабочего процесса. Погрузчик универсален и позволяет разрабатывать слежавшиеся грунты.

Ключевые слова: *рабочий орган, погрузчик, планетарно-роторное (циклоидальное) движение, производительность, энергоёмкость, инерционная разгрузка, траектория, сателлит, водило, гипоциклоида.*

Қағаз үздіксіз тиегіштің жаңа жұмыс корпусын сипаттайды. Жұмысшы орган күрделі (планетарлық-роторлық) қозғалыс жасайды. Бұл қозғалыстың көмегімен шелектерді инерциялық түсіруді жүзеге асыруға болады. Осылайша, шелектер алдын-ала белгіленген жол бойымен түсіріледі. Жүк тиеуішінің тиімділігі оның технологиялық мүмкіндіктерін кеңейту және өнімділігін арттыру арқылы жоғарылатылады. Сонымен қатар, біз жұмыс процесінің ең аз энергия сыйымдылығын аламыз. Жүк салғыш жан-жақты және тығыздалған топырақты дамытуға мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: *жұмысшы корпус, тиегіш, планетарлық-роторлық (циклоидтық) қозғалыс, өнімділік, энергияның қарқындылығы, инерциялық түсіру, траектория, спутник, тасымалдаушы, гипоциклоид.*

The paper describes a new working body of a continuous loader. The working body makes a complex (planetary-rotor) movement. With this movement, it is possible to carry out inertial unloading of buckets. Thus, the buckets are unloaded along a predetermined path. The efficiency of the loader is enhanced by expanding its technological capabilities and increasing productivity. In addition, we get the minimum energy intensity of the workflow. The loader is versatile and allows the development of compacted soils.

Keywords: *working body, loader, planetary-rotor (cycloidal) movement, productivity, energy intensity, inertial unloading, trajectory, satellite, carrier, hypocycloid.*

Введение. Многоковшовые погрузчики относятся к самоходным машинам с рабочим органом (РО) непрерывного действия. Такие погрузчики состоят из зачерпывающего органа (питателя), транспортирующего органа и ходовой части. Более производительными являются машины с зачерпывающим органом. Погрузчики непрерывного действия применяются преимущественно для погрузки в транспорт щебня, гравия и песка. Они могут быть также использованы для разработки карьеров песка и гравия с одновременной погрузкой его в транспортные средства при небольших объемах работ. Погрузчики обычно имеют 6–8 ковшей с режущими козырьками из износостойчивой стали, которые, если погрузчик работает в тяжелых условиях, часто снабжают сменными зубьями. Существующие погрузчики снабжены питателями (роторами) с гравитационной, центробежной и инерционной разгрузкой. Обычно разгрузка ковшей роторных рабочих органов осуществляется гравитационным способом. При этом производительность машины определяется: параметрами роторного колеса, емкостью ковша, числом ковшей и скоростью вращения. Если емкость может быть выбрана в широком диапазоне и теоретически беспредельно, то скорость вращения ротора имеет вполне определенный предел. Этот предел зависит от времени необходимого для разгрузки ковша.

Согласно проведенным исследованиям существующие технические решения по устройствам рабочих органов погрузчиков не обеспечивают качественной очистки рабочих поверхностей в угловой части транспортных средств. Скорость роторов питателей погрузчиков ограничивается необходимостью обеспечения гравитационной разгрузки ковшей. Кроме того, рабочие органы известных погрузочно-разгрузочных машин не обеспечивают сохранность некоторых сельхозпродуктов, таких как, картофель, лук, свекла и др. при производстве погрузочно-разгрузочных работ.

Таким образом, проблема разработки новых рабочих органов погрузчиков роторного типа, обеспечивающих сохранность и разгрузку сыпучих грузов из подвижного состава, а также повышение производительности за счет увеличения их частоты вращения, актуальна и требует своего решения [1–5].

Основная часть. Предлагаемый РО погрузчика (рисунки 1 и 2) содержит ковшовый барабан, выполненный из трех отдельных секций, установленных на эксцентриковом вале 1, каждая из которых состоит из роторов 2, с установленными на их периферии ковшами 3 и 6, причем боковые секции установлены в противофазе относительно центральной секции. Ковши оснащены режущими элементами 4 и состоят из боковых стенок 9. На каждом роторе может быть установлено от двух до четырех ковшей. При числе ковшей более двух, их одноименные точки, например, центры тяжести, должны располагаться в углах правильных воображаемых многоугольников. Вал ротора является приводным и имеет центральные эксцентричные шейки 13, 18, 19 и две опорные шейки 14 и 20. Кинематическая цепь, связывающая ротор с приводным двигателем (не показана), образует планетарную передачу, включающую зубчатое колесо 8, закрепленное на роторах 2 соосно с опорными шейками 14 и 20 приводного вала, и ротора 1, соосно закрепленного на эксцентричных шейках 13, 18, 19, приводного вала и имеющего зубчатый венец, выполняющий роль сателлита 7.

Венцы сателлитов имеют зацепление с центральными зубчатыми колесами 8, а роторы 2 с венцами сателлитов приводятся в движение эксцентричными шейками 13, 18, 19, приводного вала, выполняющей роль водила. Соотношение радиусов зубчатого колеса R и сателлита r равно $R/r = z+1/z$, $R/r=5/4$, $r = z \cdot e$, $R = e(z+1)$ где z – число ковшей барабана (целое число, не равное 1, e – эксцентриситет. Такая кинематическая связь позволяет получить

циклоидальное вращение ковшей роторного РО, причем режущие кромки ковшей описывают пятиугольную траекторию (рисунок 3, б).



Рисунок 1 – Модель 3-х секционного роторного рабочего органа с циклоидальным движением ковшей

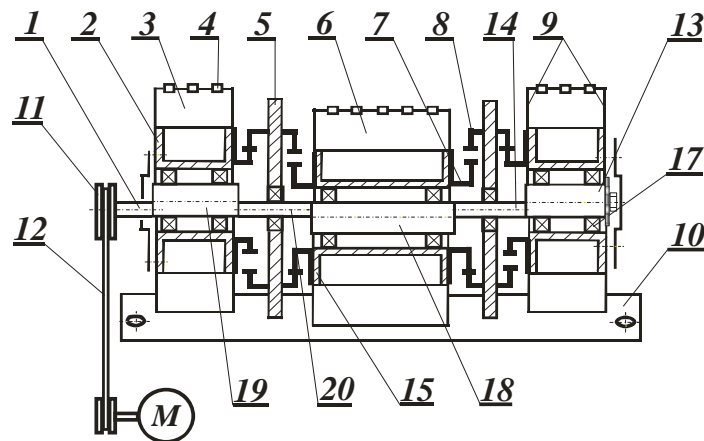


Рисунок 2 – Схема 3-х секционного роторного рабочего органа

При вращении приводного вала от привода 12. Центр поперечного сечения эксцентрично расположенных шеек 13,18,19 вала совершает круговые движения вокруг центра сечения его опорной шейки 14 или 20. При этом зубчатый венец сателлита 7 ротора 2 обкатывается внутри зубчатого колеса 8 и ротор совершает планетарное движение – вращательное движение вокруг двух осей: оси O опорных шеек вала и оси O_1 – эксцентричной шейки вала. Одноименные точки ковшей при этом перемещаются по траекториям, представленным гипотрохоидами. Ветви гипотрохоиды в зависимости от величины $c=a/r$ могут быть вогнутыми, выпуклыми или прямолинейными.

Отклонение от прямой линии имеет место в вершинах гипотрохоиды, где точка описывает линию с большой кривизной. В контур гипотрохоиды вписывается равносторонняя плоская фигура, вершины которой формируют гипотрохоиду, а стороны – перекатываются по ней, не выходя за ее контуры. Число сторон фигуры равно числу вершин, т.е. на одну меньше, чем число ветвей гипотрохоиды.

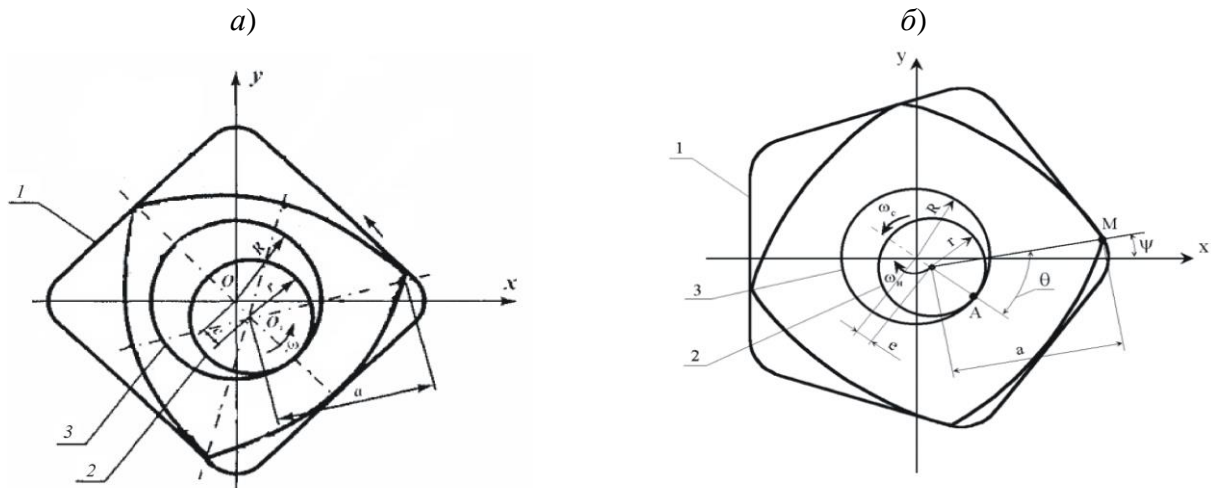


Рисунок 3 – Образование гипоциклоид а) с треугольной формой; б) с четырехугольной формой: 1 – гипотрохоида; 2 – сателлит; 3 – колесо зубчатое

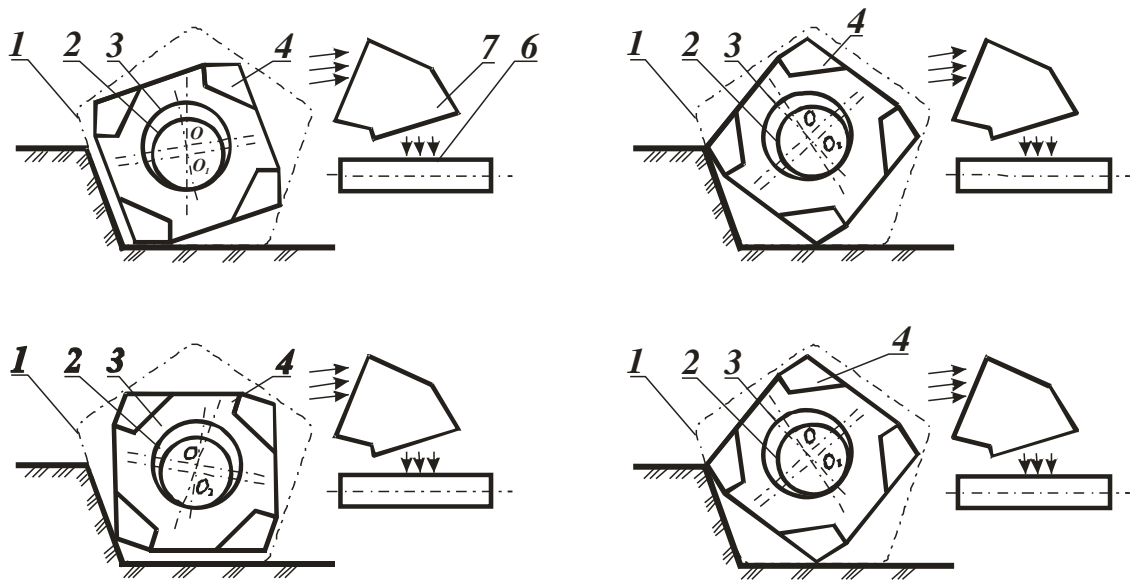
Отклонение от прямой линии имеет место в вершинах гипотрохоиды, где точка описывает линию с большой кривизной. В контур гипотрохоиды вписывается равносторонняя плоская фигура, вершины которой формируют гипотрохоиду, а стороны – перекатываются по ней, не выходя за ее контуры. Число сторон фигуры равно числу вершин, т.е. на одну меньше, чем число ветвей гипотрохоиды.

Перемещаясь по ветвям гипотрохоиды в контакте с грунтом, зубья 4 ковша производят его срез и груз заполняет ковш. После выхода ковша из контакта с грунтом происходит разгрузка грунта, при движении ковша по очередной ветви гипотрохоиды, откуда он попадает на конвейер или непосредственно в отвал.

Форма и количество ветвей гипотрохоиды зависят от соотношения радиусов « R » зубчатого колеса 3 и « r » сателлита 2, и от величины производящего радиуса « a » (см. рисунок 2). Если радиусы R и r относятся как целые числа, отличающиеся на единицу, например, $3/2$, $4/3$, $5/4$ и т. д., то каждая из соответствующих гипотрохоид, есть замкнутая плоская кривая, у которой несколько ветвей и столько же вершин – правильный треугольник, четырехугольник, пятиугольник и т. д.

Скорость точки, перемещающейся по гипотрохоиде, не остается постоянной. Движение ее от вершины до середины ветви гипотрохоиды происходит с ускорением, а от середины ветви до следующей вершины – с замедлением. Поэтому при оптимальных частотах вращения роторов режущие элементы интенсифицируют процесс взаимодействия с разрабатываемым материалом (вибрационное воздействие), кроме того когда груз находится в ковше, перемещающемся по ветви гипотрохоиды после копания, он на ее середине испытывает дополнительный импульс от сил инерции, появляющихся в результате изменения скорости перемещения, и дальность его выброса увеличивается [6]. При перемещении же ковша во время копания движение ковша происходит по восходящей ветви гипотрохоиды, и при изменении его скорости возникает сила инерции, которая гасится силой тяжести разрабатываемого материала. Изменением скорости вращения ротора можно регулировать дальность выброса груза из ковша (см. рисунок 4).

Снижение энергоемкости процесса происходит также и за счет ступенчатого резания грунта (полусвободное резание) и эффекта самообрушения, который проявляется в наибольшей степени при отрицательных (менее 90°) углах наклона поверхности ротора к горизонту.



1– траектория движения ковшей; 2– сателлит; 3– колесо зубчатое; 4– ковш

Рисунок 4 – Роторный рабочий орган с циклоидальным движением ковшей с $z=4$:

Помимо этого, пологие формы ветвей гипотрохоиды дают возможность срезать грунт слоями постоянной толщины, что способствует повышению производительности, а также производить разработку котлованов и карьеров с плоской поверхностью забоя и с различными углами наклона их бортов.

Таким образом, жесткая связь ковшового ротора с сателлитами планетарного редуктора с передаточным отношением водила к сателлиту, равное числу ковшей, обеспечивает циклоидальное движение ротора и перемещение одноименных точек ковшей по одним и тем же траекториям – гипотрохоидам с ускорением. Циклоидальное движение позволяет интенсифицировать процесс взаимодействия с разрабатываемым материалом и осуществить инерционную разгрузку ковшей при сравнительно простой их конструкции.

Взаимодействие режущих элементов ковшей с грузом осуществляется в процессе их перемещения по прямой линии, а не по дуге окружности, что исключает возникновение центробежных сил инерции и их действия на щебень, находящийся в ковшах, а, следовательно, и потери энергии на трение ковша о поверхность балласта. Режущие элементы ковшей, и сами ковши, двигаясь по ветвям гипотрохоиды с переменной скоростью, создают вибрационное воздействие на разрабатываемый материал, что позволяет получить минимальные удельные энергозатраты рабочего процесса [3, 7].

Выводы. Производительность роторных РО с гравитационной разгрузкой ковшей ограничена скоростью вращения ротора и имеет предельные значения в зависимости от категории грунта, РО центробежной (с верхней разгрузкой ковшей) и инерционной (с нижней разгрузкой ковшей) – скорости которых существенно превышают предельные значения скорости гравитационных роторов. Однако, сложность конструкции, высокая энергоемкость, наличие дополнительных подвижных элементов и шарнирных соединений в зоне экскавации и значительные габаритные размеры ограничивают их использование. Изменением скорости вращения ротора и формой самих ковшей можно регулировать скорость выброса грунта из ковша и дальность выброса.

Анализ конструкции РО погрузчиков показал, что важнейшим резервом повышения производительности, снижения энергоемкости и уменьшения диаметра ротора при сохранении основных технологических параметров существующих РО, является интенсификация процесса резания посредством вибровоздействия режущих элементов РО на разрабатываемый материал.

Пологие формы ветвей гипоциклоиды дают возможность срезать грунт слоями постоянной толщины, что способствует повышению производительности, а так же производить разработку котлованов и карьеров с плоской поверхностью забоя и с различными углами наклона их бортов.

Литература:

1. Таукелев Р.Н., Ли С.В., Джумабеков А.Г. Землеройная машина с планетарно-роторным рабочим органом. Сб. научных трудов: «Перспективы развития транспортной техники» – Алматы: КазНТУ, 2003. – с. 81–84.
2. Ли С.В. Повышение производительности строительно-дорожных машин за счет совершенствования рабочих органов //Поиск: сб.научных трудов. – Алматы, 2004. – №4. – С. 143–145.
3. Недорезов И.А., Кабашев Р.А. Машины строительного производства и их рабочие среды взаимодействия. – Москва – Алматы: Бастау, 2013. – 444 с.
4. Гаврилов К.А., Забара Н.А. Дорожно-строительные машины: устройство, ремонт, техническое обслуживание. – Клин: ГУП «Клинцовская городская типография», 2011. – 320 с.
5. Баловнев В.И. Дорожно-строительные машины с рабочими органами интенсифицирующего действия. – М.: Машиностроение, 1981. – 223 с.
6. Недорезов И.А. Интенсификация рабочих процессов землеройно-транспортных машин и совершенствование их рабочих органов. Сборник «Исследования машин для земляных работ». – М.: Транспорт, 1984. – С. 5–11.
7. Ли С.В. Алгоритм расчета геометрических и кинематических параметров строительных, путевых и погрузочно-разгрузочных машин с планетарным движением. // Новости науки Казахстана. – 2004. – №1. – С. 56–59.

Поступила 7 мая 2020 г.

МРНТИ 67.53.21

УДК 621.869

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАНЕТАРНЫХ МЕХАНИЗМОВ В РАБОЧИХ ОРГАНАХ ПОГРУЗЧИКОВ

Ли С.В., Поветкин В.В., Изембаева А.К.

Казахский автомобильно-дорожный институт им. Л.Б. Гончарова

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: lee.sergei@list.ru

В статье приведена новая (инновационная) конструкция рабочего органа погрузчика, разработанная авторами. Конструктивное решение рабочего органа машины получено с применением планетарного механизма и свойств циклоидальных кривых. Так же в конструкции рабочего органа применяется циклоидальное тело постоянной ширины, совершающее сложное циклоидальное движение. Применение взаимоггибаемых сателлитных кривых в рабочем органе, который совершает циклоидальное движение, позволяет получить рациональные геометрические формы рабочего органа при минимально возможных удельных затратах рабочего процесса. Эффективность работы погрузчика повышается за счет расширения его технологических возможностей. Такая конструкция рабочего органа погрузчика с циклоидальным движением позволяет увеличить производительность, а также снижается энергоемкость рабочего процесса. Применение планетарного механизма обеспечивает получение больших передаточных отношений при сравнительно меньших габаритах по сравнению с другими типами зубчатых механизмов.

Ключевые слова: *рабочий орган, погрузчик, инерционная разгрузка, взаимоггибаемые кривые, траектория движения, производительность, энергоемкость, циклоидальное движение, гипоциклоида, планетарный механизм, центральное зубчатое колесо, водило, сателлит, ротор.*

Мақалада авторлар әзірлеген жүк салғыштың жұмыс органының жаңа (инновациялық) дизайны ұсынылған. Машинаның жұмысшы корпусының конструктивті шешімі планетарлық механизм мен циклоидтық қисықтардың қасиеттерін қолдана отырып алынды. Сондай-ақ, жұмысшы корпусының конструкциясында күрделі циклоидтық қозғалыс жасайтын тұрақты ені бар циклоидтық дене қолданылады. Циклоидтық қозғалысты жүзеге асыратын жұмыс органында өзара икемді спутниктік қисықтарды пайдалану жұмыс процесінің ең аз шығындарымен жұмыс органының ұтымды геометриялық фигураларын алуға мүмкіндік береді. Жүк тиеушінің тиімділігі оның технологиялық мүмкіндіктерін кеңейту арқылы жоғарылайды. Циклоидтық қозғалысы бар жүк тиегіштің жұмыс органының бұл дизайны өнімділікті арттыруға, сонымен қатар жұмыс процесінің энергия шығынын азайтуға мүмкіндік береді. Планетарлық механизмді қолдану редуциялық механизмдердің басқа түрлерімен салыстырғанда өлшемдері салыстырмалы түрде аз болатын үлкен редукторларды қамтамасыз етеді.

Тірек сөздер: *жұмысшы корпус, тиегіш, инерциялық түсіру, өзара икемді қисықтар, қозғалыс жолы, өнімділік, энергияның қарқындылығы, циклоидтық қозғалыс, гипоциклоид, планетарлық механизм, орталық беріліс, тасымалдаушы, спутник, ротор.*

The article presents a new (innovative) design of the working body of the loader, developed by the authors. A constructive solution to the working body of the machine was obtained using the planetary mechanism and properties of cycloidal curves. Also in the design of the working body, a cycloidal body of constant width is used, making a complex cycloidal movement. The use of mutually flexible satellite curves in a working body that performs a cycloidal movement allows one to obtain rational geometric shapes of the working body at the lowest possible unit costs of the working process. The efficiency of the loader is enhanced by expanding its technological capabilities. This design of the working body of the loader with cycloidal movement allows to increase productivity, as well as reduces the energy consumption of the working process. The use of the planetary mechanism provides large gear ratios with relatively smaller dimensions compared to other types of gear mechanisms.

Keywords: *working body, loader, inertial unloading, mutually flexible curves, motion path, productivity, energy intensity, cycloidal motion, hypocycloid, planetary mechanism, central gear, carrier, satellite, rotor.*

Введение. Обобщающим критерием рациональности рабочих органов погрузчиков строительного производства является их экономическая эффективность, достигаемая за счет увеличения производительности и стойкости инструмента, снижения сопротивления разрушению, копания, резанию и эксплуатационных затрат. Одним из основных условий рациональной конструкции рабочего органа считается возможно малая энергоемкость копания (резания) [1–6]. Рабочее оборудование машин строительного производства (МСП) с циклоидальным движением рабочих органов, предназначенное для выполнения определенных операций, состоит из рабочего органа, непосредственно взаимодействующего с разрабатываемыми, перегружаемыми или перемещаемыми материалами и грузами; исполнительных механизмов, обеспечивающих заданные движения рабочего органа, и несущих конструкций, воспринимающих нагрузки от рабочего органа и передающих их на раму базовой машины. В рабочем оборудовании с планетарным движением движущее усилие от привода к соответствующим элементам рабочего оборудования передается через эксцентриковый вал-водило на сателлиты и соответствующий ротор (обычно планетарный редуктор выполняется встроенным в корпус рабочего органа). В МСП применяются схемы с циклоидальными формами рабочих органов (роторов), для которых использованы свойства эпи- и гипоциклоиды. Радиусы направляющей и производящей окружностей R , r должны относиться как целые числа, отличающиеся на единицу ($1/2$, $2/3$, $3/4$ и т.д.). Обкатывая построенную кривую вместе с неподвижной окружностью вокруг подвижной окружности, получаем семейство кривых, имеющих внешнюю и внутреннюю огибающую. Рабочий орган МСП с циклоидальным движением можно выполнить по циклоиде (эпи- и гипо-), или огибающей (внешней или внутренней) семейства кривых (эпи- и гипо-) [5–9].

Кроме траектории движения и размеров звеньев рабочего оборудования, определяющих конфигурацию и размеры зоны его действия, кинематика рабочего оборудования определяется также скоростями и ускорениями его отдельных звеньев (ротора и эксцентрикового вала). Очевидно, что если нет каких-либо ограничений, налагаемых на скорости рабочих органов, обусловленных их спецификой взаимодействия со средой, то увеличение скорости, с точки зрения повышения производительности машины, является весьма значительным. Как правило планетарные механизмы обеспечивают возможность получения больших передаточных отношений при сравнительно меньших габаритах по сравнению с другими типами зубчатых механизмов. Применение планетарных механизмов в качестве встроенных редукторов позволит широко использовать в современных МСП высокооборотные роторно поршневые двигатели [8, 9].

Основная часть. Планетарные зубчатые механизмы за последние годы находят все большее применение на практике не только как механизмы, передающие движение от двигателя к машине, но и как исполнительные механизмы, у которых используются движения сателлитов или непосредственно, или в соединении с шарнирным механизмом.

Точки сателлитов планетарных механизмов описывают так называемые сателлитные кривые; если с сателлитом связать исполнительный рабочий орган машины, то очевидно, проектируя соответствующим образом механизм, можно придать рабочему органу машины движение по требуемой траектории. На сателлите можно разместить и несколько рабочих органов: в этом случае получим более сложные кривые, состоящие из различных отрезков.

Как правило, планетарные механизмы обеспечивают возможность получения больших передаточных отношений при сравнительно меньших габаритах по сравнению с другими типами зубчатых механизмов. Применение планетарных механизмов в качестве встроенных редукторов позволяет широко использовать в машинах строительного производства высокооборотные роторно-поршневые двигатели.

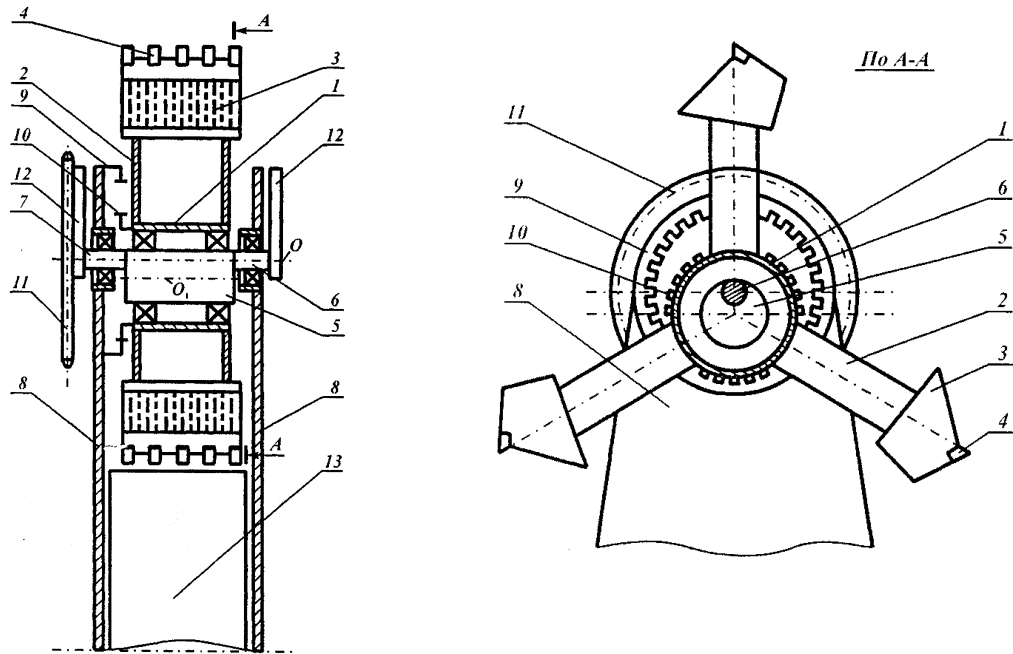
На кафедре «ТТ и ОП» КазАДИ проведены системно-аналитические исследования МСП с планетарно-роторными рабочими органами и разработаны новые рабочие органы машин. В результате этих исследований было установлено, что наиболее перспективным является планетарный механизм Джеймса, он был применен нами в рабочих органах МСП в качестве силового редуктора. Этот механизм при ведущем колесе и ведомом водиле имеет достаточно высокий к.п.д. [8, 9]. От других планетарных механизмов он выгодно отличается своей компактностью и относительно малыми габаритами, так как весь механизм монтируется внутри коронного колеса.

Авторами этой работы предлагается изобретение – рабочий орган погрузчика с циклоидальным движением, характеризующийся упрощением конструкции, увеличением дальности разгрузки груза из ковшей и возможностью варьирования усилия резания при разработке пород и грунта (патент РК №34222) [10].

Рабочий орган погрузчика (рисунок 1), содержит ротор 1, к которому жестко прикреплены рычаги 2 равной длины с ковшами 3, рабочая кромка которых оснащена зубьями 4. На роторе может быть установлено от двух до четырех ковшей. При числе ковшей более двух, их одноименные точки, например, центры тяжести, должны располагаться в углах правильных воображаемых многоугольников. Ковши могут иметь сплошное или цепное днище.

Вал ротора является приводным и имеет центральную эксцентричную шейку 5 и две опорные шейки 6 и 7, посредством которых вал через подшипники опирается на боковины стрелы 8. Ротор 1 на подшипниках установлен на центральной шейке 5 приводного вала. Кинематическая цепь, связывающая ротор с приводным двигателем (не показана) образует планетарную передачу, включающую центральное зубчатое колесо 9, закрепленное на боковине стрелы 8 соосно с опорными шейками 6 и 7 приводного вала, и ротора 1, соосно закрепленного на эксцентричной шейке 5 приводного вала и имеющего зубчатый венец 10, выполняющий роль сателлита. Венец 10 имеет зацепление с центральным зубчатым колесом 9, а ротор 1 с венцом 10 приводится в движение эксцентричной шейкой 5 приводного вала, выполняющей роль водила. На концах вала установлены противовесы 12 и приводная звездочка 11 цепной передачи от двигателя. На стреле расположен приемный конвейер 13.

Рабочий орган работает следующим образом. От двигателя вращение через цепную передачу передается на звездочку 11, а от нее – приводному валу.



1 – ротор; 2 – ковш; 3 – днище ковша; 4 – резец; 5 – эксцентриковая шейка вала; 6, 7 – опорные шейки; 8 – стрела; 9 – центральное зубчатое колесо; 10 – сателлит; 11 – ведомая звездочка; 12 – противовес; 13 – приемный конвейер

Рисунок 1 – Рабочий орган погрузчика

Центр поперечного сечения эксцентрично расположенной шейки 5 вала совершает круговые движения вокруг центра сечения его опорной шейки 6 или 7. При этом зубчатый венец 10 ротора 1 обкатывается как сателлит внутри зубчатого колеса 9 и ротор совершает планетарное движение – вращательное движение вокруг двух осей: оси O опорных шеек вала и оси O_1 – эксцентричной шейки вала. Одноименные точки ковшей при этом перемещаются по траекториям представленными гипотрохоидами, в частности, точки режущих кромок ковшей описывают гипотрохоиду 14 (рисунок 2), а центры тяжести ковшей гипотрохоиду 15.

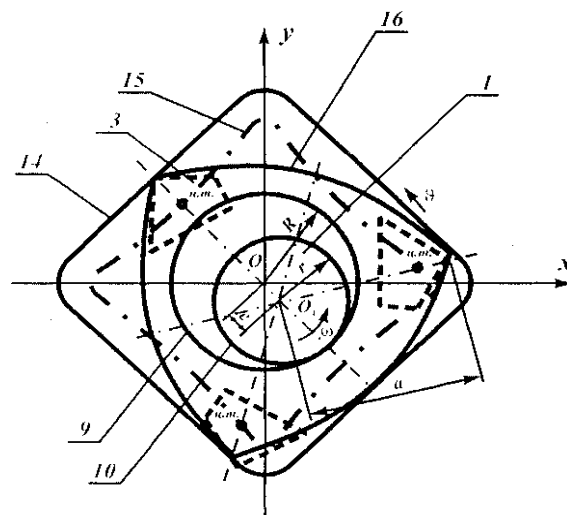


Рисунок 2 – Образование гипотрохоид

Перемещаясь по ветвям гипотрохида в контакте с грунтом, зубья 4 ковша производят его срез и грунт заполняет ковш. После выхода ковша из контакта с грунтом происходит разгрузка грунта при движении ковша по очередной ветви гипотрохида, и он попадает на конвейер 13 или непосредственно в отвал.

Скорость точки, перемещающейся по гипотрохиде, не остается постоянной. Движение ее от вершины до середины ветви гипотрохида происходит с ускорением, а от середины ветви до следующей вершины – с замедлением. Поэтому, когда грунт находится в ковше, перемещающемся по ветви гипотрохида после копания, он на ее середине испытывает дополнительный импульс от сил инерции, появляющихся в результате изменения скорости перемещения, и дальность его выброса увеличивается. Этому способствует и цепное выполнение днища ковша. Цепи также приобретают ускорение и воздействуют на грунт при разгрузке. При перемещении же ковша во время копания движение ковша происходит по восходящей ветви гипотрохида и при изменении его скорости возникающая сила инерции гасится силой тяжести грунта. Изменением скорости вращения ротора можно регулировать скорость выброса грунта из ковша и дальность выброса.

Таким образом, жесткая связь ковшového ротора с сателлитом планетарного редуктора с передаточным отношением от водила к сателлиту, равное z , обеспечивает планетарное движение ротора и перемещение одноименных точек ковшей по одним и тем же траекториям – гипотрохидам с ускорением, что позволяет осуществить инерционную разгрузку ковшей заданной траектории при сравнительно простой их конструкции.

Помимо этого, пологие формы ветвей гипоциклоида дают возможность срезать грунт слоями постоянной толщины, что способствует повышению производительности, а также производить разработку котлованов и карьеров с плоской поверхностью забоя и с различными углами наклона их бортов.

Выводы. Таким образом, применение планетарного механизма в рабочем органе погрузчика обеспечивает планетарное движение ротора, позволяет расширить функциональные возможности рабочего органа и дает возможность варьирования усилия резания при разработке пород и грунта. Изменением скорости вращения ротора и формой самих ковшей можно регулировать скорость выброса грунта из ковша и дальность выброса. Жесткая связь ковшového ротора с сателлитом планетарного редуктора обеспечивает планетарное движение ротора и перемещение одноименных точек ковшей по одним и тем же траекториям – гипоциклоидам с ускорением, что позволяет осуществить инерционную разгрузку ковшей заданной траектории при сравнительно простой их конструкции. Пологие формы ветвей гипоциклоида дают возможность срезать грунт слоями постоянной толщины, что способствует повышению производительности, а также производить разработку котлованов и карьером с плоской поверхностью забоя и с различными углами наклона их бортов.

Литература:

1. Ли С.В. Проектирование и конструирование строительно-дорожных машин с планетарно-роторным движением рабочих органов //Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. – 2004. – №4. – Алматы, 2004. – С.68–73.
2. Недорезов И.А., Кабашев Р.А. Машины строительного производства и их рабочие среды взаимодействия. – Москва-Алматы: Бастау, 2013.– 444 с.

3. Кабашев Р.А., Ли С.В. Новые рабочие органы строительных машин с планетарно-роторным приводом //Новости науки Казахстана: науч.тех. сб. №1 КазГосИНТИ. – Алматы, 2005. – С. 82–86.
4. Волков Д.П. Строительные машины и средства малой механизации. М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 480 с.
5. Ли С.В. Валковая дробилка с циклоидальным движением рабочих органов. – Саабрюкен: Palmarium Academic Publishing, 2015г. – 92 с.
6. Шестовалов К.К. Строительные и дорожные машины. – М.: Издательский центр «Академия», 2015. – 384 с.
7. Цупиков С.Г., Казачек Н.С. Машины для строительства, ремонта и содержания автомобильных дорог. – М.: Инфра-Инженерия, 2018. – 184 с.
8. Кудрявцев А.Н. Планетарные передачи. М.: Машгиз, 1960 – 431 с.
9. Shigley J.E., Uicker Jr. J.J. Theory of Machines and Mechanisms. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1980. – 977 p.
10. Патент РК №34222. Рабочий орган погрузчика с циклоидальным движением / Кабашев А.Р., Рабат О.Ж., Ли С.В. и др. Оpubл. 13.03.2020. Бюл. №10.

Поступила 5 мая 2020 г.

МРНТИ 67.53.21

УДК 621.869

ДИНАМИКА МАШИН СТРОИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ЦИКЛОИДАЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ РАБОЧИХ ОРГАНОВ

Поветкин В.В.

Казахский автомобильно-дорожный институт им. Л.Б. Гончарова

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: vv1940_povetkin@mail.ru

В работе приведена динамика машин строительного производства с циклоидальным движением рабочих органов. Вследствие действия сил сопротивления внедрению рабочих органов машин и неравномерного их движения возникают значительные инерционные нагрузки. Эти нагрузки передаются раме машины и фундаменту. Для уравнивания центробежных сил инерции необходимы противовесы. В статье даются практические рекомендации по динамике рабочих органов. Рассмотрены условия статической и динамической уравновешенности. Определены силы инерции пластин радиальных уплотнений опорных узлов – рабочих органов.

Ключевые слова: *динамика машин, циклоидальное движение, рабочий орган, силы сопротивления внедрению, инерционные нагрузки, уравнивание.*

Мақала жұмыс органдарының циклоидтық қозғалысы бар құрылыс машиналарының динамикасын ұсынады. Машиналардың жұмыс денелерін енгізуге және олардың біркелкі емес қозғалысына қарсыласу күштерінің әсерінен маңызды инерциялық жүктемелер пайда болады. Бұл жүктемелер машина жақтауы мен іргетасына беріледі. Орталықтан тепкіш инерция күштерін теңестіру үшін қарсы салмақ қажет. Мақалада жұмыс органдарының динамикасы туралы практикалық ұсыныстар берілген. Статикалық және динамикалық тепе-теңдіктің шарттары қарастырылады. Қолдау тораптарының - жұмысшы денелердің радиалды тығыздағыштарының инерция күші анықталды.

Тірек сөздер: *машиналардың динамикасы, циклоидтық қозғалыс, жұмыс денесі, етуге қарсылық күштері, инерциялық жүктемелер, тепе-теңдік.*

The paper presents the dynamics of construction machinery with cycloidal movement of working bodies. Due to the action of resistance forces to the introduction of the working bodies of machines and their uneven movement, significant inertial loads arise. These loads are transferred to the machine frame and foundation. To balance the centrifugal inertia forces, counterweights are needed. The article provides practical recommendations on the dynamics of the working bodies. The conditions of static and dynamic balance are considered. The inertia forces of the plates of the radial seals of the support nodes - working bodies are determined.

Keywords: *dynamics of machines, cycloidal motion, working body, forces of resistance to penetration, inertial loads, balancing.*

В настоящее время, взамен машин (традиционных) с поступательным движением рабочих органов (РО) все чаще применяются более прогрессивные машины с вращающимся РО

(ротором). Однако многие из предложенных схем роторных машин строительного производства (МСП) имеют серьезные недостатки, основные из которых следующие: неравномерное движение рабочих органов вследствие действия сил сопротивления внедрению (вызывающие значительные инерционные нагрузки); неблагоприятные условия работы деталей системы уплотнений (детали подвергаются высоким тепловым и механическим нагрузкам) и, самый главный недостаток, это то, что машины получаются очень большими (по габаритам) и тяжелыми (по весу) [1].

В результате проведенных нами исследований, было установлено, что к наиболее удачным схемам МСП относятся машины с циклоидальным (планетарно-роторным) движением РО. В этих машинах применяются схемы с циклоидальными формами РО, для которых использованы свойства эпи- и гипотрохоид (укоренных эпи- и гипотрохоид) [2, 3].

В МСП с циклоидальным движением РО образование эпитрохоиды связано с обкатыванием шестерней внутреннего зацепления неподвижной шестерни внешнего зацепления, а образование гипотрохоиды – с обкатыванием шестерни внешнего зацепления неподвижной шестерни внутреннего зацепления. Контуром ротора РО можно сделать трохоиду или огибающую семейства трохоид. Существенное преимущество эпи- и гипотрохоид перед другими кривыми заключается в том, что их образование связано только с вращательными движениями, вследствие этого кинематическая схема циклоидальных машин чрезвычайно проста, но возникают силы инерции, которые вызывают дополнительные нагрузки в кинематических парах. Эти нагрузки, изменяясь по величине и направлению, передаются раме машины и фундаменту и вызывают их вибрацию, колебания и расшатывание. Особенно велики силы инерции и вызываемые ими нагрузки в современных быстроходных машинах, к которым относятся МСП с циклоидальным движением РО.

Отсюда возникает задача о проектировании машин таким образом, чтобы избежать (полностью или частично) указанные нагрузки. Решение этой задачи достигается уравниванием сил инерции и моментов этих сил с помощью рационального размещения и подбора масс РО и деталей узлов машины. Для уравнивания центробежной силы инерции необходимы противовесы.

Таким образом, вопрос об устранении дополнительных динамических нагрузок от сил инерции на опоры (подшипниковые узлы) рабочих органов решается соответствующим подбором масс звеньев в РО и деталях узлов машин. Силовой расчет рабочих органов машин с циклоидальным движением РО может быть произведен самыми разнообразными методами, в нашем случае применяется метод силового расчета РО на основе обыкновенных уравнений равновесия твердых тел (в форме Даламбера) [4].

Для того, чтобы силы инерции не оказывали давление на опоры, необходимо, чтобы главный вектор был равен нулю:

$$\bar{I} = \sum m_i \bar{r}_i \omega^2 = 0,$$

или

$$\sum m_i \bar{r}_i = 0.$$

Это условие называется условием статической уравновешенности.

Вектор $\sum m_i \bar{r}_i = m \bar{r}_s$ называется статическим моментом и, как известно из механики, он равен [50]:

$$\sum m_i \bar{r}_i = m \bar{r}_s,$$

где m – масса всего звена;

r_s – расстояние общего центра тяжести всех масс от оси вращения.

Поэтому статическая уравновешенность возможна, если общий центр тяжести звена лежит на оси вращения. Для статического уравновешивания масс звена достаточно одной уравновешивающей массы.

Однако это условие недостаточно. Чтобы не было давления на опорах, кроме того, необходимо, чтобы центробежный момент инерции масс был равен нулю:

$$\overline{M}_i = \sum m_i \bar{r}_i \omega^2 l_i = 0,$$

или

$$\sum \overline{m_i r_i l_i} = 0.$$

Это есть условие динамического уравновешивания вращающихся масс. Таким образом, рабочий орган СДМ с ПРД будет полностью уравновешен, если выполняются условия статической и динамической уравновешенности.

В РО возникает неуравновешенная центробежная сила

$$I = m_2 e \omega_2^2, \quad (1)$$

где $m_2 = m_1 + m_{\text{эксц}}$;

$m_{\text{э}}$ – масса эксцентрика.

Эта сила может быть уравновешена двумя противовесами, расположенными на эксцентриковом валу по обе стороны РО.

Если оба противовеса одинаковы и расположены на равных расстояниях от ротора, то масса их определяется из равенства

$$m_{\text{против}} = m_2 \frac{e}{2g}, \quad (2)$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса одного противовеса;

g – расстояние от центра тяжести противовеса до оси эксцентрикового вала (рисунок 1а).

Если же противовесы имеют различные массы и расположены на неодинаковых расстояниях от ротора, они рассчитываются по формулам:

$$\left. \begin{aligned} m_{\text{против}1} &= m_1 \frac{e}{g_1} \cdot \frac{l_2}{l_1 + l_2}; \\ m_{\text{против}2} &= m_2 \frac{e}{g_2} \cdot \frac{l_2}{l_1 + l_2}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где l_1 и l_2 – расстояние от центра тяжести противовесов до оси РО;

g_1 и g_2 – расстояние от центра тяжести противовесов до оси эксцентрикового вала (рисунок 1б).

Силы инерции пластин радиальных уплотнений опорных узлов РО

Для определения сил инерции пластин радиальных уплотнений необходимо найти проекцию вектора ускорения на ось пластины, совпадающую с биссектрисой угла при вершине ротора, и на нормаль к оси.

а) *Эпитрохоидная схема*

Единичный вектор, направленный по биссектрисе угла ротора от его центра,

$$\overline{L}^{\circ} \{ \cos \psi, \sin \psi \}.$$

Единичный вектор, направленный по нормали к биссектрисе,

$$\overline{N}^{\circ} \{ -\sin \psi, \cos \psi \}.$$

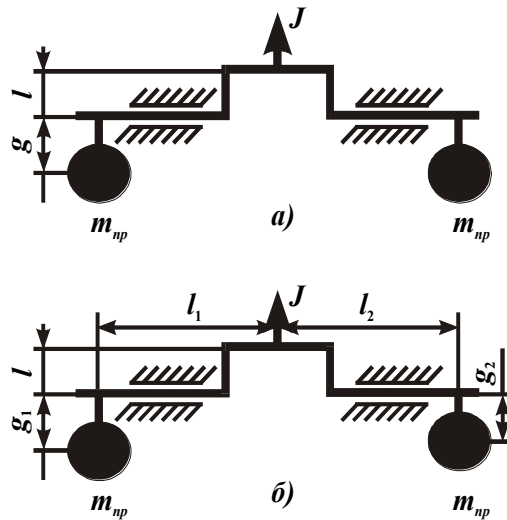


Рисунок 1 – К уравновешиванию РО

Проекция вектора ускорения на биссектрису угла рабочего органа (ротора)

$$w_L = -(\vec{w} \vec{L}^\circ) = -w_x L_x^\circ - w_y L_y^\circ,$$

или

$$w_L = \omega_1^2 R (c + 3 \cos 2\psi). \quad (4)$$

Величина w_L изменяется в тех же пределах, что и нормальное ускорение. При $c \geq 3$ знак w_L не меняется. Если $c < 3$, знак w_L меняется при $\psi = \frac{1}{2} \arccos\left(-\frac{c}{3}\right)$.

Проекция вектора ускорения на нормаль к биссектрисе

$$w_N = (\vec{w} \vec{N}^\circ) = w_x N_x^\circ + w_y N_y^\circ,$$

или

$$w_N = -3\omega_1^2 R \sin 2\psi. \quad (5)$$

Величина w_N ограничена пределами

$$-3\omega_1^2 R \leq w_N \leq 3\omega_1^2 R.$$

Графики безразмерных величин $\frac{w_L}{\omega_1^2 R}$ и $\frac{w_N}{\omega_1^2 R}$ приведены на рисунке 2.

Сила инерции пластины, направленная по ее оси

$$I_L = -m_{i\ddot{e}} w_L, \quad (6)$$

где $m_{i\ddot{e}}$ – масса пластины.

$$w_L = \omega_1^2 r (c_1 + 3 \cos 2\psi); \quad c_1 = \frac{a_1}{r},$$

где a_1 – расстояние от центра ротора до центра тяжести пластины.

Сила инерции пластины, направленная перпендикулярно ее оси

$$I_N = -m_{i\ddot{e}} w_N, \quad (7)$$

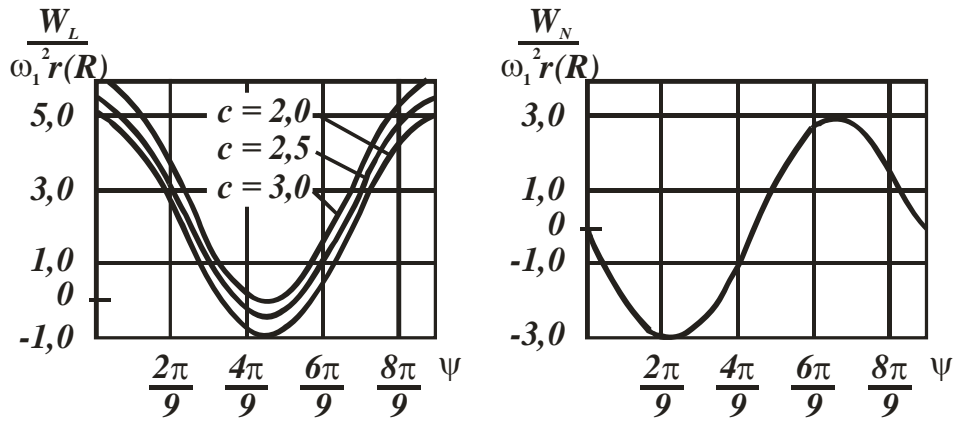


Рисунок 2 – Зависимость безразмерных составляющих ускорения

$$\frac{w_L}{\omega_1^2 r(R)} \text{ и } \frac{w_N}{\omega_1^2 r(R)} \text{ от угла поворота ротора}$$

Сила инерции пластины, направленная по ее оси

$$I_L = -m_{пл} w_{L1}, \tag{6}$$

где $m_{пл}$ – масса пластины.

$$w_{L1} = \omega_1^2 r(c_1 + 3 \cos 2\psi); \quad c_1 = \frac{a_1}{r},$$

где a_1 – расстояние от центра ротора до центра тяжести пластины.

Сила инерции пластины, направленная перпендикулярно ее оси

$$I_N = -m_{i\ddot{e}} w_N, \tag{7}$$

б) Гипотрохoidalная схема

По аналогии величина w_L изменяется в тех же пределах, что и нормальное ускорение, выраженное уравнением (101). При $c \geq 3$ знак w_L не меняется. Если $c < 3$, знак w_L меняется при $\psi = \frac{1}{2} \arccos\left(-\frac{c}{3}\right)$.

Проекция вектора ускорения на нормаль к биссектрисе

$$w_N = (\vec{w}N^\circ) = w_x N_x^\circ + w_y N_y^\circ,$$

или

$$w_N = z \omega_1^2 r \sin 2\psi.$$

Величина w_N ограничена пределами

$$-z \omega_1^2 r \leq w_N \leq z \omega_1^2 r.$$

Графики безразмерных величин $\frac{w_L}{\omega_1^2 r}$ и $\frac{w_N}{\omega_1^2 r}$ приведены на рисунке 3.

Сила инерции пластины, направленная по ее оси

$$I_L = -m_{i\ddot{e}} w_{L1},$$

где $m_{пл}$ – масса пластины;

$$w_{L_1} = \omega_1^2 r(c_1 + z \cos 2\psi); \quad c_1 = \frac{a_1}{r},$$

где a_1 – расстояние от центра ротора до центра тяжести пластины.

Сила инерции пластины, направленная перпендикулярно ее оси

$$I_N = -m_{i\ddot{e}} w_N,$$

Многороторные рабочие органы

В многороторных рабочих органах несколько роторов связаны с общим эксцентриковым валом, имеющим соответственное число эксцентриков. Центробежные силы инерции, выраженные уравнением (1), создают момент

$$M_J = A_i m_2 e d, \quad (8)$$

где A_i – коэффициент, зависящий от числа роторов и расположения эксцентриков (i – индекс, соответствующий числу роторов);

d – расстояние между серединами роторов.

Этот момент уравнивается двумя противовесами, расположенными на концах эксцентрикового вал (рисунок 3).

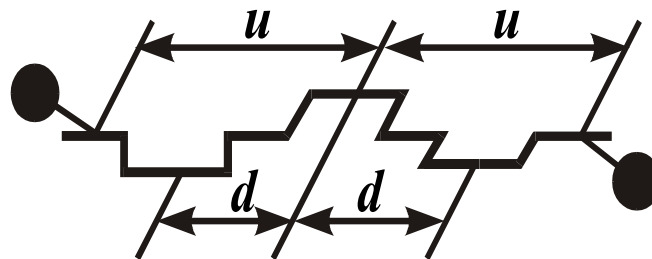


Рисунок 3– Схема эксцентрикового вала многороторного рабочего органа

Если оба противовеса одинаковы и расположены на равных расстояниях от середины рабочего органа, то масса каждого из них

$$m_{np} = \frac{A_i m_2 e d}{2 g u}, \quad (9)$$

где u – расстояние от центра тяжести противовеса до середины рабочего органа.

Рассмотрим схемы рабочих органов с различными числами роторов.

Двухроторный РО может выполняться по двум схемам. В схеме I (рисунок 4) эксцентрики разведены на 180° , причем для данной схемы $A_2 = 1$.

В схеме II эксцентрики не смещены и действует центробежная сила, равная удвоенной силе однороторного рабочего органа. Схема конструктивно неудобна, однако уравнивание может быть достигнуто одним противовесом, расположенным между роторами. Масса противовеса

$$m_{np} = 2m_2 \frac{l}{g},$$

больше, чем масса обоих противовесов в схеме I.

В трехроторном рабочем органе эксцентрики расположены под углом 120^0 друг к другу и возникает момент центробежных сил, который равен $A_3 = \sqrt{3}$. Противовесы должны быть расположены перпендикулярно к плоскости, проходящей через ось вала и центр среднего эксцентрика (рисунок 4).

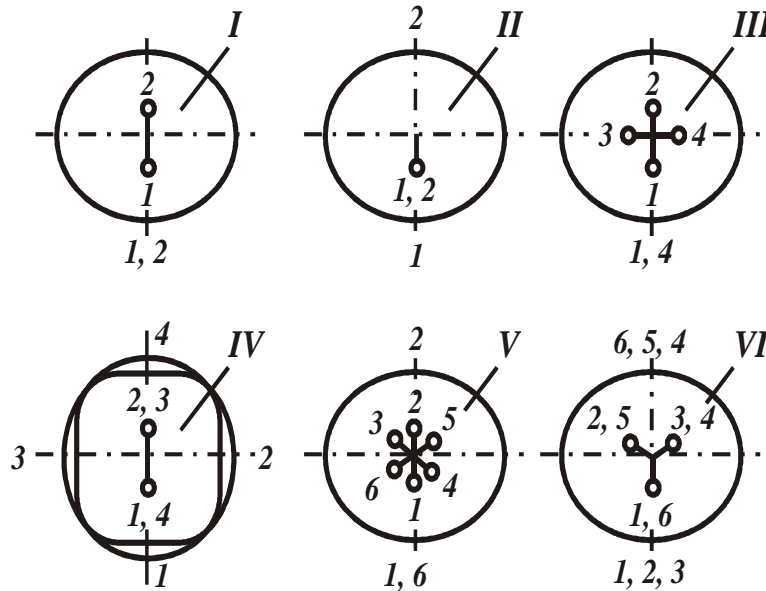


Рисунок 4 – Схема расположения эксцентриков в многороторных рабочих органах:

I и II – двухроторные; III и IV – четырехроторные; V и VI – шестироторные;

1–6 –соответствующие им эксцентрики.

В четырехроторном рабочем органе возможны несколько схем.

В схеме III эксцентрики развернуты на 90^0 таким образом, что центры передней и задней пар эксцентриков лежат в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях, проходящих через ось вала (крестообразный вал). Момент центробежных сил для данной схемы $A_4 = \sqrt{2}$. Противовесы должны быть расположены в плоскости, составляющей угол 45^0 с плоскостями, проходящими через центры эксцентриков.

Может применяться другой вариант крестообразного вала, в котором эксцентрики расположены так, что во взаимно-перпендикулярных плоскостях лежат центры крайних и средних эксцентриков. Для такой схемы $A_4 = \sqrt{10}$. Противовесы должны находиться в плоскости, наклоненной под углом $18^026'$ к плоскости, проходящей через центры крайних эксцентриков.

В схеме IV эксцентрики развернуты на 180^0 , а их центры лежат в одной плоскости, проходящей через ось вала, причем центры крайних эксцентриков находятся по одну сторону этой оси, а центры средних эксцентриков – по другую сторону (плоский вал). Центробежные силы и моменты полностью уравниваются. Однако конструктивно схема представляет большие неудобства.

Более приемлемым является другой вариант схемы четырехроторного рабочего органа с плоским валом. В этой схеме эксцентрики разделены на две группы (1 – 2 и 3 – 4), которые повернуты на угол 90^0 относительно друг друга.

В пятироторном рабочем органе эксцентрики развернуты через 72^0 , возникает момент центробежных сил, который зависит от взаимного расположения эксцентриков.

В шестироторном рабочем органе эксцентрики расположены через 60° поворота эксцентрикового вала. Рассмотрим две схемы шестироторных рабочих органов.

В схеме V эксцентрики расположены под углом 60° , центробежные силы и моменты полностью уравниваются.

В схеме VI центры эксцентриков расположены в трех плоскостях, проходящих через ось вала и наклоненных под углом 120° друг к другу, причем центры первого и шестого эксцентриков лежат в одной плоскости, второго и пятого – в другой, третьего и четвертого – в третьей. Центробежные силы и моменты полностью уравновешены.

Результирующий крутящий момент в многороторных рабочих органах определяется суммированием моментов всех роторов с учетом сдвига по фазе.

Еще одно важное преимущество полностью уравновешенного рабочего органа МСП с циклоидальным движением заключается в том, что они могут работать на скоростных режимах, значительно превышающих расчетные (аналоговые).

Выводы:

1. Устранение дополнительных динамических нагрузок от сил инерции на опоры (подшипниковые узлы) РО в МСП решаются соответствующим подбором масс звеньев в РО и деталях узлов машин.

2. Силовой расчет РО МСП с циклоидальным движением проведен на основе уравнения равновесия твердых тел (в форме Даламбера).

3. Важным положительным качеством полностью уравновешенного РО с циклоидальным движением является то, что они могут работать на скоростных режимах, значительно превышающих расчетные (аналоговые).

Литература:

1. Ли С.В. Проектирование и конструирование строительно-дорожных машин с планетарно-роторным движением рабочих органов // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. – 2004. – №4. – С. 68–73.

2. Ли С.В., Мусин К.С., Кабашев А.Р., Применение циклоидальных кривых и тел постоянной ширины в рабочих органах строительно-дорожных машин. Известия Научно-технического общества «Кахак» №3, Алматы, 2012. – С.133–137.

3. Ли С.В., Мусин К.С., Мурзахметова У.А. Машины строительного производства с циклоидальным движением рабочих органов. // Сб. научных трудов Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития, строительства и эксплуатации автомобильных дорог», Алматы, 2017. – С. 122–126.

4. Гоберман Л. А. Основы теории, расчета и проектирования строительных и дорожных машин. – М.: Машиностроение, 1988. – 464с.

5. Артоболевский И. И. Теория механизмов и машин. – М.: Наука, 1975. – 640с.

6. Кабашев Р.А., Рабат О.Ж., Ли С.В. Машины строительного производства для строительства и ремонта автомобильных дорог. – Алматы, Printmaster, 2020. – 216 с.

Поступила 16 мая 2020 г.

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ



**КИМ ИРИНА
КОНСТАНТИНОВНА**

*кандидат медицинских наук,
основатель и врач-иглотерапевт
центра восточной медицины
«Врачебный кабинет Ким И.К.»*

Ким Ирина Константиновна родилась в 1960 году в Алматы. С отличием окончила Ташкентский государственный медицинский институт (1983 г.).

Наряду с традиционной медициной, глубоко изучала методики восточной медицины: фитотерапию, су-джок и иглотерапию. Получила личную аудиенцию и благословение Папы Римского Иоанна Павла II на медицинскую деятельность.

Автор более 50 статей по медицине, двух научно-популярных книг по медицине: «Позволь мне быть...» (2001 г.) и «Восточная медицина о пище, движении и здоровом образе жизни» (2003 г.), в соавторстве с почетным доктором восточной медицины РК Ким Чанг Нам.

Член Международного научного общества по изучению корейской иглотерапии Су-Джок. Активный член Научно-технического общества «КАХАК».

Дорогая Ирина Константиновна!

НТО «КАХАК» поздравляет Вас со славным Юбилеем – 60-летием!

Желаем крепкого здоровья, творческих успехов и долгих лет жизни!



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. Абилов Ж.А.
Abilov Zh.A. – доктор химических наук, профессор факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
2. Әбдімомын С.Қ. – студент кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
3. Абдурахытова Д.К. – докторант PhD кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби, младший научный сотрудник Центра физико–химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
4. Ажгалиев Б.У. – генеральный директор ТОО «РауанНалко»
5. Азнабакиева М.М. – заведующая лабораторией клинической диагностики Казахского научно-исследовательского института глазных болезней
6. Айтмагамбетов А.З. – кандидат технических наук, профессор кафедры радиотехники, электроники и телекоммуникаций Международного университета информационных технологий
7. Алиева А.Б. – студентка бакалавриата Казахского национального университета им. аль-Фараби
8. Амиралиев Т. – студент факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
9. Арипбай Е.А. – докторант PhD факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
10. Асанов М.К. – докторант PhD факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
11. Асылханов Ж.С. – докторант PhD факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
12. Атчабарова А.А. – PhD, старший преподаватель кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби, старший научный сотрудник Центра физико–химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
13. Бажыкова К.Б. – кандидат химических наук, доцент факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби

- | | | | |
|-----|---------------------------------|---|---|
| 14. | Бекбасов Т.М.
Bekbassov T.M. | – | докторант PhD факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби |
| 15. | Бельская Н.П. | – | д.х.н., профессор, преподаватель Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация |
| 16. | Елдосова А.Е. | – | студентка факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби |
| 17. | Елтай С.З. | – | Магистрант факультета информационных технологий Международного университета информационных технологий |
| 18. | Гемеджиева Н.Г. | – | доктор биологических наук, профессор, заведующая лабораторией растительных ресурсов Института ботаники и фитоинтродукции КН МОН РК |
| 19. | Дрозд В.Г. | – | кандидат экономических наук, доцент кафедры цифровой информации и IT-аналитики Карагандинского экономического университета Казпотребсоюза |
| 20. | Жанмуханбетова А.А. | – | магистрант факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби |
| 21. | Жузеева М.С. | – | студент Казахского национального университета им. аль-Фараби |
| 22. | Жусупова Г.Е. | – | доктор химических наук, профессор факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби |
| 23. | Ихсанов Е.С.
Ikhsanov Y.S. | – | PhD, старший преподаватель кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби |
| 24. | Изембаева А.К. | – | магистр наук, преподаватель Казахского автомобильно-дорожного института им. Л.Б. Гончарова |
| 25. | Иминова Р. С.
Iminova R.S. | – | кандидат химических наук, и.о. доцента факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби |
| 26. | Кадыров Ж.Н. | – | доктор технических наук, профессор кафедры «Транспортная техника и организация перевозок» Казахского автомобильно-дорожного института им. Л.Б. Гончарова |
| 27. | Калугин С.Н. | – | д.х.н., доцент, преподаватель кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби |

28. Касымова Д.Т. – докторант PhD факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
29. Кенесова З.А. – кандидат химических наук, старший преподаватель факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
30. Когай Г.Д. – Кандидат технических наук, профессор кафедры информационно–вычислительных систем Карагандинского государственного технического университета
31. Ли С.В. – доктор технических наук, профессор кафедры транспортной техники и организации перевозок Казахского автомобильно-дорожного института им. Л.Б. Гончарова
32. Ли Т.Е. – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник Института биологии и биотехнологий растений
33. Литвиненко Ю.А. – кандидат химических наук, и.о. доцента, заместитель заведующего кафедрой химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
34. Маркина Д.Б. – магистрант факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
35. Мукашева А.Г. – магистрант факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
36. Мун Г.А.
Mun G.A. – доктор химических наук, профессор, академик Национальной инженерной академии РК, заведующий кафедрой химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
37. Музычкина Р.А.
Muzychkina R.A. – доктор химических наук, профессор факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
40. Муканова М.С. – кандидат химических наук, исполняющая обязанности заведующего лабораторией химии физиологически активных соединений Института химических наук им.А.Б.Бектурова
41. Мухтарова Н.М. – бакалавр факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби

42. Наурызбаев М.К. – доктор технических наук, профессор кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби, главный научный сотрудник Центра физико–химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
43. Нуржанова А.А. – доктор биологических наук., старший научный сотрудник Института биологии и биотехнологии растений
44. Поветкин В.В. – доктор технических наук, профессор кафедры транспортной техники и организации перевозок Казахского автомобильно-дорожного института им. Л.Б. Гончарова
45. Полатхан А.А. – кандидат химических наук, старший преподаватель факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
46. Росс С.А.
Ross S.A. – PhD, профессор Научно-исследовательского института фармацевтических наук департамента фармакогнозии и Национального центра исследований природных соединений Университета Миссисипи, Оксфорд, Миссисипи, США
47. Сайдинбаева Н.Д. – магистр наук, старший преподаватель Казахского автомобильно-дорожного института им. Л.Б. Гончарова
48. Султанова Н.А.
Sultanova N.A. – доктор химических наук, доцент факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
49. Сарсенгали П.С.
Sarsengali P.S. – магистрант факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
50. Сейтимова Г.А. – PhD, и.о. доцента кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета имени аль-Фараби, старший научный сотрудник Центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
51. Сейлханов Т.М. – кандидат химических наук, профессор, руководитель лаборатории инженерного профиля ЯМР спектроскопии Кокшетауского государственного университета им. Ш. Уалиханова
52. Спанова Б.Ж. – кандидат экономических наук, доцент кафедры цифровой информации и IT-аналитики Карагандинского экономического университета Казпотребсоюза

53. Сычева Е.С. – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии физиологически активных соединений Института химических наук им.А.Б. Бектурова
54. Тасмагамбет А.Т. – кандидат химических наук, старший преподаватель Казахского национального аграрного университета
55. Ташимбетова А.Б.
Tashimbetova A.B. – студентка факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
56. Те А.Л. – PhD, доцент Алматинской академии экономики и статистики
57. Тен Т.Л. – доктор технических наук, профессор кафедры цифровой информации и IT-аналитики Карагандинского экономического университета Казпотребсоюза
58. Тин Ю.Е.
Tin Yu.E. – студентка факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
59. Ткачев А.В. – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией терпеновых соединений Новосибирского государственного университета
60. Токпаев Р.Р. – PhD, старший преподаватель кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби, ведущий научный сотрудник Центра физико–химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби
61. Умбетова А.К.
Umbetova A.K. – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
62. Уркимбаева П.И. – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
63. Хуторянский В.В. – кандидат химических наук, профессор Школы фармации Университета Рединга, Великобритания
64. Цукерман М.В. – докторант PhD кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби

65. Чопабаева Н.Н. – доктор химических наук, доцент факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
66. Шатабаева Е.О.
Shatabayeva E.O. – докторант PhD кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
67. Шевелева Ю.А. – докторант PhD факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
68. Шевченко А.С.
Shevchenko A.S. – PhD, старший преподаватель факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
69. 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

МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАТИКА

КОГАЙ Г.Д., ТЕ А.Л., ДРОЗД В.Г., СПАНОВА Б.Ж., ТЕН Т.Л.

Эконометрическая модель взаимосвязи показателей системы информационной безопасности предприятия 4

ЕЛТАЙ С.З., АЙТМАГАМБЕТОВ А.З.

Исследование методов моделирования совместного планирования NB-IoT и FDD-LTE ... 15

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЯ

АБДУАХЫТОВА Д.А., НАУРЫЗБАЕВ М.М., ЭБДИМОМЫН С., АТЧАБАРОВА А.А., ТОКПАЕВ Р.Р.

Модифицированные углеродные катализаторы для электрохимического выделения водорода: обзор 24

АРИПБАЙ Е.А., БАЖЫКОВА К.Б., ТКАЧЕВ А.В., АМИРАЛИЕВ Т.

Синтез оксазобициклононан-9-онов и квантово-химические расчеты конформеров 33

БЕКБАСОВ Т.М., АЖГАЛИЕВ Б.У.

Новые отечественные разработки в области депрессорных присадок. «Рандеп-5105» – следующее поколение эффективных реагентов для нефтепроводов Казахстана 39

ЕЛДОСОВА А.Е., ГЕМЕДЖИЕВА Н.Г., АБИЛОВ Ж.А., СУЛТАНОВА Н.А.

Фитохимическое исследование *Linum Pallescens* Vge. 44

ЖАНМУХАНБЕТОВА А.А., КЕНЕСОВА З.А., УРКИМБАЕВА П.И.

Биодеградируемые композиционные материалы на основе поливинилового спирта 51

КАСЫМОВА Д.Т., АЛИЕВА А.Б., ЖУЗЕЕВА М.С., ЖУСУПОВА Г.Е.

Ультразвуковая экстракция как способ оптимизации технологии извлечения биологически активных веществ из растений вида *Limonium Gmelinii* 58

МАРКИНА Д.Б., БЕЛЬСКАЯ Н.П., КАЛУГИН С.Н., ЦУКЕРМАН М.В., АСЫЛХАНОВ Ж.С., НУРЖАНОВА А.А.

Синтез производных 1,3-тиазола как стимуляторов роста растений и флуорофоров 67

ПОЛАТХАН А.А., БЕКБАСОВ Т.М., КЕНЕСОВА З.А., МУН Г.А.

Разработка радиационной технологии модификации нефтяных присадок на основе этиленвинилацетата 76

СЕЙТХАН Г.С., ИМИНОВА Р.С.

Пленочные материалы на основе некоторых неионогенных полимеров и глиносодержащие пленки 81

СЫЧЕВА Е.С., МУКАНОВА М.С., Ю В.К., ЛИ Т.Е., СЕЙЛХАНОВ Т.М.

Синтез и ретардантная активность 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов 95

ТАШИМБЕТОВА А.Б., УМБЕТОВА А.К., ШАТАБАЕВА Е.О., АСАНОВ М.К., ИХСАНОВ Е.С.

Разработка методики получения растительных композиций на основе семейства *Lavandula* 102

ТИН Ю.Е., УМБЕТОВА А.К., ИХСАНОВ Е.С., АБИЛОВ Ж.А., СУЛТАНОВА Н.А.	111
Минеральный состав <i>Tamarix Ramosissima</i>	
ЧОПАБАЕВА Н.Н., ТАСМАГАМБЕТ А.Т., АЗНАБАКИЕВА М.М., МУКАШЕВА А.Г.	117
Исследование сорбционных свойств ионитов на основе лигнина в условиях <i>in vitro</i> по отношению к патологической сыворотке крови больных сахарным диабетом	
ШЕВЕЛЕВА Ю.А., МУХТАРОВА Н.М., ЛИТВИНЕНКО Ю.А., ХУТОРЯНСКИЙ В.В.	124
Анализ минерального состава дурмана обыкновенного (<i>Datura Stramonium</i>) семейства пасленовые (<i>Solanaceae</i>)	
ШЕВЧЕНКО А.С., МУЗЫЧКИНА Р.А., РОСС С.А.	129
Исследование липофильного состава горца перечного <i>Polygonum Hydropiper</i>	
<u>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</u>	
ЛИ С.В., КАДЫРОВ Ж.Н., САЙДИНБАЕВА Н.Д., ИЗЕМБАЕВА А.К.	134
Конструктивные особенности рабочего органа погрузчика с циклоидальным движением.	
ЛИ С.В., ПОВЕТКИН В.В., ИЗЕМБАЕВА А.К.	140
Применение планетарных механизмов в рабочих органах погрузчиков	
ПОВЕТКИН В.В.	146
Динамика машин строительного производства с циклоидальным движением рабочих органов	
<u>ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ</u>	
Ким Ирина Константиновна – 60	154
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	155

CONTENTS

KOGAY G.D., TYO A.L., DROZD V.G., SPANOVA B. ZH, TEN T.L.	
Econometric model of interrelation of indicators of the company information security system ...	4
YELTAY S.Z., AITMGAMBETOV A.Z.	
Research the methods of simulation on joint planning of NB-iot and FDD-LTE	15
 <u>CHEMICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY</u>	
 ABDUAKHYTOVA D.A., NAURYZBAYEV M.M., ABDIMOMYN S.K., ATCHABAROVA A.A., TOKPAYEV R.R.	
Modified carbon catalysts for electrochemical hydrogen production: a review.....	24
ARIPBAY E.A., BAZHYKOVA K.B., TKACHEV A.V., AMIRALIEV T.	
Synthesis of oxazobicyclicononan-9-one and quantum chemical calculations conformers	33
BEKBASSOV T.M., AZHGALIYEV B.U.	
New domestic developments in the field of pour point depressants. "Randep-5105" - the next generation of effective reagents for oil pipelines in Kazakhstan	39
YELDOSSOVA A.Y., GEMEDZHIEVA N.G., ABILOV ZH.A., SULTANOVA N.A.	
Phytochemical investigation of <i>Linum Pallescens</i> Bge.	44
ZHANMUKHANBETOVA A.A., KENESSOVA Z.A., URKIMBAYEVA P.I.	
Biodegradable composite materials based on polyvinyl alcohol	51
KASYMOVA D.T., ALIEVA A.B., ZHUZEEVA M.S., ZHUSUPOVA G.E.	
Optimization of ultrasonic assisted extraction of biologically active substances from plants of the type <i>Limonium Gmelinii</i>	58
MARKINA D.B., BELSKAYA N.P., KALUGIN S.N., ZUCKERMAN M.V., ASYLKHANOV ZH.S., NURZHANOVA A.A.	
Synthesis of 1,3-thiazole derivatives as plant growth stimulants and fluorophores	67
POLATKHAN A.A., BEKBASSOV T.M., KENESSOVA Z.A., MUN G.A.	
Development of radiation technology for modification of oil additives based on ethylene-vinyl acetate	76
SEITKHAN G.S., IMINOVA R.S.	
Film materials based on some non-ionogenous polymers and clay-containing films	81
SYCHEVA Ye.S., MUKANOVA M.S., YU V.K., LEE T.E., SEILKHANOV T. M.	
Syntheses and growth-retardant activity of 4-phenylnaphtoxybutynylpiperazines	95
TASHIMBETOVA A.B., UMBETOVA A.K., SHATABAYEVA E.O., ASANOV M.K., IKHSANOV Y.S.	
Development of methods for producing vegetable compositions based on the lavandula family..	102
TIN Y.E., UMBETOVA A.K., IKHSANOV Y.S., ABILOV Zh.A., SULTANOVA N.A.	
Mineral composition of <i>Tamarix Ramosissima</i>	111

ЧОПАБАЙЕВА N.N., TASMAGAMBEТ A.T., AZNABAКIEVA M.M., MUKASHEVA A.G.	
In vitro investigation of sorption properties of lignin-based ion-exchangers in relation to pathological blood serum of diabetic patients	117
SHEVELEVA Yu.A., MUKHTAROVA N.M., LITVINENKO Yu.A., KHUTORYANSKIY V.V.	
Mineral composition of <i>datura stramonium</i> family <i>Solanaceae</i>	124
SHEVCHENKO A.S., MUZYCHKINA R.A., ROSS S.A.	
Study of the lipophilic composition of <i>Polygonum Hydropiper</i>	129
<u>TECHNICAL SCIENCES</u>	
LEE S.V., KADYROV J.N., SAYDINBAEVA N.D., IZEMBAEVA A.K.	
Design features of the working body of a loader with a cycloidal movement	134
LEE S.V., POVETKIN V.V., IZEMBAEVA A.K.	
Application of planetary mechanisms in loader working bodies	140
POVETKIN V.V.	
Dynamics of construction machines with cycloidal movement of working bodies	146
<u>JUBILEE DATE</u>	
Kim Irina Konstantinovna – 60	154
THE INFORMATION ABOUT AUTHORS	155

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

1. Журнал «ИзвестияНТО «Кахак» публикуетнаписанные 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 именованное рецензированиене менее чем двумя независимыми учеными по соответствующей тематике, не входящими в состав редакционной коллегии.

6. Требования к этике публикаций: Авторы несут ответственность за достоверность и значимость научных результатов, и актуальность научного содержания работ. Рукописи статей, опубликованных ранее, или переданных в другие издания не принимаются.

7. 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 MSequation 3.0 (2.0) или ChemDraw.

Шрифт Times New Roman 12 pt. Межстрочный интервал одинарный. Поля: верхнее – 2,0см, 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)272-67-74

Подписано в печать 24.05.2020
Печать трафаретная. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Тираж 500 экз.

Отпечатано в «Print Express. Издательство и полиграфия»
Алматы, ул. Байтурсынова, 85
Тел. 8(727)-292-10-95, 8(727)-292-14-28