

ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2013, № 3 (42)

Алматы, 2013

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2013 г., № 3 (42)

Журнал выходит с 1998 г.
Периодичность – 4 номера в год

Редакционная коллегия:

академик НАН РК Амербаев В.М. (Москва, РФ), д.т.н., профессор Бияшев Р.Г.;
д.с.-х.н. Кан В.М.; академик НАН РК Мукашев Б.Н.;
д.х.н., профессор Мун Г.А. (*заместитель главного редактора*),
заслуженный деятель науки и техники РК, д.т.н., профессор Пак И.Т. (*главный редактор*),
член-корреспондент РАН Сон Э.Е. (Москва, РФ), д.м.н., профессор Цой О.Г.;
д.т.н., профессор Цой С.В.; д.т.н. Хацкевич В.Х. (Нью-Йорк, США);
Ph.D. Kim Byung-Soo (Сеул, Республика Корея); к.т.н. Ким Н.Х.;
д.х.н., профессор Ю В.К. (*ответственный секретарь*),
к.х.н. Югай О.К. (*зам. ответственного секретаря*)

*Адрес редколлегии и редакции: 050010, г. Алматы, ул. Пушкина, 125, к. 108.
Телефон 8-(727)-2727902, 2916069*

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

© Научно-Техническое Общество «КАХАК»

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|-----------|
| <u>ХИМИЯ</u> | 5 |
| ИЗУЧЕНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА СЕМЯН РАПСА. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭРУКОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕМЯН РАПСА (<i>BRASSICA NAPUS</i>) <i>Агжурлов Е.М., Бурашева Г.Ш., Шаповалов Ю.А.</i> | 5 |
| DEVELOPMENT OF POLYMERIC FORMS OF CIPROFLOXACINE BASED ON NATURAL POLYSACCHARIDES <i>Batyrbekov E. O., Ismailova A.B.</i> | 11 |
| КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ <i>Жармагамбетова А.К., Заманбекова А.Т., Ауезханова А.С.</i> | 14 |
| RESEARCH IN THE EXTRACT OF <i>HALOSTACHYS CASPIA</i> OF GOOSEFOOT FAMILY (<i>CHENOPODIACEAE</i>) PREPARATED WITH THE METHOD OF SUPERCRITICAL FLUID CO₂ EXTRACTION <i>Ikhsanov Y. S., P. Vizuete Castro, Litvinenko Y. A., Burasheva G. S.</i> | 19 |
| СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА И 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИНА <i>Казьяхметова Д.Т., Кузьменко Н.А., Кузьменко В.А., Сейлханов Т.М.</i> | 24 |
| СУХОЙ ЭКСТРАКТ ИЗ ВЕРБЛЮЖЬЕЙ КОЛЮЧКИ КИРГИЗСКОЙ (<i>AIHAGI KIRGISORUM SCHRENK</i>) И ЕГО ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ <i>Муслимова Д.Н., Бурашева Г.Ш., Рахимов К.Д., Абилов Ж.А.</i> | 31 |
| ¹H ЯМР-ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКТОВ ПЛОДОВЫХ И ЯГОДНЫХ РАСТЕНИЙ <i>Поплавская Н.В., Жумабаева С.Е., Поплавский Н.Н.</i> | 35 |
| ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ БИОУДОБРЕНИЙ НА ПОСЕВАХ ЛУКА <i>Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Козыбакова Э.Б., Исахова М.М.</i> | 39 |
| TARGET SYNTHESIS OF NOVEL PHARMACOLOGICAL ACTIVE MONO- AND BICYCLIC PIPERIDINES <i>Yu V. K., Praliyev K.D., Zazybin A.G.</i> | 44 |
| ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ НА ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА <i>Югай О.К., Михайловская Т.П., Воробьев П.Б.</i> | 48 |
| <u>ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ</u> | |
| ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ УТЕЧКИ АКУСТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ИЗ ПОМЕЩЕНИЙ <i>Аманжолова С.Т., Костюченко А.И.</i> | 52 |
| МОДЕЛЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА АКВАТОРИИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ <i>Бекмухамедов Б.Э., Калшабекова Ж.А.</i> | 62 |
| АНАЛИЗ ВАРИАЦИЙ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В ПЕРИОД СЕЙСМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НА СЕВЕРНОМ ТЯНЬ-ШАНЕ | 65 |

С 1 ПО 18 АПРЕЛЯ 2012 ГОДА

*Ким А.С., Құрманов Б.К., Мукашева С.Н., Нургалиева К.Е,
Соколова О.И., Бурлаков Г.В.*

**ПОДГОТОВКА НЕФТИ СИЛАМИ ПОВЕРХНОСТНЫХ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ** 72

Ольшанский А. П., Ольшанский И. Ю.

**ПРИМЕНЕНИЕ ХОЛОДИЛЬНЫХ СИСТЕМ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ
ЭФФЕКТИВНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В КОСМИЧЕСКОЕ ПРОСТРАНСТВО
В КОНДИЦИОНИРОВАНИИ** 77

Цой А.П., Грановский А.С., Цой Д. А.

ЭКОЛОГИЯ

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЕТОКСИКАЦИИ
ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАКЕТНЫМ ТОПЛИВОМ** 83

Жубатов Ж.К., Бисариева Ш.С., Кабулова Г.К., Бекешев Е.А.

РЕФЕРАТЫ 88

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ 94

Ким Николай Хвасенович 94

Ким Светлана Николаевна 95

ХИМИЯ

УДК 547.972

ИЗУЧЕНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА СЕМЯН РАПСА. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭРУКОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СЕМЯН РАПСА (BRASSICA NAPUS)

Агжулов Е.М., Бурашева Г.Ш., Шаповалов Ю.А.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
e-mail: ayermek91@mail.ru*

Цель работы: проведение компонентного анализа семян рапса, сырья черного цвета, грубого помола, выращенного в Костанайской области.

Определены влажность сырья, составившая 5,5%, общая зольность – 6,51%, содержание экстрактивных веществ – 9,52%, содержание флавоноидов в пересчете на кверцетин и абсолютно сухое сырье – 0,52%, содержание витамина А – 3,5 мг/100 г, витамина Е – 7,3 мг/100 г, витамина С – 0,4 мг/100 г, аминокислотный и жирнокислотный состав сырья.

Работа по подбору параметров и условий процесса СКФ CO₂-экстракции продолжается, так как данное направление имеет широкие и реальные перспективы в самом ближайшем будущем.

Рапс (лат. *brássica párus*) — травянистое растение семейства капустных (крестоцветных), одно из первых растений, окультуренных человеком еще 4 тысячи лет назад. Рапс используется для производства масла, которое применяется в пищевой, металлургической, мыловаренной, кожевенной и текстильной промышленности. Жмых и шрот используются в животноводстве в качестве кормовой добавки или пищевой основы.

В XX веке появилась технология производства биодизеля, который с ростом цен на ископаемое топливо становится более дешевым аналогом минеральному топливу. Но самое удивительное открытие было сделано медиками: они выделили из рапса и синтезировали точную копию женского полового гормона - эстрадиола.

Выращивание рапса в Казахстане также является одним из важных направлений диверсификации производства и входит в программу государственного субсидирования. Наряду со стабильностью спроса, высокими закупочными ценами, рапс играет важную роль в севообороте.

Для экстрагирования биологически активных веществ (БАВ) из сырья растительного происхождения, в частности, из рапса, могут применяться различные экстрагенты. Наибольший интерес представляет собой экстрагирование, осуществляемое с помощью диоксида углерода, находящегося в

сверхкритическом состоянии, причем работы с этим веществом в качестве основного экстрагента получили коммерческую направленность в начале 80-х г. прошлого века, а последние 10-15 лет ознаменовались развитием целого ряда направлений, так или иначе связанных с использованием сверхкритических технологий.

Сверхкритический диоксид углерода проявляет универсальные растворяющие свойства, что обуславливает возможность извлечения из растительного сырья почти полного спектра биологически активных соединений. Кроме того, углекислый газ сравнительно безвреден для окружающей среды, а из экстракта он удаляется простым испарением на последних этапах технологического цикла. Это означает, что конечный экстракт не содержит каких бы то ни было следов растворителя, и все это обеспечивает очень высокую экологичность предлагаемого процесса производства.

Эруковая кислота (в виде триглицерида) содержится в растениях семейства капустные (*brassicáceae*), среди которых наибольшее её количество содержат рапс, горчица и сурепка.

Доля эруковой кислоты среди прочих жирных кислот в составе растительных масел (по массе): рапсовое масло - 56-65 %; горчичное масло - 50 %; сурепное масло - 47 %.

Эруковая кислота не используется в промышленных объемах, поэтому, обычно, в

исследовательских целях в качестве её источника применяют рапсовое или горчичное масло.

Растительные масла, содержащие эруковую кислоту, особенно, рапсовое масло, снижают цетановое число топлива, что широко используется в последние годы для производства биодизеля [1-6].

Цель исследования: сверхкритическая флюидная CO₂-экстракция семян рапса.

Задачи исследования:

- исследование химического состава семян рапса, выращенного в Казахстане, влияющего на процесс получения растительного масла, пригодного для получения биодизеля;

- проведение качественного и количественного анализа биологически активных веществ в образцах семян рапса;

- исследование и оптимизация технологических параметров (давление, температура, скорость подачи растворителя) процесса работы оборудования;

- получение экстрактов из семян рапса методом СКФ CO₂-экстракции и изучение их состава.

Объектом исследования являются семена рапса, сырье черного цвета, грубого помола, выращенные в Костанайской области Казахстана в 2012 году.

Обсуждение результатов и экспериментальная часть

Для определения БАВ в семенах рапса проведен компонентный анализ. В результате компонентного анализа определена влажность сырья, которая составила 5.5 %, общая зольность – 6.51 %, сульфатная зола – 5.8 %, нерастворимой в хлороводородной кислоте – 1.82 %, содержание экстрактивных веществ – 9.52 %, содержание витамина А – 3,5 мг/100 г, витамина Е – 7,3 мг/100 г, витамина С – 0,4 мг/100 г, флавоноидов – 1,52 %, содержание углеводов в пересчете на абсолютно сухое сырье – 0,0034 %, определен аминокислотный и жирнокислотный состав сырья [7-10].

Определение жирных кислот

1 объем образца экстрагируют 20-кратным объемом смеси хлороформа и метанола (2:1) в течение 5 минут, затем содержимое фильтруют через бумажный фильтр до получения чистого экстракта, который выпаривают в круглодонной колбе на ротормном испарителе при температуре бани 30–40°C досуха. После этого добавляют в колбу 10 мл метанола и 2–3 капли хлористого ацетила и метилируют при температуре 60–70

°С в специальной системе в течение 30 минут. Затем метанол выпаривают на ротормном испарителе, а образец экстрагируют из колбочки 5 мл гексана и вводят в газовый хроматограф.

Условия хроматографирования: температура инжектора – 188 °С, температура детектора – 230°C, температура печи – 188 °С, время анализа – 1 час. Содержимое колонки: полиэтиленгликольадипинат (20 %) на целите – 545. Прибор – «Карло-Эрбо-4200» (США, Италия) [11,12].

Жирнокислотный состав экстракта рапса: C_{14:0} (миристиновая) – следы, C_{15:0} (пентодекановая) – следы, C_{16:0} (пальмитиновая) - 4,9%, C_{16:1} (пальмитиновая) - 0,5%, C_{18:0} (стеариновая) - 1,7%, C_{18:1} (олеиновая) - 26,2%, C_{18:2} (линолевая) - 22,8%, C_{18:3} (линоленовая) - 7,5%, C_{20:0} (арахиновая) - 12,2%, C_{20:1} (эйкозеновая) - 24,2%, C_{22:1} (эруковая) - 26,0%.

Проведя сравнительный анализ полученных результатов жирнокислотного состава семян рапса и экстракта рапса, полученного при 300 bar без со-растворителя установили, что в экстракте рапса, полученного при 300 bar без со-растворителя содержание олеиновой (C_{18:1}) кислоты выше на 1,7 %, линолевой (C_{18:2}) – на 1,2 %, эйкозеновой (C_{20:1}) – на 12,8%, эруковой (C_{22:1}) – на 2 % меньше, что делает его пригодным для пищевых и технических целей.

Подбирая условия (давление, температура, со-растворитель и т.д.), достигнут нужный результат с требуемым процентным содержанием эруковой кислоты в составе продукта рапса.

Сверхкритическая флюидная CO₂-экстракция семян рапса

1 кг предварительно высушенного сырья (семян рапса) засыпают в сеточную ткань, вносят в резервуар. Насос со-растворителя заполняют водным этиловым спиртом (со-растворители, разрешенные к применению: метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанолы, пентан, гексан, гептан, хлороформ, хлористый метилен, ацетонитрил, ацетон, этилацетат, бензол, толуол, ксилолы, диметиловый эфир, диэтиловый эфир).

Запускают программу, краны переводят в соответствующие положения, устанавливают давление от 100 и выше bar, скорость подачи со-растворителя 15 г/мин и углекислого газа 85 г/мин, температуру в резервуарах не выше 40°C (во избежание разрушения биологически-активных веществ), при этом температура холодильника должна быть отрицательной (-5

°С) для предварительного охлаждения входящего диоксида углерода, а также для отвода тепла с головок насоса.

Когда давление выровняется, начинают процесс CO₂-экстракции нажатием кнопки “Start System”. Процесс продолжается около 2-3 часов.

После окончания цикла нажимают на кнопку “Stop System”, чтобы выключить насосы, АВРР

(стабилизатор давления) и все теплообменники. Освободить и очистить резервуары и сборные сосуды.

Условия эксперимента:

В качестве сырья были взяты заранее заготовленные семена рапса. Общий вес сырья – 1 кг. Во всех опытах устанавливалась температура 40 °С. Время экстракции 2-3 часа.

Таблица 1 - Выход биологически активных комплексов при разных условиях

| № | Температура, °С | Давление, Р (bar) | Скорость подачи растворителя, г/мин | | Время проведения экстракции, ч | Выход, л |
|----|-----------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------|
| | | | CO ₂ | C ₂ H ₅ OH | | |
| 1 | 40 | 100 | 90 | 10 | 2-3 | 0.7 |
| 2 | 40 | 100 | 85 | 15 | 2-3 | 1 |
| 3 | 40 | 150 | 90 | 10 | 2-3 | 0.8 |
| 4 | 40 | 150 | 85 | 15 | 2-3 | 1.1 |
| 5 | 40 | 200 | 90 | 10 | 2-3 | 1.0 |
| 6 | 40 | 200 | 85 | 15 | 2-3 | 1.4 |
| 7 | 40 | 250 | 90 | 10 | 2-3 | 1,1 |
| 8 | 40 | 250 | 85 | 15 | 2-3 | 1,5 |
| 9 | 40 | 300 | 90 | 10 | 2-3 | 1,4 |
| 10 | 40 | 300 | 85 | 15 | 2-3 | 1,8 |

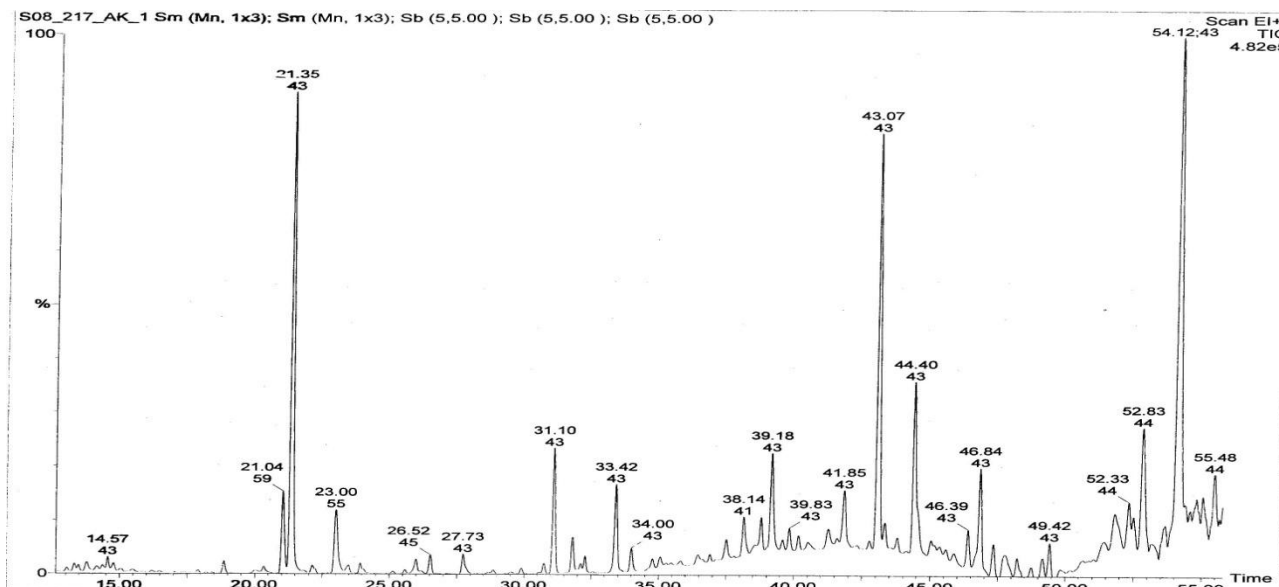


Рисунок 1 - Газо-жидкостная масс-спектропия экстракта при 100 bar

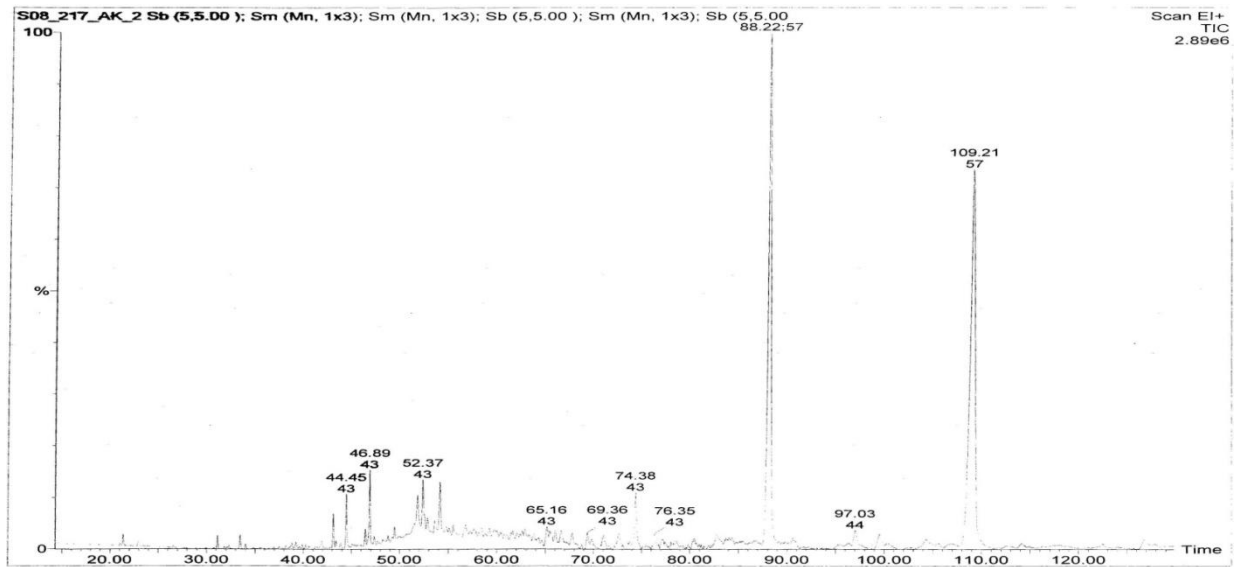


Рисунок 2 - Газо-жидкостная масс-спектрометрия экстракта при 150 бар

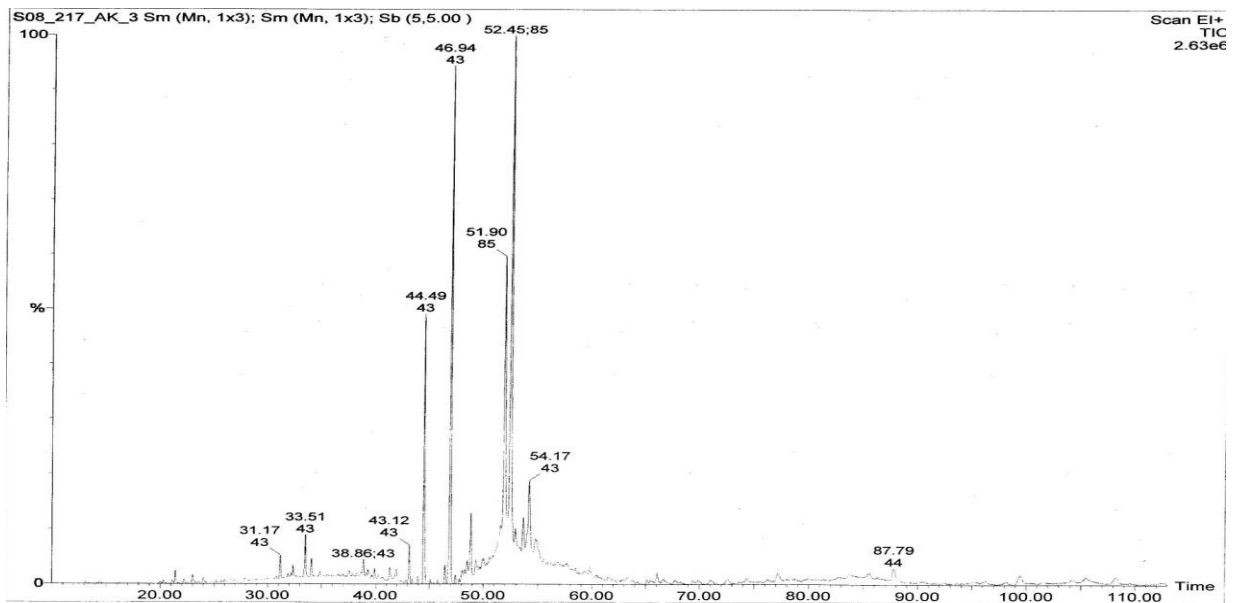


Рисунок 3 - Газо-жидкостная масс-спектрометрия экстракта при 200 бар

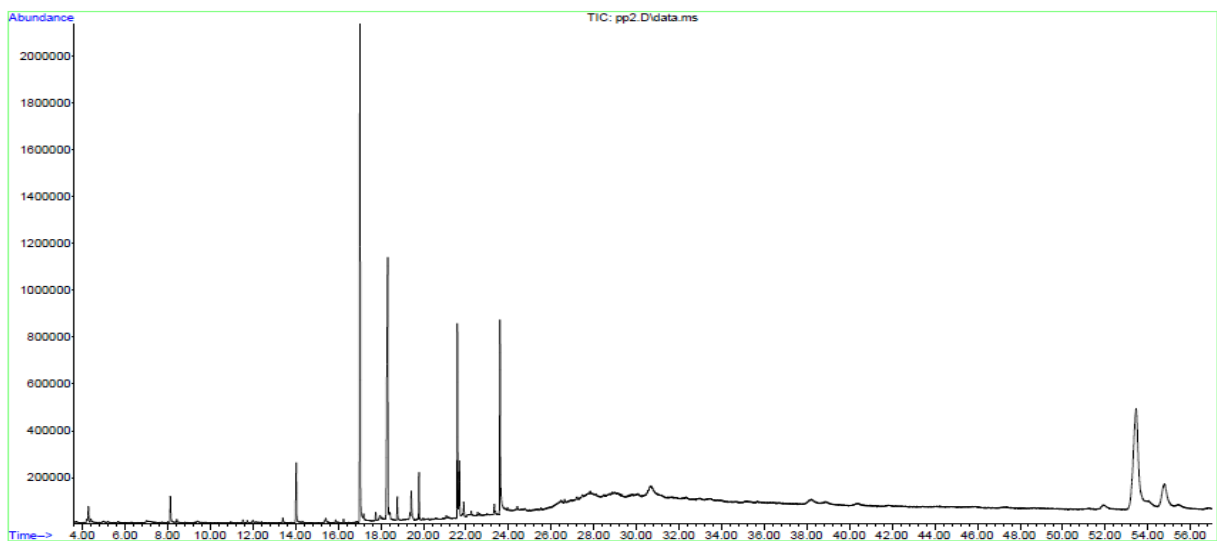


Рисунок 4 - Газо-жидкостная масс-спектрометрия экстракта при 250 бар

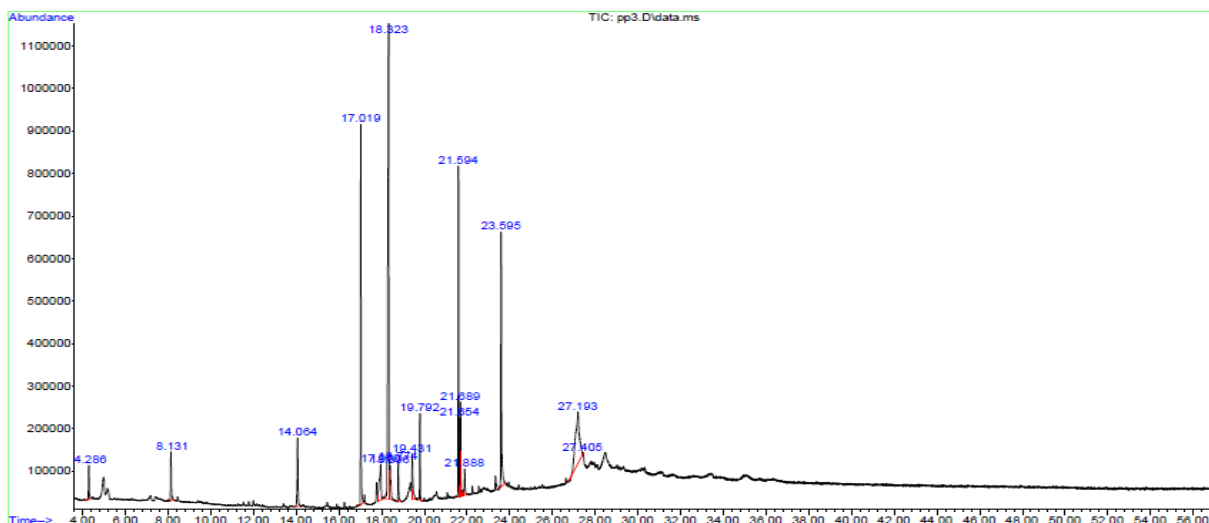


Рисунок 5 - Газо-жидкостная масс-спектропия экстракта при 300 bar

Таблица 2 - Результаты газо-жидкостной масс-спектропии полученных экстрактов

| Проведенный эксперимент | Количество выделенных веществ из полученного экстракта | Результаты газо-жидкостной масс-спектрометрии, соединения с наибольшим содержанием |
|-------------------------|--|---|
| 1,2 | 12 | Бис-3-метил, 1,11 – метилен-бис-бутан, дибутилфталат, 4,4,5-триметил-1,3-диоксан-5-ол |
| 3,4 | 12 | 2-деканаль, 4,8-диметилдекан, 2-метил октадекан, гексадеканаль |
| 5,6 | 13 | Этиловый эфир гексадекановой кислоты, 2-(1,1-диметил)-5-метил 1,3-диоксан-4-он, 2-метил-7-нонадекан |
| 7,8 | 15 | Диизопропиловый эфир, изопропиловый спирт, пропан, 2-метил-2-нитро-бутан, 2-нитро-азетидин, 2-бутанон, 2,5-циклогексадиен-1,4-дион |
| 9,10 | 17 | Диизопропиловый эфир, 2-гексанол, 1,5-гексадиен-3-ол, 2-бутанон, 1-бром-3,3-диметил-1,5-пентадиол, 2-(4-метоксифенил), фталевая кислота, бензолсульфоамид, бензальдегид, эруковая кислота |

Выводы:

1. Впервые проведен фитохимический анализ семян рапса, выращенного в Казахстане.
2. Предварительно определив влажность сырья, установлено содержание биологически активных веществ: общая зольность, содержание экстрактивных веществ, углеводов в пересчете на абсолютно сухое сырье, витамина А, С, Е, аминокислотный и жирнокислотный состав сырья.
3. Оптимизирована технологическая схема переработки семян рапса (давление, температура, скорость подачи растворителя,

повторность экстракции). Достигнут нужный результат с требуемым процентным содержанием эруковой кислоты в составе продукта рапса.

4. Проведено 10 экспериментов при давлении 100-300 bar и температуре 40°C, время экстракции 2-3 часа. Для каждого опыта использовалось 11-12 кг сжиженного CO₂ газа. Со-растворитель в процессе экстракции – 10% этиловый спирт. Скорость подачи CO₂-газа 85-90 г/мин. Состав экстрактов определен с помощью газо-жидкостной масс-спектрометрии.

Литература:

1. <http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%E0%EF%F1>
2. http://www.1tv.ru/sprojects_edition_p/si=16&fi=12440
3. <http://www.rapool.kz/index.php/tehnologiya-vozdelyvaniya/24-borba-s-sornyakami>
4. <http://www.forum-aromashka.ru/topic/1262-so2-akstrakcija/>
5. <http://www.freepatent.ru/images/patents/48/2412236/patent-2412236.pdf>, 5 с.
6. http://ru.wikipedia.org/wiki/%DD%F0%F3%EA%E%E2%E0%FF_%EA%E8%F1%EB%EE%F2%E0
7. Государственная Фармакопея Республики Казахстан, Т.1. – Алматы: Жибек Жолы, 2008.
8. Муzychкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Технология производства и анализа фитопрепаратов. – Алматы: Казак университети, 2011.
9. Муzychкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Основы химии природных соединений. – Алматы: Казак университети, 2010.
10. Бердимуратова Г.Д., Муzychкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Тулегенова А.У. Биологически-активные вещества растений. Выделение, разделение, анализ. – Алматы: Атамұра, 2006.
11. Кейтс М. Техника липидологии. – М., 1975. - 536 с.
12. Горяева М.И., Евдикова Н.А. Справочник по газо-жидкостной хроматографии. Алма-Ата, 1977. - 550 с.

Поступила 10 августа 2013 г.

UDK 541.64:615.014

DEVELOPMENT OF POLYMERIC FORMS OF CIPROFLOXACINE BASED ON NATURAL POLYSACCHARIDES

Batyrbekov E. O., Ismailova A.B.

*JSC "Institute of Chemical Sciences", Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan
e-mail: erkeshbatyrbekov@mail.ru*

The new polymeric forms of ciprofloxacin based on natural polysaccharides have been developed. By means equilibrium dialysis method the interaction of ciprofloxacin with sodium salts of pectic and alginic acids was studied. The dynamic of drug release into physiological solution was investigated. It was concluded the possibility the application of natural polysaccharides for prolongation action of ciprofloxacin.

Formation complexes of antibacterial drugs with water-soluble polymers is one of ways for development the their injecting prolonged forms. Use of such polymeric drugs at injected introduction allows to reduce collateral toxic action of drugs and also to receive long therapeutic effect at unitary injection [1, 2]. Among the big circle of the water-soluble polymers intended for these purposes, the greatest interest represents natural polysaccharides. These polymers are physiologically inert, hydrophilic, good soluble in water, accessible and cheap [3].

In the present study the polymeric forms of antibacterial drug ciprofloxacin based on natural polysaccharides such as sodium salts of pectic (PAC) and alginic (AAC) acids are described. Such medicinal forms allow provide constant concentration of drug at the therapeutic level during a long time.

Materials and methods

Sodium alginate, pectic acid were purchased from Sigma Chemicals, St.louis, MO. Ciprofloxacin was used pharmaceutical grade.

For detailed understanding of character and nature of binding the interaction between drug and macromolecules was studied by means equilibrium dialysis method. Such interaction can be one of the major factors determining rate of drug release and prolongation of action. In researched systems the complex formation can occur due to electrostatic interaction of ciprofloxacin with carboxyl-anion of polysaccharides and also due to hydrophobic interactions between molecule of drug and the polymeric chain [4-6]. Experimental data were shown that the degree of binding linearly grows

with increase of concentration of polymers in solution. It is caused that with increase content of macromolecule the number of the functional groups capable to formation of ionic bonds with drug is increased. From the received dependences the values of binding constant were calculated. These values were equal for pectic and alginic acids - 3,74 and 3,86, accordingly.

The release behaviour of ciprofloxacin from polymeric solutions was examined by dialysis method in a modelling biological medium at 37 °C. The amount of drug released was determined spectrophotometrically by measuring the absorbance maximum. UV spectra were recorded on a Jasco UV-VIS (Japan) spectrophotometer.

Results and discussion

In table 1 values of coefficient of ciprofloxacin distribution at dialysis equilibrium are presented. This parameter characterizes the ratio of free drug amount to drug amount bound with polymer. The observed data show that the increase of polymer concentration result of reduction value of coefficient of distribution, testifying about more full ciprofloxacin interaction with polymers.

The formation of salt bonds between positively charged ions of drug and polymeric chain of polysaccharides is found out at viscosimetric titration of water solutions of polymeric salts in solution of drug. The addition of growing quantities of drug to solutions of polymers is accompanied on initial site of curve by downturn of the reduced viscosity, testified about electrostatic interaction between cation of drug and carboxyl-anion of polymers.

Table 1 - Values of coefficient of distribution ciprofloxacin at dialysis equilibrium

| Ciprofloxacin: Polymer | Polymer | |
|---------------------------|---------|------|
| | PAc | AAc |
| 1:1 | 0,63 | 0,59 |
| 1:2 | 0,52 | 0,56 |
| 1:3 | 0,44 | 0,44 |
| 1:4 | 0,36 | 0,38 |

Full charge at association decreases, that is results in reduction of molecular forces of electrostatic pushing away and reduction of the sizes of macromolecules, and, hence, and to reduction of viscosity of system. Formation of polymeric salts proves to date of IR-spectroscopy. So, in spectrum of the product of interaction of drug with investigated polysaccharides there are intensive strips at 1420 and 1610 cm^{-1} , characteristic for salts of carboxylic acids.

Table 2 - Thermodynamic parameters of interaction of ciprofloxacin with polysaccharides

| T, °C | $K_b \times 10^{-2}$, L/mole | Free Energy, kG/mole | Enthalpy, kG/mole | Entropy, E.u. |
|-----------------|-------------------------------|----------------------|-------------------|---------------|
| Na-pectic acid | | | | |
| 25 | 26,1 | - 19,16 | -6,36 | 41,8 |
| 37 | 28,6 | - 20,33 | -5,63 | 44,9 |
| 50 | 26,9 | - 21,12 | -4,22 | 51,2 |
| Na-alginic acid | | | | |
| 25 | 34,4 | -19,32 | -7,12 | 43,6 |
| 37 | 33,4 | -20,16 | -6,16 | 44,6 |
| 50 | 30,1 | -21,56 | -5,96 | 47,6 |

Thermodynamic parameters of interaction, received from Klotz dependence at various temperatures, are presented in table 2. It was shown, that the binding of drugs proceeds with allocation of heat. Additional confirmation of

presence of such interaction is reduction of value of enthalpy at increase of ionic force of system (in Ringer-Lock). However, this fact practically has not effected for value of free energy, the basic contribution in which is put entropy. Besides, the decrease of enthalpy can characterize also hydrophobic interactions, which become more stable with increase of temperature. For Na-pectic acid and Na-alginic acid the increase of ionic force not influences so significantly on thermodynamic parameters of complexation. The obtained facts are testified that electrostatic forces alongside with hydrophobic interactions are played the significant role in formation of these complexes.

For the estimation of prolonging properties of polymeric salts the dynamic of drug release into physiological solution is investigated by method of equilibrium dialysis. For comparison, the amount of drug passed through membrane from solution in absence of polymer was determined. Results of investigation were presented in table 3.

Table 3 - Dynamic of ciprofloxacin release from polymeric complexes in physiological solution

| Polymer | Ratio Ciprofloxacin:Polymer | Quantity of released drug, % | | | | |
|---------|-----------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 h | 2 h | 4 h | 6 h | 8 h |
| - | | 24 | 47 | 74 | 86 | 98 |
| AAc | 1:1 | 17 | 27 | 48 | 58 | 69 |
| | 1:2 | 15 | 29 | 44 | 51 | 60 |
| | 1:3 | 13 | 22 | 40 | 46 | 52 |
| | 1:4 | 11 | 19 | 36 | 42 | 45 |
| PAc | 1:1 | 16 | 29 | 49 | 56 | 66 |
| | 1:2 | 14 | 24 | 42 | 52 | 56 |
| | 1:3 | 11 | 22 | 37 | 48 | 52 |
| | 1:4 | 9 | 20 | 38 | 44 | 48 |

Apparently from the received data, release of drug from polymeric solutions occurs more slowly than from water solutions. So, for 8 hours at molar ratio polymer:drug equal 1:1, drug diffused at 60-70 % while from water solution the drug diffused through membrane to 96 %. The increase of the concentration of drug is resulted in delay of release rate. Most brightly this effect is shown in case of CMC. So, at molar ratio CMC:drug equal 4:1 for 8 hours the drug is released at 31 % , whereas from

solutions of the PAc and AAc at the same ratio drug diffused at 45-55 %. The difference of drug release rate from salts with different polysaccharides is stipulated for difference of spatial orientation of their macromolecules.

As is known, the polymeric chair of cellulose is characterized by the rigid strictly ordered distribution of units, and also presence of significant number of hydrogen bonds between rings of macromolecules. At interaction of such polymer with molecules of drugs the ordered structure of macromolecules is kept. It creates some kind of "depot", as complicates diffusion of drug from polymeric solution. To the contrary, pectic substances and alginic acids have non-uniform structure due to small amount of branches and are characterized by smaller degree of orderliness and orientation of macromolecules. These polymers lesser degree binds with drug and are not capable "to grasp" it in the structure. Therefore release of drug from these polysaccharides occurs the greater rate.

Conclusion

In this study the new polymeric forms of ciprofloxacin based on natural polysaccharides have been developed. By means equilibrium dialysis method the interaction of ciprofloxacin

with sodium salts of pectic and alginic acids was studied. Binding of drug with natural polymers results to gradual release of drug and allows to prolong its action. On the basis of these water-soluble polymers it is possible to receive injectable drug delivery systems with long ciprofloxacin action.

References:

1. Zhubanov B.A., Batyrbekov E.O., Iskakov R. Polymeric material with therapeutic action. Almaty: Komplex, 2000. - 220 p.
2. Korshak V.V., Stilman M.I. Polymers in the processes of immobilization and modification of natural compounds. M.: Nauka, 1984. - 261 p.
3. Dumitriu S. Polysaccharides as Biomaterials // Polymeric Biomaterials. Second Edition. Ed. Dumitriu S. Marcel Dekker Inc.: N.Y., 2002. - P.1-51.
4. Batyrbekov E.O., Iskakov R., Zhubanov B.A. Synthetic and natural polymers as drug carriers for tuberculosis treatment // Macromol. Symp. -1998. - V.127. - P.251-255.
5. Klotz I.M., Walker F.M., Pivan R.B. The binding of Organic Ions by Proteins // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V.68. - № 8. - P.1486-1490.
6. Batyrbekov E.O., Rukhina L.B., Zhubanov B.A. Prolongation of clopheline action by means of alginic acid // Izvestiya MN-AN RK. Ser. chim. - 1997. - № 2. - P. 11-14.

Поступила 10 сентября 2013 г.

УДК 542.941.7:547.36

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Жармагамбетова А.К., Заманбекова А.Т., Ауезханова А.С.

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского»

e-mail: zhalima@mail.ru

Разработаны и исследованы в селективном гидрировании ацетиленовых спиртов в мягких условиях нанесенные на оксид цинка и модифицированные полиэтиленгликолем (ПЭГ) палладиевые, медные и медно-палладиевые катализаторы. 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализатор является оптимальной системой для данного процесса. Методом электронной микроскопии показано формирования наночастиц палладия с размерами 3-5 нм на поверхности оксида цинка, покрытого ПЭГ. Установлено, что медно-палладиевый катализатор с суммарным содержанием обоих металлов 1% и соотношением компонентов Cu:Pd=3:1 является перспективным для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов сложного строения в олефиновые производные. Данный катализатор проявляет высокую активность, стабильность и селективность в гидрогенизации 9- и 11-гексадециолов.

В основе получения многих компонентов феромонов вредных насекомых, а также промежуточных продуктов производства биологически активных и душистых веществ, лежит селективное гидрирование ацетиленовых спиртов в олефиновые производные [1,2]. К недостаткам современных промышленных катализаторов данного процесса можно отнести достаточно высокое содержание благородных металлов, что значительно повышает стоимость процесса, а также относительно невысокую селективность по целевым продуктам, что часто приводит к накоплению токсичных веществ, увеличению энергозатрат на их ликвидацию или утилизацию. В связи с этим использование новых подходов в создании катализаторов гидрогенизации, снижение содержания в них дорогостоящих металлов, осуществление процессов в мягких условиях остается актуальной задачей, отвечающей современным принципам «зеленой химии».

Известно, что медные катализаторы проявляют высокую селективность в гидрировании ацетиленовых соединений [3]. Ранее в работах Пак А.М. [3-7] были разработаны 10 %-ные медные катализаторы для гидрирования 9- и 11-гексадецин-1-олов, в соответствующие цис-гексадецен-1-олы, являющиеся компонентами феромонов вредных насекомых. На нанесенных медных катализаторах, прокаленных и восстановленных при температуре 500 °С, оба соединения

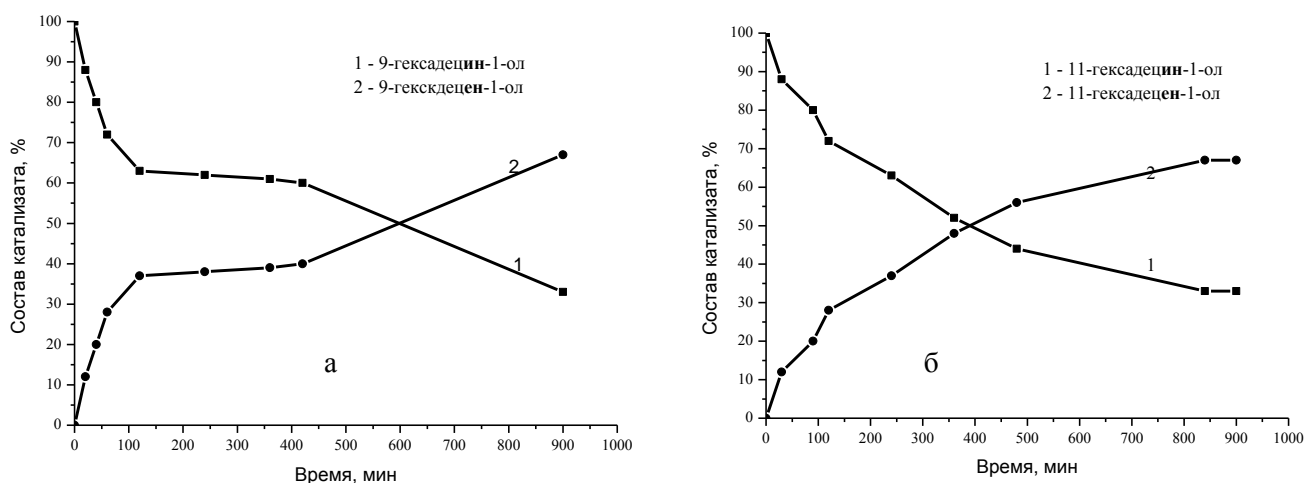
гидрируются со 100 %-ной селективностью до цис-олефиновых производных. Созданные катализаторы характеризуются высоким содержанием активной фазы (10 % Cu). Процесс проводится при высоких давлениях (80-100 атм) и температурах (100-120 °С) [4-7].

Для снижения доли металла в составе катализаторов, упрощения процесса их приготовления был синтезирован 1 %-ный медный катализатор, нанесенный на оксид цинка и модифицированный полиэтиленгликолем (ПЭГ). Катализатор готовился по разработанной нами методике [8], исключаяющей высокотемпературные стадии прокаливания и восстановления. Полученная медная система оказалась малоэффективной при гидрировании 9- и 11-гексадецин-1-олов при 40 °С и атмосферном давлении водорода, процесс на ней осуществляется с относительно высокими скоростями только в первые 100 минут, а затем реакция замедляется. Процесс останавливается при конверсии 65-70 %. Следует отметить 100 %-ную селективность превращения обоих ацетиленовых спиртов в олефиновые (рисунок 1 а,б, таблица 1).

Введение палладия в медный катализатор приводит к резкому повышению его активности (рисунок 2, таблица 1). На 1%(Pd+Cu)-ПЭГ/ZnO, при соотношении Pd:Cu= 3:1, скорости реакции достигают значений $4,8 \cdot 10^{-4}$ и $5,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.с для 9-гексадецин-1-ола и 11-гексадецин-1-ола, соответственно.

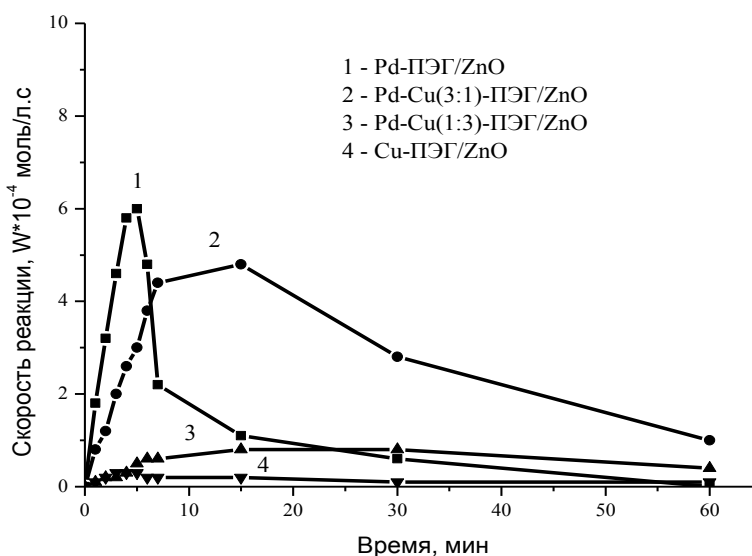
На биметаллических системах осуществляется полная конверсия обоих ацетиленовых спиртов в алкенолы (рисунок 3, таблица 1). Синтезированные катализаторы проявляют высокую стабильность, выраженную количеством молей субстрата прогидрированных на 1 атоме металла (TON - turnover number). Для биметаллических систем эти значения колеблются от 4700 до 5300 для 11-гексадецин-1-ола и 1200-1420 для 9-гексадецин-1-ола (таблица 1).

Таким образом, медно-палладиевый катализатор с суммарным содержанием обоих металлов 1% и соотношением компонентов Cu:Pd=3:1 является перспективным для селективного гидрирования тройной углерод-углеродной связи в двойную. Данный катализатор проявляет высокую активность, стабильность и селективность по олефиновым производным, не на много уступая по этим параметрам аналогичному палладиевому катализатору (таблица 1).



Условия опыта: $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ атм}$; $m_{\text{кат}} = 0,05\text{ г}$; $m_{\text{субстрат}} = 0,213\text{ г}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 25\text{ мл}$

Рисунок 1 - Изменение состава катализата во времени при гидрировании 9- (а) и 11-гексадецин-1-ола (б) на 1 %Cu -ПЭГ/ZnO



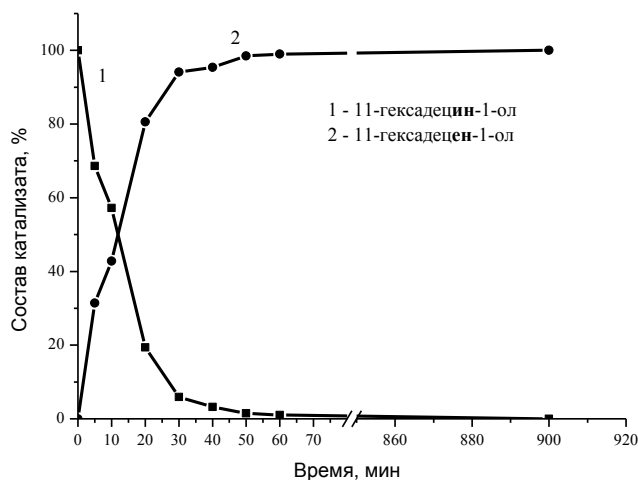
Условия опыта: $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ атм}$; $m_{\text{кат}} = 0,05\text{ г}$; $m_{\text{субстрат}} = 0,213\text{ г}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 20\text{ мл}$

Рисунок 2 - Гидрирование 9-гексадецин-1-ола на 1 % (Pd-Cu)-ПЭГ/ZnO катализаторах

Таблица 1 – Результаты гидрирования 9- и 11-гексадецин-1-ола на 1%(Pd+Cu) - ПЭГ/ZnO катализаторах

Условия опыта: T = 40 °C; P= 1 атм; m_{кат}=0,05г; m_{субстрат} = 0,213 г; C₂H₅ОН = 20 мл

| 1 % Σ (Me) | 11-гексадецин-1-ол | | | 9-гексадецин-1-ол | | |
|-------------|--------------------------------|------------------|------|--------------------------------|------------------|------|
| | W•10 ⁻⁴ моль/л.с | S _{C=C} | TON | W•10 ⁻⁴ моль/л.с | S _{C=C} | TON* |
| Cu | 0,2 | 100 | - | 0,3 | 100 | - |
| Pd+Cu (1:3) | 1,8 | 100 | 4700 | 0,8 | 100 | 1200 |
| Pd+Cu (3:1) | 5,1 | 100 | 5300 | 4,8 | 100 | 1420 |
| Pd | 8,1 | 100 | 7600 | 6,0 | 100 | 4000 |

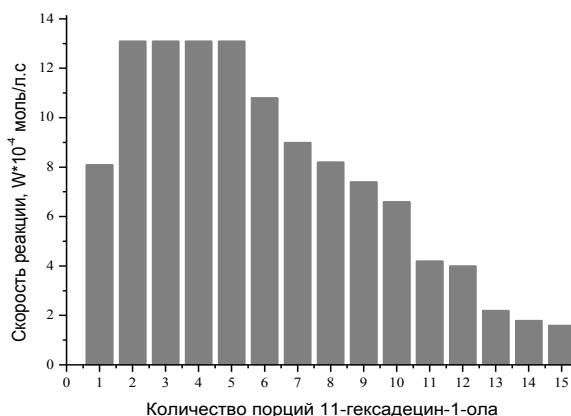


Условия опыта: T = 40°C; P=1 атм; m_{кат}=0,05г; m_{субстрат} = 0,213 г; C₂H₅ОН =20 мл

Рисунок 3 - Изменение состава катализата во времени при гидрировании 11-гексадецин-1-ола на 1 % (Pd-Cu)(3:1)-ПЭГ/ZnO

На 1%Pd-ПЭГ/ZnO 11-гексадецин-1-ол со скоростью $8,1 \cdot 10^{-4}$ моль/с/л в течение 5 минут полностью гидрируется в 11-гексадецен-1-ол, после чего процесс практически прекращается. Аналогичная зависимость получена и при гидрировании 9-гексадецин-1-ола. Катализатор проявляет высокую стабильность и теряет свою активность только после гидрирования 20-26 последовательных порций неопределённого спирта. Фактически, на навеске 0,05 г катализатора, содержащего 1% (0,00005 г) палладия при атмосферном давлении и температуре 40 °C гидрируется до 4-6 г субстрата.

Введение полимера в состав катализатора оказывает существенное влияние на размеры частиц активной фазы и их распределение по поверхности носителя. Так, по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ZnO представлен в виде четко ограниченных кристаллитов (рисунок 5, а).



Условия опыта: T=40 °C; P=1 атм; m_{кат} = 0,05 г, m_{субстрат} = 0,213 г (одна порция); C₂H₅ОН, = 25 мл

Рисунок 4 – Диаграмма изменения скорости гидрирования порций 11-гексадецин-1-ола на 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализаторе

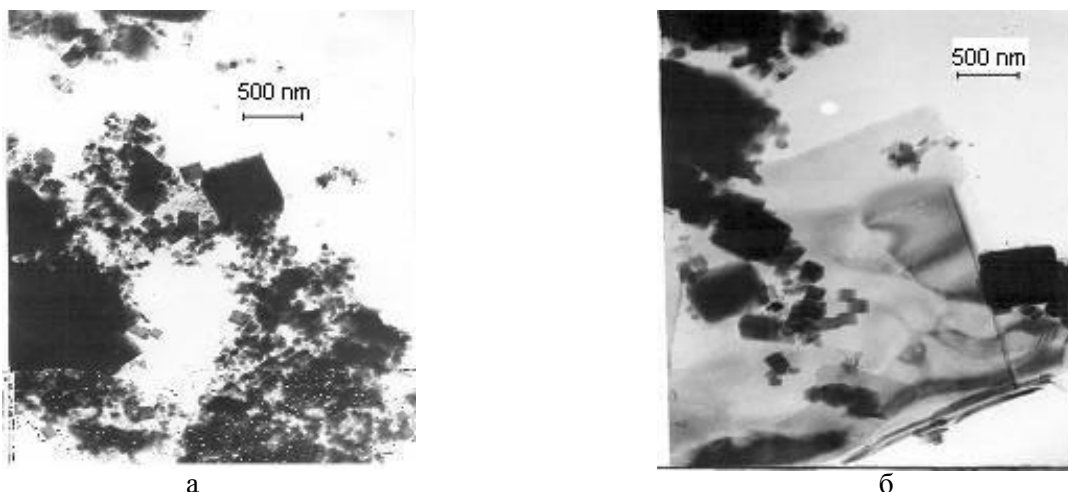


Рисунок 5 – Микрофотографии (ПЭМ) ZnO (а) и ZnO, модифицированного полиэтиленгликолем (б)

При обработке полиэтиленгликолем на его поверхности образуется слой полимера, что фиксируется на микрофотографии (рисунок 5, б) в виде размытых краев кристаллитов.

Палладиевый катализатор, модифицированный ПЭГ, характеризуется образованием мелких частиц металла с размерами от 3 до 5 нм (рисунок 6), которые достаточно равномерно покрывают поверхность носителя, иногда объединяясь в более крупные скопления.

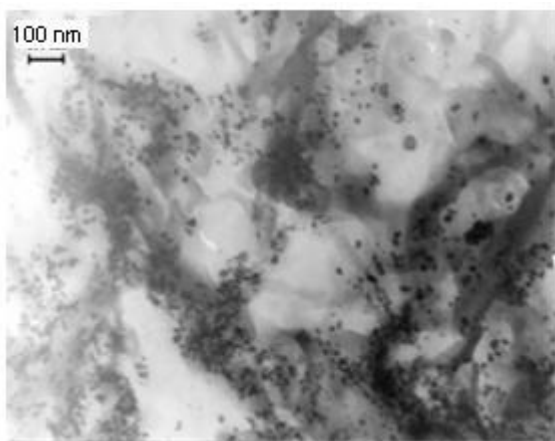


Рисунок 6 – Микрофотография (ПЭМ) 1%Pd-ПЭГ/ZnO

Наличие полимера в составе катализатора способствует формированию наноразмерных частиц, а также предотвращению укрупнения частиц палладия в процессе катализа. Этим объясняется высокая эффективность и стабильность синтезированных каталитических систем.

Таким образом, среди изученных катализаторов, осуществляющих процесс гидрирования ацетиленовых спиртов сложного

строения в мягких условиях ($T=40^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ атм), оптимальными оказались нанесенные на оксид цинка полимер-стабилизированные палладиевый и палладий-медный системы составов 1%Pd-ПЭГ/ZnO и 1%(Pd-Cu)(3:1)-ПЭГ/ZnO.

Литература:

1. Leal, W.S., Parra-Pedrazzoli, A.L., Pesak, D.J., Kaissling, K., Morgan, T.I., Dundulis, E.A., Burks, C.S., Higbee, B.S., Zalom, F.G. Unusual pheromone chemistry in the navel orangeworm: novel sex attractants and a behavioral antagonist // Peer Reviewed Journal, Naturwissenschaften. - 2005. - Vol. 92. - Issue 3. - P.139-146.
2. Mori K. Chemical Synthesis of Hormones, Pheromones and other Bioregulators // Journal of Natural Products. - 2011. - Vol. 24. - P. 1671.
3. Пак А.М., Сокольский Д.В. Селективное гидрирование непредельных оксосоединений. - Алма-Ата, 1983. -232 с.
4. Жаксимаев М.Ж., Жармагамбетова А.М., Пак А.М. Селективное и стереоселективное гидрирование ацетиленовых производных на медных и палладиевых нанесенных катализаторах. - Алматы, 2008. - 256 с.
5. Заманбекова А.Т., Жаксимаев М.Ж., Жармагамбетова А.К., Пак А.М. Катализаторы для синтеза соединения для охраны окружающей среды // Современные тенденции развития науки в Центральной Азии; Известия научно-технического общества «Кахак» Материалы III международной конференции, Алматы. - 2007 (17). - С.191.
6. Картоножкина О.И., Пак А.М., Жармагамбетова А.М., Жаксимаев М.Ж., Заманбекова А.Т. Медные полимерсодежащие катализаторы стереоселективного гидрирования ацетиленовых соединений // Известия НАН РК, Серия химическая. - 2005. - № 5. - С.12-17.
7. Жармагамбетова А.М., Картоножкина О.И., Жаксимаев М.Ж., Пак А.М., Заманбекова А.Т. Стереоселективное гидрирование 9-трикозина на

меднокомплексных катализаторах, закрепленных лигандами на носителе //Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2006. - №1(14). – С. 18-22.

8. Пат. РК №11176. Способ приготовления катализатора с активной фазой в виде наночастиц

для гидрирования непредельных соединений. /Жармагамбетова А.К., Мухамеджанова С.Г., Селенова Б.С., Курманбаева И.А., Комашко Л.В., опубл. 15.11.2005, бюл. №11.

Поступила 9 августа 2013 г.

UDK 577.112 + 547.46 + 547.44 + 665.753

RESEARCH IN THE EXTRACT OF *HALOSTACHYS CASPIA* OF GOOSEFOOT FAMILY (*CHENOPODIACEAE*) PREPARED WITH THE METHOD OF SUPERCRITICAL FLUID CO₂ EXTRACTION

Ikhsanov Y. S., P. Vizuite Castro, Litvinenko Y. A., Burasheva G. S.
Kazakh National University al-Farabi, Almaty, Kazakhstan
e-mail: erbol.ih@gmail.com

This article presents the results of a study of the extract obtained by the method supercritical fluid CO₂ extraction from the above-ground parts of the *Halostachys caspia* of goosefoot family (*Chenopodiaceae*). Research by gas chromatography-mass spectrometry revealed a significant number of biologically active substances in this extraction.

Introduction

Nowadays, with all the certainty, we can say that one of the most promising areas of drug production is to find the physiologically active compounds by studying phytochemical composition of plants. The introduction in the pharmacy industry of progressive chemical processes that enable a comprehensive and rational use of energy and material resources is extremely important, both from a scientific and from an economic perspective.

Among the high-tech and advanced techniques that can greatly improve the completeness of the extraction of biologically active substances, and therefore improve the efficiency and quality of phytodrugs, there is the process with liquefied gases and supercritical fluids for the extraction of plants. For some types of phenol-containing raw materials, this technology is considered as an additional and, even, an alternative method of industrial processing plant facilities. [1]

Supercritical fluid extraction, unlike the conventional methods of extraction provides a virtually complete extraction of the active substances of plants, and it is possible to obtain vegetable products and intermediates of an unique composition having no analogues [2].

The pressure used in SFE does not enable oxidation of final products and their destruction because the process occurs at temperatures up to 50°C.

Carbon dioxide has solvating liquid ability that expect great reactivity of substances dissolved therein, which leads to an efficient extraction of the samples.

CO₂ physiologically is not harmful. It is the carbon dioxide containing in beverages, and in some cases is the final product of metabolism in the

human body.

It is also important that all processes are carried out at moderate temperature mode, up to 80-90° C, which prevents the decay of substances [3].

It is supercritical (or even near-critical) parameters abruptly change the selectivity of carbon dioxide as solvent, which allows control supercritical extraction process with small changes in temperature and pressure, providing the most complete extraction of biologically active substances for the extraction of natural materials from plants.

From the literature, it is known that by subcritical CO₂ extraction can be obtained diglycerides, phospholipids and tocopherols. By the supercritical CO₂ - extraction recover organic acid, alkaloids, esters, alcohols, aldehydes, ketones, and for allocating tannins, phenolic compounds and glycosides you have to use supercritical extraction with CO₂ cosolvent.

So lately there are accurate data about the possibility of dissolution in supercritical CO₂ extraction of amino acids (with a pressure of 950-1200 atm). Typically CO₂ - extraction is performed at a pressure of 250-300 atm depending on the treated material [4].

Supercritical carbon dioxide exhibits universal solvent properties, which causes the possibility to extract from the plant raw material almost the full spectrum of biologically active compounds. Furthermore, carbon dioxide is relatively harmless to the environment, and it is removed from the extract by simple evaporation in the last stages of the cycle. This means that the final extract does not contain any traces of solvent, and all this provides a very high ecological process [5-11].

As the supercritical extraction method has not been applied to study *Halostachys caspia* of

goosefoot family (*Chenopodiaceae*), it can be very considerable both from the scientific and from the practical interest to extract using supercritical technology, as we know that the alcoholics extracts of this plant showed high myelostimulating, antioxidant, antibacterial and immunostimulating, activities.

Purpose of the research - to study the extract of *Halostachys caspica*, obtained by the SFE CO₂ - extraction.

Results and Discussion

The material of the study is the above-ground part of the *Halostachys caspica* of goosefoot family (*Chenopodiaceae*), collected in the flowering phase in Ili district of Almaty region in 2012.

At the initial stage raw material was dried, crushed and standardized in accordance with the procedures described in the GF USSR and the GF RK [12-14].

The results of the determination of the adequate quality indicators and quantitative content of the major groups of biologically active substances of plant raw materials are presented in tables 1 and 2.

Table 1 - Adequate quality indicators of the above-ground part *Halostachys caspica* of goosefoot family (*Chenopodiaceae*)

| Indicator | Contents % |
|--|------------|
| Humidity | 4,97 |
| General ashes | 28,29 |
| Insoluble ash in 10% hydrochloric acid | 26,42 |
| Sulfate ash | 28,69 |
| Extractive (water) | 48,00 |
| Extractive (50% propanol) | 33,00 |
| Extractive (50% ethanol) | 40,50 |

As can be seen from the data presented in Table 1, the above-ground part of the test plant differs in high content of extractives. Based on the data, as optimum solvent was selected 50% water-ethanol.

From Table 2 it follows that the quantitative content in the above-ground part of the *Halostachys caspica* is dominated by amino acids, tannins and flavonoids.

To obtain hydrophobic substances from *Halostachys caspica* 1 kg of raw material was crushed to 5-7 mm and subjected to SCF CO₂

extraction using the following procedure.

Table 2 - Contents of the main groups of biologically active substances in the above-ground part of the *Halostachys caspica* of goosefoot family (*Chenopodiaceae*)

| Group BAS | Contents % |
|--------------------|------------|
| Flavanoids | 4,24 |
| Free organic acids | 3,13 |
| Amino acids | 9,07 |
| Alcaloids | 0,73 |
| Saponins | 1,59 |
| Tanning substances | 6,98 |
| Carbohydrates | 0,79 |

1 kg of dried plant raw materials and standardized is putted into a mesh fabric with the form of the tank, which is placed in the tank. Pump with a co-solvent is filled with 10 % ethanol.

The program is started, cranes are transferred to the appropriate position, the pressure is set to 150 bar, the feed rate of the co-solvent 20 g/min and of carbon dioxide 100 g/min, the temperature in the tanks is -40 °C, and the temperature of the refrigerator must go down to -5 °C.

When the pressure is equalized, we begin the process of CO₂ extraction by pressing the Start System. The process lasts about 2-3 hours, in the first collector it is obtained 500 ml dark brown color extract, and in the second collector 200 ml light yellow color extract.

After the cycle is completed, the machine is to free and clean and all the collectors.

As a result of the study were obtained 2 extracts: light yellow and dark brown, which were subjected to further study.

Subsequently, light yellow oily extract was deposited on gas chromatography-mass spectrometry. And the dark brown, where there is the sum of BAS in 50 % alcohol, was extracted with various organic solvents, and the result were the following fractions: hexane, chloroform, ethyl acetate and butanol.

For convenient storage and for further study, as well as the regeneration of the used solvents, all extracts were concentrated on a rotary evaporator RE-52 AA.

The extraction of light yellow extract was carried out in the laboratory setup CO₂- extraction of Thar SFE-1000, as described in [15-21].

Subsequently, the light yellow extract was subjected to gas chromatography-mass spectrometry.

Data of the results are shown in Table 3 and Figure 1.

Table 3 - Data of gas chromatography-mass spectrometry of the oily extract *Halostachys caspica*

| № | Time | Con - tent | Name | REF | CAS number | accu- racy |
|----|--------|------------|---|--------|--------------|------------|
| 1 | 9.561 | 0.49 | 1,4-cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl) | 15686 | 000099-85-4 | 96 |
| 2 | 10.988 | 0.58 | 3-cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl) | 26391 | 000562-74-3 | 93 |
| 3 | 11.277 | 0.57 | Pulegone | 24643 | 000089-82-7 | 49 |
| 4 | 11.856 | 32.49 | Propanal | 22328 | 1000131-87-6 | 98 |
| 5 | 12.206 | 20.99 | alpha-2-propenyl-2-methyl-1-phenyl-but-3-en-1-ol | 31526 | 025201-44-9 | 64 |
| 6 | 13.064 | 0.69 | Hexadecan | 79879 | 000544-76-3 | 97 |
| 7 | 13.556 | 0.72 | Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl | 112060 | 001921-70-6 | 98 |
| 8 | 13.662 | 1.46 | Heptadecane | 90418 | 000629-78-7 | 98 |
| 9 | 14.165 | 0.65 | Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- | 122944 | 000638-36-8 | 96 |
| 10 | 14.226 | 1.54 | Octadecan | 101148 | 000593-45-3 | 97 |
| 11 | 14.332 | 1.18 | 2 (4H)-benzofuranone, 5,6,7,7-tetrahydro-4, 4,7-trimethyl-(R) | 44428 | 017092-92-1 | 96 |
| 12 | 14.541 | 0.40 | Hexadecane- | 79882 | 000544-76-3 | 70 |
| 13 | 14.601 | 0.82 | Heptadecane Heptadecan n-heptadecane | 71564 | 000629-78-7 | 90 |
| 14 | 14.769 | 2.13 | Nonadecan | 112044 | 000629-92-5 | 97 |
| 15 | 14.870 | 0.77 | 2-Pentadekanon-6,10,14-trimethyl | 112033 | 000502-69-2 | 90 |
| 16 | 15.018 | 1.14 | 2,6-difluoro-3-methylbenzoic acid tetradecyl ester | 181667 | 1000338-85-1 | 43 |
| 17 | 15.068 | 0.43 | Hexadecane, 2-methyl- | 90425 | 001560-92-5 | 76 |
| 18 | 15.292 | 1.35 | Eicosane | 122932 | 000112-95-8 | 94 |
| 19 | 15.688 | 4.64 | Hexadecanoic acid, ethyl ester | 124589 | 000628-97-7 | 98 |
| 20 | 15.769 | 1.47 | 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 119603 | 000084-69-5 | 83 |

| | | | | | | |
|----|--------|-------|---|--------|-------------|----|
| 21 | 15.865 | 1.33 | Heneicosane | 133836 | 000629-94-7 | 99 |
| 22 | 16.540 | 0.88 | 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(4-methylpentyl) ester | 161712 | 000146-50-9 | 64 |
| 23 | 17.068 | 11.28 | Ethyloleate | 144363 | 000111-62-6 | 99 |
| 24 | 17.170 | 4.92 | Linoleic acid ethyl ester | 142869 | 000544-35-4 | 99 |
| 25 | 17.378 | 3.98 | 9,12,15-octadecatrienoic acid ethyl ester, (Z, Z, Z) - | 141488 | 001191-41-9 | 99 |
| 26 | 23.875 | 3.08 | Nonadecan | 112044 | 000629-92-5 | 94 |

File :C:\msdchem\1\data\essojul040413\s1_2.D
 Operator : BN
 Acquired : 4 Apr 2013 14:03 using AcqMethod ESSO1.M
 Instrument : 7890A
 Sample Name: s1_2 1:20
 Misc Info :
 Vial Number: 1

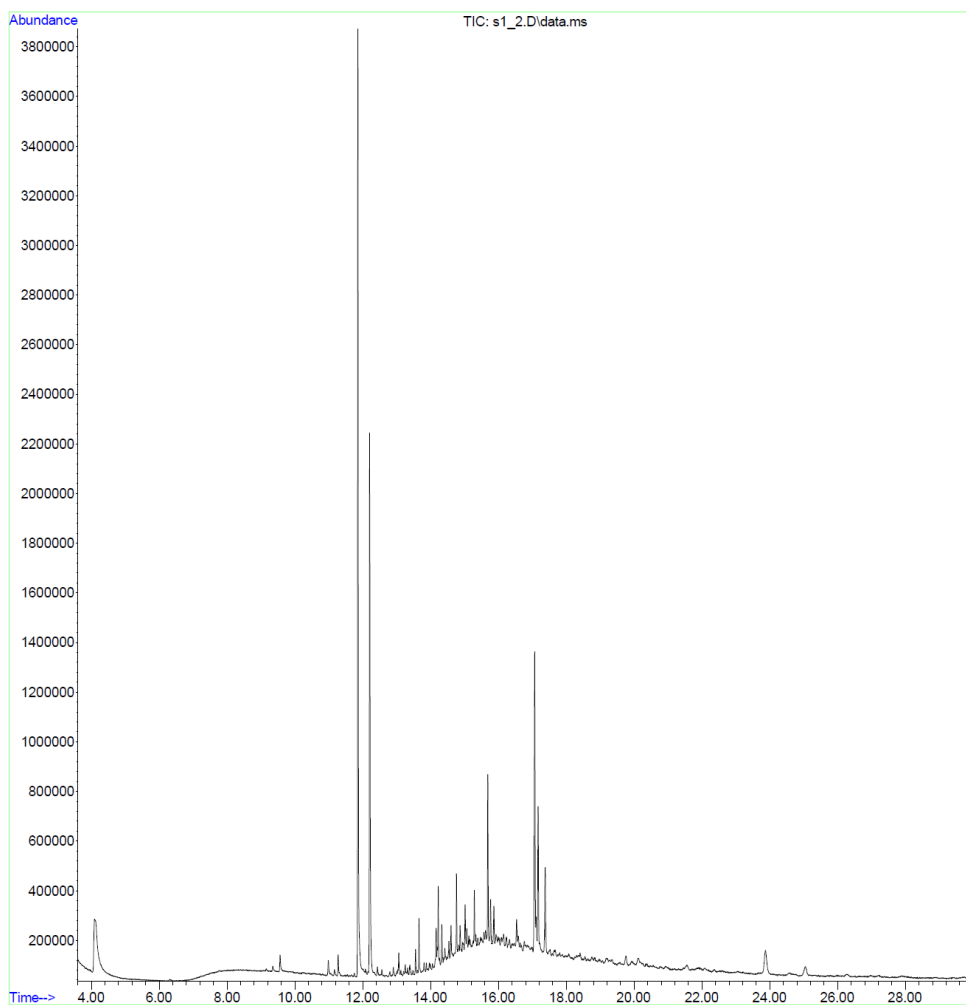


Figure 1 - The results of gas chromatography-mass spectrometry of the oily extract *Halostachys caspica*

From the data presented in Table 3 and Figure 1, it follows that the oily extract of *Halostachys caspica* obtained by fluid extraction revealed significant amounts of ketones, aldehydes and esters.

Findings

- 1) Were determined the adequate quality indicators and quantitative contents of the main groups of BAS *Halostachys caspica*.
- 2) Were selected the optimal parameters of SFE CO₂ extraction for the above-ground parts of the *Halostachys caspica*.
- 3) For the first time was obtained an extract of *Halostachys caspica* with the method of supercritical fluid CO₂ extraction.
- 4) For the first time was studied the extract of *Halostachys caspica* obtained with the method of supercritical fluid CO₂ extraction. And was determinate that in the extract dominate aldehydes, alcohols and carboxylic acids. Particularly propanal (32.49%), alpha-2-propenyl-2-methyl-1-phenyl-but-3-en-1-ol (20.99 %) and ethyl oleate (11.28%).

References:

1. Zilfikarov I. N., Aliev A. M., Sravnitelnoe phytokhimicheskoe issledovanie efirnogo masla I sverkhkriticheskogo flyuidnogo CO₂ ekstrakta iz listev evkalipta prutovudnogo. Zhurnal "Sverkhkriticheskie flyuidy. Teoriya i praktika".- 2008. –Tom 3, - № 2. – S 43-51.
2. Lee S.J., Chun B.S., Wilkinson G.T., Weber A., Proceeding of the 8th Meeting on Supercritical Fluids.- University Bordeaux, 2002.- T. 2. – P. 879-884.
3. Zilfikarov I. N., Chelombitko B. A., Aliyev A. M., Obrabotka lekarstvennogo rastitelnogo syrja szhizhennymi gazamii sverkhkriticheskimi fljuidami. - Pyatigorsk, 2007.
4. Budich M., brunner G.J., Supercritical Fluids. 2003.- Vol. 25.-P.45.
5. Gosudarstvennaya Farmakopeya SSSR, t. XI, Chast 1
6. R.Eggers, U.Sievers. In Supercritical Fluid Science and Technology.- Am. Chem.Soc., 1989. - P.478.

7. Lunin V. V. Sverhkriticheskie fljuidy teoriya i praktika.- M., №3 2008., C.7-58.
8. Hugh M.A.,Krukonis V.Y. Supercritical fluid extraction: Principles and Practice.- Butterworth – Heinemann, 1994.- 507 p.
9. Marrone P.A., Hodes M., Smith K.A. Supercritical Fluids.- J.W.J., v.29, No.3, 2004. - P.289-312.
10. Umashev K. U., Kuramysova I. I., Aksenova V. F. Tselebnije travy, «Kaynar», Alma-ata, 1976. - C. 3-7.
11. Flora USSR // pod red. V. A. Komarova. – M. - L.: AN USSR, 1936. – T. 6. – S. 169-170.
12. Flora Kazakhstana // pod red. N. V. Pavlova. - Almaty: AN KazSSR, 1960.- T. 4. - S. 182-183.
13. Clifford T. Fundamentals of Supercritical fluids.- Oxford University Press, 1999, P.210.
14. Zilfikarov I. N., Aliyev A. M., Chelombitko V. A. Obrabotka lekarstvennogo rastitelnogo syrja szhizhennymi gazamii sverkhkriticheskimi fljuidami. - Pyatigorsk, 2007. - S. 37-48.
15. A. M. Aliyev, M. N. Dadashev, I. N. Zilfikarov, M. S. Sefikhfnov, G. V. Stepanov, A. M. Magomedmirzayev. Mezhdunarodnaja konferencija «Fazovye perehody i nelinejnye javlenija v kondensirovannyh sredah». - Makhachkala, 2000. – S. 27-30.
16. A. A. Galkin, V. V. Lunin. Voda v sub- i sverhkriticheskom sostojanijah - universalnaja sreda dlja osushhestvlenija himicheskijh reakcij. - Uspehi himii, 2005. - S. 75-79.
17. R. van Eldik, C.D.Hubbard. Chemistry under Extreme or non-classic conditions.-Wiley, New York, 1997. - P. 156.
18. Bart C. J. Chapter 4: Separation Techniques // Additives in Polymers: industrial analysis and applications.-John Wiley and Sons, 2005. — P. 212.
19. M.A.McHugh, V.J.Krukonis. Supercritical fluid extraction: principles and practice.- Butterworth-Heinemann, Amsterdamm, 1994. - P. 45.
20. McHugh M. A., Krukonis V. J., Supercritical fluid extraction: principles and practice.- Boston, 1986.- P. 78.
21. T.Clifford. Fundamentals of Supercritical fluids.- Oxford University Press, 1999. - p.210.

Поступила 1 сентября 2013 г.

УДК 547.244

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА И 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИНА

Казьяхметова Д.Т., Кузьменко Н.А., Кузьменко В.А., Сейлханов Т.М.

Кокшетауский государственный университет имени Ш. Уалиханова, *Кокшетау, Казахстан*

e-mail: danaiztleu@mail.ru

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на изучение реакций сопряженного присоединения кумарина и 3-карбэтоксикумарина с гидроксидами металлов и хлористым фенилдиазонием.

Введение

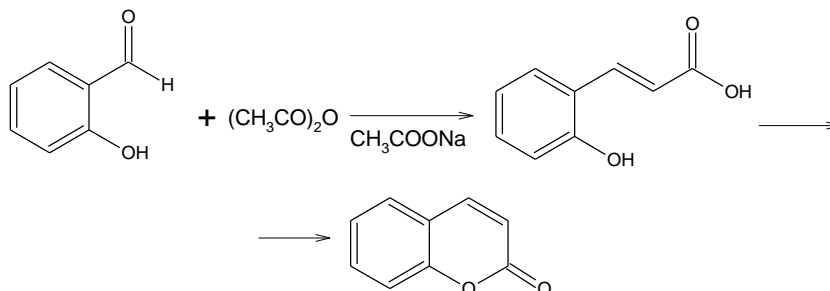
Биологически активные соединения в последние годы находят широкое применение в различных областях медицины, биотехнологии, пищевой и косметической промышленности. Среди этих соединений – природные кумарины, которые обладают широким спектром лекарственной активности: противовирусной, антикоагулянтной, антиоксидантной, антиканцерогенной и т.д. [1]. Особое место в ряду кумаринов занимают функционально замещенные производные, сочетающие в себе различные по своему характеру

гетероциклические фрагменты, придающие этим соединениям уникальные химические и фармакологические свойства [2].

Материалы и методы

Исходя из вышеизложенного, нами была предпринята попытка более глубокого изучения реакции азосочетания кумарина и 3-карбэтоксикумарина и изыскания на их основе новых биологически активных веществ.

С целью синтеза новых производных нами получен кумарин по синтезу Перкина.



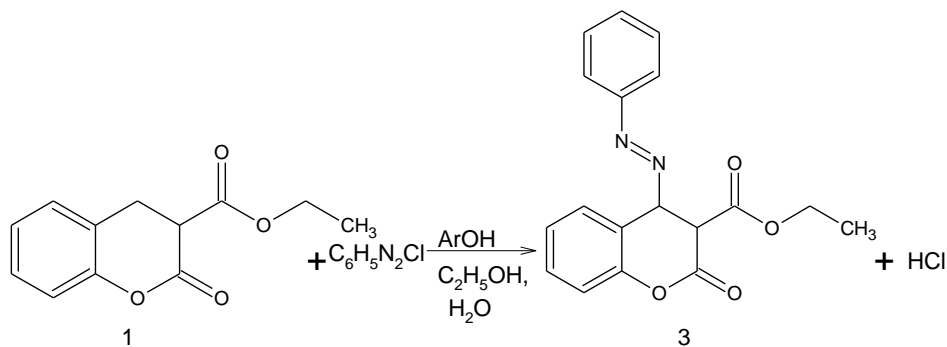
Выход кумарина составил 75% от теоретического. Полученный кумарин перекристаллизовали из этанола, чистоту определяли методом тонкослойной хроматографии.

В связи с необходимостью создания новых биологически активных веществ с заданным спектром действия нами впервые исследовано азосочетание хлористого фенилдиазония с 3-карбэтоксикумарином (1) и кумарином (2) в обычно применяемых условиях.

Результаты и обсуждение

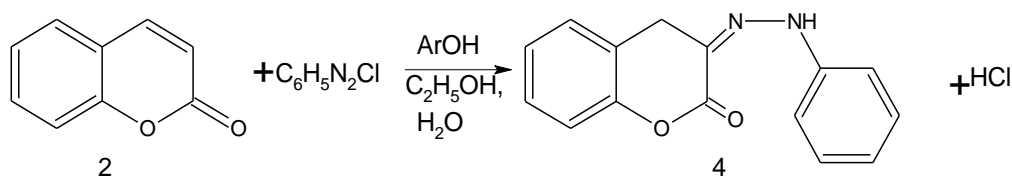
В связи с необходимостью создания новых биологически активных веществ с заданным спектром действия нами впервые исследовано азосочетание хлористого фенилдиазония с 3-карбэтоксикумарином и кумарином в обычно применяемых условиях.

В результате проведенных исследований установлено, что хлористый фенилдиазоний сочетается с 3-карбэтоксикумарином (1) региоспецифично с образованием 4-фенилазо-3-карбэтокси-3-гидрокумарина (3):



Азосочетание хлористого фенилдиазония с кумарином (2) протекает по другому

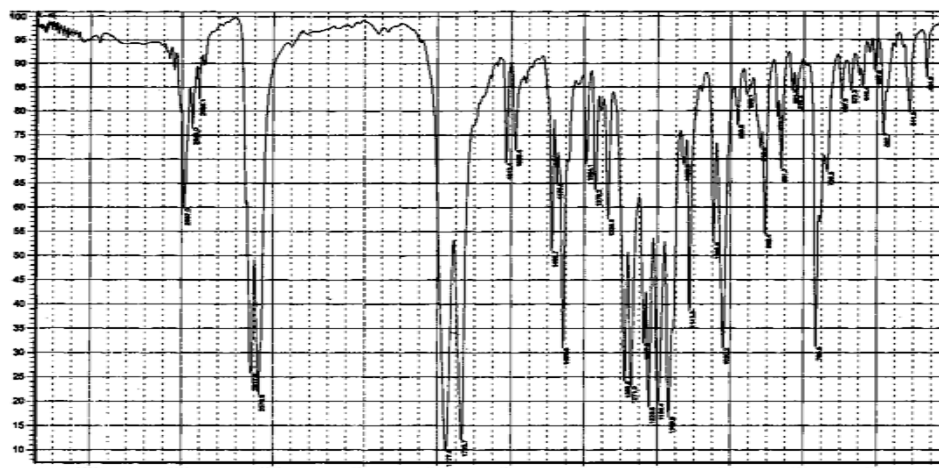
направлению и приводит к образованию 3-фенилгидразон-4-гидрокумарина (4):



Строение синтезированных азотсодержащих производных кумарина (3) и (4) подтверждено данными ИК-спектров (рисунок 1, 2) и ^1H , ^{13}C ЯМР-спектров (таблицы 1, 2).

гидрокумарина (рисунок 1) имеет характеристические полосы поглощения в областях: 2685 , 2605 , 3020 , 1710 , 1609см^{-1} , соответствующие для NH_2^+ , O-H, C-H, C=O, N=N групп.

ИК-спектр 4-фенилазо-3-карбэтокси-3-



Ось абсцисс – волновое число, см^{-1} ; ось ординат – пропускание, %

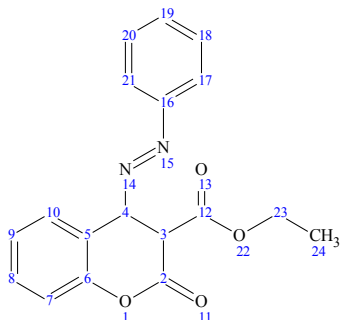
Рисунок 1 – ИК-спектр 4-фенилазо-3-карбэтокси-3-гидрокумарина (3)

Результаты исследования химического строения данного соединения (3) методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии показаны в таблицах 1 и 2.

Из таблицы 1 видно, что протонам двух

бензольных ядер соответствуют сигналы в диапазоне $7,17$ - $8,06$ м.д.; CН-группа проявляется при $3,58$ м.д.; сигналам при $1,25$ и $4,19$ м.д. отвечают протоны метильной и метиленовой групп соответственно.

Таблица 1 - Значения химических сдвигов и интенсивности сигналов ¹H ЯМР-спектра 4-фенилазо-3-карбэтокси-3-гидрокумарина (3)



| № | СН _n | Хим-й сдвиг (м.д.) | Интенсивность (м.д.) |
|----|-----------------|--------------------|----------------------|
| 3 | СН | 3.58 | 1.62 |
| 4 | СН | 7.18 | 0.53 |
| 7 | СН | 7.36 | 0.73 |
| 8 | СН | 7.47 | 0.55 |
| 9 | СН | 7.17 | 0.69 |
| 10 | СН | 8.04 | 1.20 |
| 17 | СН | 8.03 | 1.42 |
| 18 | СН | 7.47 | 1.38 |
| 19 | СН | 7.46 | 1.14 |
| 20 | СН | 7.49 | 1.35 |
| 21 | СН | 8.03 | 1.42 |
| 23 | СН ₂ | 4.19 | 3.77 |
| 24 | СН ₃ | 1.25 | 7.57 |

Химические сдвиги по углеродным спектрам этого же соединения (3) приведены в таблице 2.

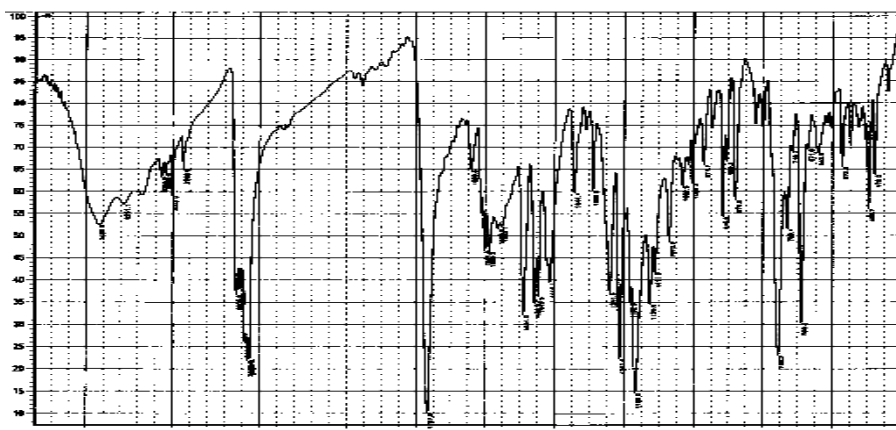
Таблица 2 - Значения химических сдвигов и интенсивности сигналов ¹³С ЯМР-спектра 4-фенилазо-3-карбэтокси-3-гидрокумарина (3)

| № | СН _n | Хим-й сдвиг (м.д.) | № | СН _n | Хим-й сдвиг (м.д.) |
|----|-----------------|--------------------|----|-----------------|--------------------|
| 4 | СН | 114,32 | 13 | СН | 128,50 |
| 6 | С | 155,25 | 14 | СН | 128,07 |
| 7 | С | 120,89 | 15 | СН | 125,65 |
| 8 | СН ₂ | 25,62 | 16 | СН | 111,08 |
| 9 | СН | 47,22 | 17 | СН | 128,20 |
| 10 | СН | 96,16 | 18 | СН | 121,12 |
| 11 | СН | 125,65 | 19 | СН | 128,05 |
| 12 | СН | 128,07 | 21 | СН ₂ | 63,40 |
| | | | 22 | СН ₃ | 14,79 |

Из таблицы видно, что атомы углерода С5, С16, С6, С2 и С12 проявляются соответственно при 113,71; 152,27; 157,37; 161,39; 165,19 м.д. Атомам углерода метиновых групп бензольных ядер отвечают сигналы в диапазоне 120,79-130,24 м.д. Метиновые группы морфолинового кольца проявляются при 75,94 и 52,91 м.д. Сигналы с химическими сдвигами 14,10 и 61,37 м.д. соответствуют атомам углерода метильной и метиленовой групп.

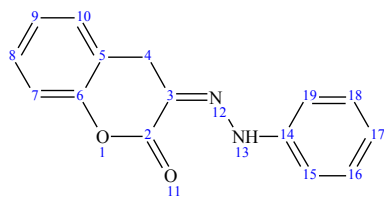
Далее приведены исследования методами ИК-, ЯМР-спектроскопии строения синтезированного нами 3-фенилгидразон-4-гидрокумарина (4).

ИК-спектр 3-фенилгидразон-4-гидрокумарина (4) (рисунок 2) имеет полосы поглощения в областях: 3425, 3003, 2589, 1767, 1639см⁻¹, характерные соответственно для NH⁺, С-Н, О-Н, С=N, С=О групп.



Ось абсцисс – волновое число, см⁻¹; ось ординат – пропускание, %
Рисунок 2 – ИК-спектр 3-фенилгидразон 4-гидрокумарина

Таблица 3 - Значения химических сдвигов и интенсивности сигналов ¹H ЯМР-спектра 3-фенилгидразон-4-гидрокумарина (4)

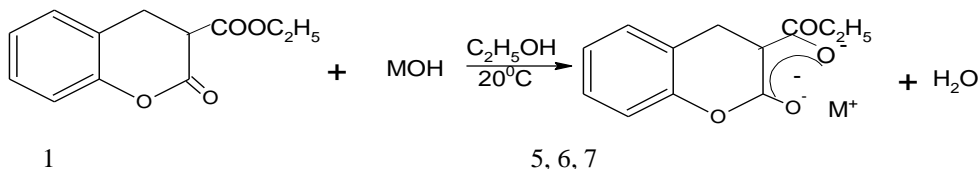


| № | CH _n | Хим-й сдвиг (м.д.) | Интенсивность (м.д.) |
|----|-----------------|--------------------|----------------------|
| 4 | CH ₂ | 4.35 | 1.53 |
| 7 | CH | 7.26 | 1.17 |
| 8 | CH | 7.31 | 0.69 |
| 9 | CH | 7.26 | 1.17 |
| 10 | CH | 7.14 | 0.54 |
| 13 | NH | 9.38 | 0.13 |
| 15 | CH | 7.04 | 1.61 |
| 16 | CH | 7.08 | 1.74 |
| 17 | CH | 6.67 | 1.18 |
| 18 | CH | 7.08 | 1.52 |
| 19 | CH | 7.04 | 1.40 |

Как видно из табличных данных, протоны метиновых групп бензольных колец проявляются в диапазоне при 6,67-7,3 м.д.; метиленовая группа морфолинового кольца дает сигнал при 4,35 м.д.; протон аминогруппы резонирует в слабом поле, δ = 9,38 м.д.

Результаты ¹³C ЯМР-исследования этого соединения (4) приведены в таблице 2. Из табличных данных видно, что сигналы небольшой интенсивности (18 м.д.) в слабом поле отвечают атомам углерода C3, C14, C2 и C6 и обладают химическими сдвигами соответственно 136,17; 143,24; 153,46; 154,18 м.д.

В диапазоне от 114,66-130,7 м.д. проявляются сигналы СН-групп двух ароматических колец, причем в области 127,74 и 114,66 м.д. наблюдается наложение симметричных групп атомов C18 и C16, C19 и C15. Сигналы атомов углерода C8, C10, C9, C17, C7 менее интенсивны, чем сигналы аналогичных групп бензольных колец.



CH₂-группа, находящаяся в пара-положении по отношению к атому кислорода, резонирует в области 25,25 м.д.

Таблица 4 - Значения химических сдвигов и интенсивности сигналов ¹³C ЯМР-спектра 3-фенилгидразон-4-гидрокумарина (4)

| № | CH _n | Хим-й сдвиг (м.д.) | № | CH _n | Хим-й сдвиг (м.д.) |
|---|-----------------|--------------------|----|-----------------|--------------------|
| 2 | C | 153.46 | 9 | CH | 122.66 |
| 3 | C | 136.17 | 10 | CH | 127.61 |
| 4 | CH ₂ | 25.54 | 14 | C | 143.24 |
| 5 | C | 118.18 | 15 | CH | 114.66 |
| 6 | C | 154.18 | 16 | CH | 127.74 |
| 7 | CH | 116.16 | 17 | CH | 118.20 |
| 8 | CH | 130.70 | 18 | CH | 127.74 |
| | | | 19 | CH | 117.66 |

Синтезированные нами азотсодержащие производные кумарина и представляют теоретический и практический интерес, могут служить удобными синтонами при синтезе новых биологически активных веществ разнообразного спектра действия [3].

Одной из приоритетных задач современной органической и биоорганической химии является создание и изучение биологически активных синтетических и природных соединений, способных служить источником новых эффективных лекарственных средств, а также синтонами в тонком органическом синтезе практически ценных соединений [1,4].

С целью изучения реакций сопряженного присоединения 3-карбэтоксикумарина в настоящей работе исследованы его реакции с гидроксидами щелочных металлов и пиридином.

Развивая исследования реакций сопряженного присоединения, мы подробно изучили взаимодействие 3-карбэтоксикумарина с гидроксидами щелочных металлов.

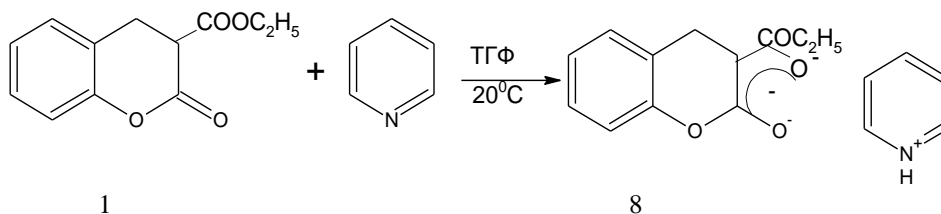
Исследования показали, что гидроксиды лития, натрия и калия взаимодействуют с 3-карбэтоксикумарином с образованием соответствующих резонансно-стабилизированных енолят-анионов:

где М для соединения 5=K, 6=Na, 7=Li

Известно, что введение природного алкалоидного фрагмента в органические молекулы в большинстве случаев приводит к появлению в синтезированных соединениях новых фармакологических свойств. Интерес к исследованиям химической модификации

алкалоида пиридина обусловлен широким спектром его биологической активности [5].

В связи с этим нами исследовано взаимодействие пиридина с 3-карбэтоксикумарином, приводящее также к образованию енолевой соли пиридина:



Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК-, ЯМР-спектроскопии.

ИК-спектр пиридиновой соли 3-карбэтоксикумарина, представленный на рисунке 3, характеризуется полосами поглощения в областях (см^{-1}): 3481 (NH_2^+), 2978, 2870 (C-H), 2622, 2575 (O-H), 1688 (C=O), 1535 (NH_2^+).

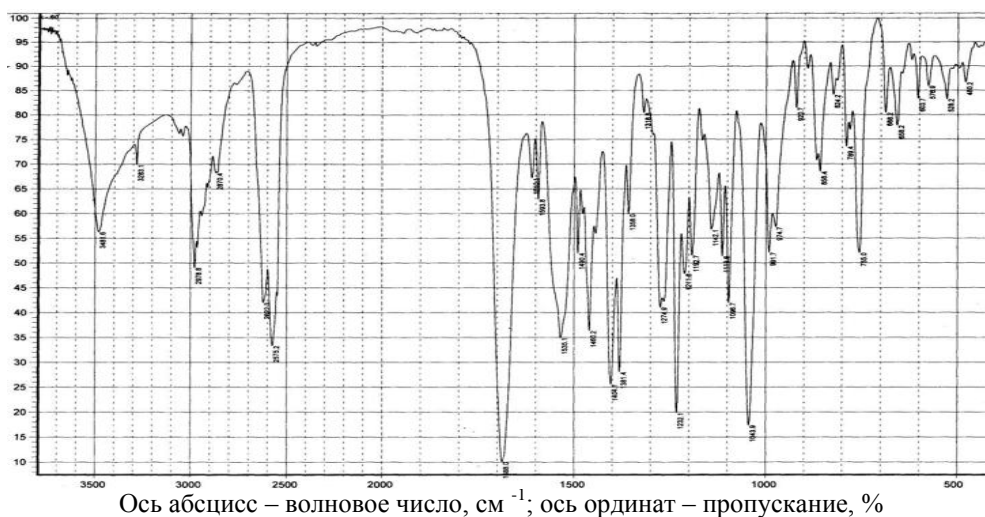


Рисунок 3 – ИК-спектр 4-пиридино-3-карбэтокси-4-гидрокумарина (8)

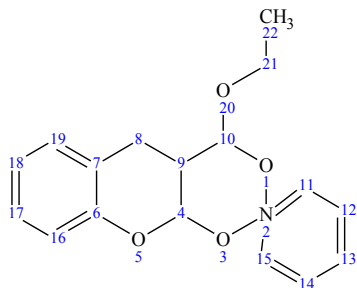
Результаты исследования строения данного соединения методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии приведены в таблицах 5 и 6.

Протонный спектр соединения 4-пиридино-3-карбэтокси-4-гидрокумарина (8) показывает, что протоны бензольного кольца находятся в диапазоне 6.88-7.19 м.д.; протоны морфолинового кольца проявляются в сильном поле, сигналам C8, C9, C4 соответствует 2,80; 2,44; 6.50 м.д. Сигналы метиленовых групп C10 и C21 наблюдаются в области 0,41 и 0,54 м.д. Триплет, химический сдвиг которого 5.59 м.д., отвечает метильной группе.

Углеродный спектр этого же соединения (8) свидетельствует о том, что атомы углерода C16,

C17, C18, C19 бензольного кольца, конденсированного с шестичленным гетероциклом, резонируют при 111,08; 128,20; 121,12; 128,05 м.д. соответственно. Четвертичным атомам углерода конденсированных ядер соответствуют сигналы при 155,25, 120,89, 47,22, 114,22 м.д. Углерод C8 проявляется в более сильном поле при 25,62 м.д. Сигнал с химическим сдвигом 96,16 м.д. отвечает атому C10. Углерод CH_2 -групп проявляется при 63,40 м.д. Метильной группе соответствует сигнал, химический сдвиг которого 14,79 м.д. Углероды CH групп пиридинового кольца резонируют при 125,65; 128,07; 128,50; 128,07; 125,65 м.д.

Таблица 5 - Значения химических сдвигов и интенсивности сигналов ¹H ЯМР-спектр 4-пиридино-3-карбэтокси-4-гидрокумарина



| № | CH _n | Хим-й сдвиг (м.д.) | Интенсивность (м.д.) |
|----|-----------------|--------------------|----------------------|
| 4 | CH | 6,50 | 1,21 |
| 8 | CH ₂ | 2,64 | 0,33 |
| 9 | CH | 2,44 | 0,51 |
| 10 | CH | 6,24 | 0,41 |
| 11 | CH | 7,66 | 1,44 |
| 12 | CH | 7,22 | 0,90 |
| 13 | CH | 6,99 | 0,91 |
| 14 | CH | 7,22 | 0,95 |
| 15 | CH | 7,66 | 1,45 |
| 16 | CH | 6,88 | 0,69 |
| 17 | CH | 7,16 | 0,65 |
| 18 | CH | 6,82 | 0,56 |
| 19 | CH | 7,19 | 0,49 |
| 21 | CH ₂ | 3,81 | 0,54 |
| 22 | CH ₃ | 1,19 | 5,59 |

Высокая селективность и препаративность вышеприведенных реакций, отсутствие побочных процессов, приводящих к образованию амидов, открывают широкие перспективы дальнейшего исследования подобного рода реакций и получения на их основе новых биологически активных веществ заданного спектра действия.

Экспериментальная часть Синтез 4-фенилазо-3-карбэтокси-3-гидрокумарина

К 0.76г (0.011 моль) нитрита натрия в 5мл воды при перемешивании и охлаждении (0-5°С) добавили под поверхность холодного раствора 0.93г (0.01 моль) анилина в 10 мл 5н. соляной кислоты. Через 10мин реакцию массу подщелочили насыщенным раствором

CH₃COONa. Полученный раствор хлористого фенилдиазония медленно прилили к предварительно приготовленной холодной взвеси, состоящей из 4.04г (0.01 моль) 3-карбэтоксикумарина (1), 1.23г (0.015 моль) CH₃COONa, 2мл воды и 8мл этанола. Реакционную смесь перемешивали 0.5ч при 0-5 °С и 2ч при 15-20 °С и разбавили 20 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси бензол-гексан. Получили 3.5г (70 %) 4-фенилазо-3-карбэтокси-3-гидрокумарина (3), т.пл. 143-144 °С (разл.) (этанол).

Найдено, %: С 54.08; Н 6.45; В 21.48; N 5.18. C₁₈H₁₅O₄N₂.

Вычислено, %: С 54.33; Н 6.29; В 21.25; N 5.51.

ИК-спектр (КВг, ν, см⁻¹): 2987, 2943, 2906 (С-Н), 2617, 2576 (О-Н), 1777, 1735 (С=О), 1613, 1588 (С=С), 1488, 1457 (N=N).

Таблица 6 - Значения химических сдвигов ¹³C ЯМР-спектр 4-пиридино-3-карбэтокси-4-гидрокумарина

| № | CH _n | Хим-й сдвиг (м.д.) | № | CH _n | Хим-й сдвиг (м.д.) |
|----|-----------------|--------------------|----|-----------------|--------------------|
| 4 | CH | 114,32 | 13 | CH | 128,50 |
| 6 | C | 155,25 | 14 | CH | 128,07 |
| 7 | C | 120,89 | 15 | CH | 125,65 |
| 8 | CH ₂ | 25,62 | 16 | CH | 111,08 |
| 9 | CH | 47,22 | 17 | CH | 128,20 |
| 10 | CH | 96,16 | 18 | CH | 121,12 |
| 11 | CH | 125,65 | 19 | CH | 128,05 |
| 12 | CH | 128,07 | 21 | CH ₂ | 63,40 |
| | | | 22 | CH ₃ | 14,79 |

Синтез 3-фенилгидразон-4-гидрокумарина

К 0.76г (0.01 моль) нитрита натрия в 5мл воды при перемешивании и охлаждении (0-5°С) медленно добавили под поверхность холодного раствора 0.93г (0.01 моль) анилина в 10мл 5н. соляной кислоты. Через 10мин реакцию массу подщелочили насыщенным раствором CH₃COONa. Полученный раствор хлористого фенилдиазония медленно прилили к предварительно приготовленной холодной взвеси, состоящей из 3.65г (0.01 моль) кумарина, 1.23г (0.015 моль) CH₃COONa, 2мл воды и 8мл этанола. Реакционную смесь

перемешивали 0.5ч при 5-10 °С, 2ч при 15-20 °С и разбавили 20мл воды. Выпавший осадок отфильтровали и высушили. Получили 3.4г (72%) 3-фенилгидразон-4-гидрокумарина (4), т.пл. 322 °С (разл.) (этанол).

Найдено, %: С 58.31; Н 5.86; В 23.18; N 5.68. $C_{15}H_{12}O_2N_2$.

Вычислено, %: С 58.72; Н 5.53; В 22.97; N 5.95.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3425-3281 (NH^+), 3003, 2939 (C-H), 2635, 2609, 2563 (O-H), 1767 (C=O), 1639 (C=N), 1601, 1588 (C=C), 1491, 1458, 1447 (N=N).

Синтез калиевой соли 3-карбэтоксикумарина

К тетрагидрофурановому раствору 2.2г (0.01 моль) 3-карбэтоксикумарина добавили при 20°С 0.56 г (0.01 моль) гидроксида калия KOH. Смесь перемешивали 1ч. Выпавший осадок отфильтровали и промыли охлажденным ТГФ. Получили 2.7 г (98%) калиевой соли 3-карбэтокси-4-гидрокумарина (2), т.пл. 148-150°С.

Найдено, %: С 44.52; Н 6.57. $C_{12}H_{11}O_4K$.

Вычислено, %: С 44.63; Н 6.74.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2980, 2934 (C-H), 1684 (C=O), 1399, 1381 ($CH(CH_3)_2$).

Синтез натриевой соли 3-карбэтоксикумарина

К тетрагидрофурановому раствору 2.2г (0.01 моль) 3-карбэтоксикумарина добавили при 20°С 0.4 г гидроксида натрия NaOH. Смесь перемешивали 1ч. Выпавший осадок отфильтровали и промыли охлажденным ТГФ. Получили 2.5г (96%) натриевой соли 3-карбэтокси-4-гидрокумарина (3), т.пл. 185-187°С (разл.) (бензол-гексан).

Найдено, %: С 50.08; Н 6.72. $C_{12}H_{11}O_4Na$.

Вычислено, %: С 50.49; Н 6.93.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3419 (O-H), 2982, 2942, 2879 (C-H), 1685, 1614, 1596 (C=O), 11522 (C=C), 1403, 1383 ($CH(CH_3)_2$).

Синтез литиевой соли 3-карбэтоксикумарина

К тетрагидрофурановому раствору 2.2г (0.01 моль) 3-карбэтоксикумарина добавили при комнатной температуре 0.24г (0.01 моль) LiOH. Смесь перемешивали 3ч. Выпавший осадок

отфильтровали, фильтрат упарили, остаток кристаллизовали из гексана. Осадки объединили и перекристаллизовали из смеси бензол-гексан. Получили 2.28г (95%) литиевой соли 3-карбэтокси-4-гидрокумарина (4), т.пл. 220-222°С (разл.) (бензол-гексан).

Найдено, %: С 55.41; Н 7.28. $C_{12}H_{11}O_4Li$.

Вычислено, %: С 55.82; Н 7.03.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3424 (O-H), 2979, 2880 (C-H), 2621, 1678, 1611, 1594 (C=O), 1536, 1491 (C=C), 1405, 1385 ($CH(CH_3)_2$).

Синтез 4-пиридино-3-карбэтокси- 4-гидрокумарина

К эфирно-бензольному раствору 2.18г (0.01 моль) 3-карбэтоксикумарина добавили 0.79г (0.01 моль) пиридина. Реакционную массу перемешивали 2ч (и более) при 20°С. Растворители упарили, остаток кристаллизовали из гексана. Получили 3.37г (82%) 4-пиридино-3-карбэтокси-4-гидрокумарина (5), т.пл. 96-98°С (этанол).

Найдено, %: С 67.02; Н 6.72; N 4.53. $C_{12}H_{11}O_4N$.

Вычислено, %: С 67.33; Н 6.93; N 4.62.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3475-3100 (NH_3^+), 2980 (C-H), 1760, 1720 (C=O).

Литература:

1. Арзамасцев А.П. Фармацевтическая химия – М.: Гэотар-мед, 2004.- 635 с.
2. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия – Пятигорск, 2003. – 715 с.
3. Казанцев А.В., Изтлеуова Д.Т., Аксартов М.М., Тулеуов Б.И., Нечаев Е.В., Терентьев Е.Ю. О синтезе и некоторых превращениях карборанилсодержащих и других производных кумарина // Химический журнал Казахстана. – 2005. – № 3 (8). – С. 224-229.
4. Казанцев А.В., Отращенко Е.А., Аксартов М.М., Аксартова Л.М. Синтез и некоторые превращения 3-карбэтокси-4-(R-о-карборанил)-3,4-дигидрокумаринов // Материалы Респ. науч.-практ. конф. «Валихановские чтения – 5». – Кокшетау, 2000. – Т. 6. – С. 11-13.
5. Нагорична И.В., Огородничук А.С., Гаразд М.М., Виноградова В.И., Хиля В.П. N-ацильные производные цитизина, содержащие кумариновый фрагмент // Химия природных соединений. - 2007. - № 1. - С. 10-13.

Поступила 1 июля 2013 г.

УДК 547. 972 + 661.125

СУХОЙ ЭКСТРАКТ ИЗ ВЕРБЛЮЖЕЙ КОЛЮЧКИ КИРГИЗСКОЙ (*AIHAGI KIRGISORUM SCHRENK*) И ЕГО ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Муслимова Д.Н.¹, Бурашева Г.Ш.¹, Рахимов К.Д.², Абилов Ж.А.¹

¹ Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Институт фармакологии и токсикологии НАН РК, Алматы, Казахстан

e-mail: dana_nurlanovna@mail.ru

Проведен поиск получения сухого экстракта из верблюжей колючки киргизской (*AIHAGI KIRGISORUM SCHRENK*) и изучена его фармакологическая активность. Работа по подбору параметров и условий процесса СКФ CO₂ – экстракции продолжается, так как данное направление имеет широкие и реальные перспективы в самом ближайшем будущем.

Казахстан располагает богатой и разнообразной флорой для заготовки ценного растительного сырья и производства лекарственных препаратов. Природные и лечебные средства приобретают все большее признание в лечебной практике, поэтому создание новых фармацевтических средств растительного происхождения и организация их промышленного производства становится одним из главных проблем биоорганической и фармацевтической науки.

За годы независимости в республике Казахстан кардинально изменилась структура фармацевтического сектора. Изменения в сфере фармации повлекли за собой необходимость пересмотра стратегии государства в области обеспечения населения отечественными препаратами. В сложившихся условиях необходимость разработки собственной лекарственной политики была очевидной. Главной целью лекарственной программой в республике, является обеспечение населения безопасными, эффективными и качественными лекарственными средствами.

В настоящее время вырос интерес к поиску новых лекарственных средств природного происхождения, поскольку эти средства по сравнению с синтетическими препаратами обладают в большинстве случаев значительно меньшей токсичностью, гораздо реже вызывают аллергические реакции, отличаются простотой получения.

Разработка и создание лекарственных средств из растительного сырья, содержащего биологически активные компоненты, является важной задачей.

Верблюжья колючка киргизская –
жантақ - *Alhagi kirgisorum Schrenk.*



Решение этой задачи связано с разработкой новой технологии получения биологически активных веществ, лекарственной субстанции, решением вопросов стандартизации, сертификации и изучением ее медико-биологических свойств. Как источники биологически активных веществ огромный интерес представляют некоторые растения семейства бобовых, которые издавна известны в народной медицине.

Следовательно, научно-исследовательская работа, посвященная выделению и изучению новых представителей растительных объектов Казахстана (на примере растений рода *Alhagi Adans*), особенностей их состава, новых структур, изысканию путей применения в медицине представляется актуальной.

Новизна исследований

- Впервые проведены исследования фундаментально – прикладного характера, которые позволили химически исследовать 4 растения рода *Alhagi Adans*.

- Полученные данные по динамике накопления флавоноидов по фазам вегетации в траве верблюжьей колючке киргизской, позволяют определить оптимальные сроки заготовки лекарственного сырья.

- Создана научно обоснованная технология выделения нового оригинального биологически активного комплекса "Алхидин" и технологии трех лекарственных форм, которые освоены в АО "Химфарм".

- Утверждены промышленные регламенты на субстанцию "Алхидин", мазь алхидиновую, сироп "Жантак, настойку из верблюжьей колючки киргизской.

- Субстанция "Алхидин" (РК-ЛС-3-№004762), мазь алхидиновая, 5 %-ная (РК-ЛС-№005155), сироп "Жантак" (РК-ЛС-№005301) и настойка из верблюжьей колючки (РК-ЛС-3-№005302) зарегистрированы в республике Казахстан, как новый отечественный препарат.

- Разработаны и предложены новые методики количественного определения полимерного проантоцианидина, аминокислот, которые внедрены в АО "Химфарм" и в учебный процесс кафедры химии и химической технологии органических веществ, природных соединений и полимеров.

- Разработаны научно обоснованные схемы выделения биологически активных веществ, а также способы получения фитопрепаратов [1-6].

Результаты и обсуждения

Результаты, которые получены нами, заключаются в решении приоритетной теоретической задачи, в поиске новых источников биологически активных соединений среди растительного сырья Казахстана, а также в решении приоритетной прикладной задачи – создании новых высокоэффективных, экологически чистых фитопрепаратов для медицины.

Объектом наших исследований является надземная часть травы верблюжьей колючки киргизской рода *Alhagi Adans* (*ALHAGI KIRGISORUM SCHRENK*).

Методами одномерной, двумерной хроматографии на бумаге (БХ) и тонкослойной хроматографией (ТСХ) в различных системах растворителей с использованием специфических проявителей установлено, что

основными группами биологически активных веществ в надземной части растений рода *Alhagi Adans* (*ALHAGI KIRGISORUM SCHRENK*) являются дубильные вещества конденсированного ряда, урсоловая кислота, флавоноловые моно-, ди и три гликозиды, витамины, аминокислоты, моно-, олиго- и полисахариды.

Ранее из этого растения была получена субстанция «Алхидин», где действующим началом является полимерный проантоцианидин. А в сухом экстракте «Жантарид» действующим началом является водорастворимый гетерополисахарид и дубильное вещество конденсированного ряда.

Для выделения биологически активных соединений проведен подбор растворителей, изучено влияние соотношений: сырье – растворитель, температура, время и кратность экстракций.

В данной работе рассматривается сухой экстракт – жантарид, который получен из надземной части верблюжьей колючки киргизской (*ALHAGI KIRGISORUM SCHRENK*).

Жантарид - аморфный порошок от коричневого до темно-коричневого цвета, допускаются вкрапления более темных частиц, гигроскопичен, при хранении комкуется.

Жантарид – представляет собой комплекс биологически активных веществ, который имеет при влажности 11-13 % следующий состав: водорастворимый гетерополисахарид - 40-43 %, аминокислоты - 17-12 %, флавоноиды - 3-2 %, полимерный проантоцианидин - 8-5 % и минеральные компоненты - 21- 23 %.

Подлинность

1. К 0,1 г. сухого порошка прибавляют 10 мл кислоты хлороводородной 6,0 % в спирте этиловом 96 %-ном, нагревают в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 20 минут, после охлаждения наблюдается выпадение темно-коричневого осадка флобафена и образование красного красителя (можно разбавить водой 1:1). Флобафен не имеет темно-коричневого окрашивания, появление окраски объясняется адсорбированием на его поверхности присутствующих в растворе проантоцианидинов (проантоцианидины).

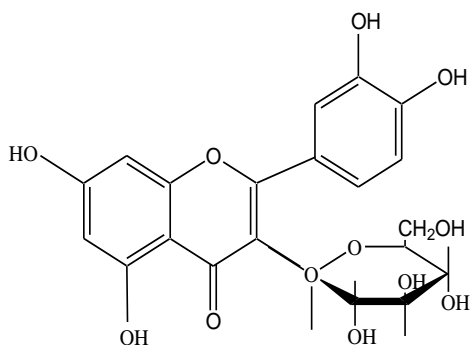
2. К 0,1 г. сухого порошка прибавляют 5 мл смеси спирт этиловый 96 % и вода очищенная (в соотношении 2:8 объемных), 2 мл 1 %-ного раствора ванилина в 70 %-ном растворе кислоты серной; образуется красный продукт конденсации ванилина с флороглюциновым

кольцом полифлавана (полифлаваны). РН 5,0 - 6,0 (2% водно-глицериновый раствор).

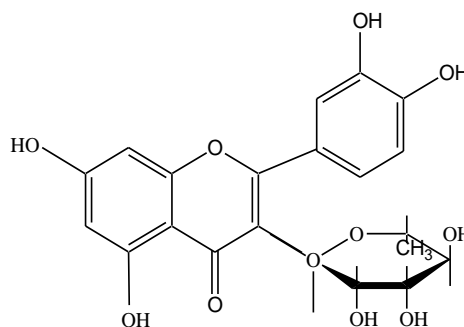
Флавоноиды обнаруженные сухом экстракте – жантарид.

Вещество 1 – светло желтые кристаллы с .пл. 230-232 °С.

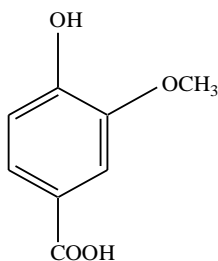
Вещество 2 – желтые кристаллы с т.пл. 182-184 °С.



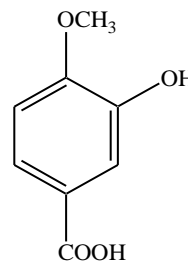
3-O-β-D-глюкопиранозид кверцетина



3-O-α-L-рамнопиранозид кверцетина



ванилиновая кислота



изованилиновая кислота

Микробиологическая чистота

Сухой порошок в условиях испытания не обладает антимикробным действием.

В 1 г. сухого порошка допускается наличие не более 10000 аэробных бактерий и 200 дрожжевых и плесневых грибов (суммарно). Не допускается наличие бактерий семейства *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*.

Нами из верблюжьей колючки киргизской (*Alhagi Kirgisorum Schrebk*) получены 5 фитопрепаратов, порошки от светло-коричневого до коричневого цвета, трудно растворимые в воде, вязущего вкуса.

Препараты отличаются друг от друга временем экстракции, соотношением сырья-растворитель, степенью измельчения, обработкой растительного сырья сверхкритической флюидной CO₂-экстракцией, при давлении 200-250 bar, со-растворитель 10 %-ный спирт этиловый, при температуре 40 °С, обладают ингибирующей активностью на *Candida albicans ATCC10231*, *E.colli ATCC 1023*, *Staphylococcus aureus ATCC 6538*.

скорость со-растворителя 10г/мин.

Затем шрот полученный сверхкритической флюидной CO₂-экстракцией экстрагирован, в качестве органического растворителя использован водный спирт в соотношении вода : спирт - 1:1, после обработки полученный экстракт концентрируют до целевого продукта, для получения сухого экстракта.

Антиоксидантная активность сухого экстракта изучена в двух независимых друг от друга местах. По данным института химии г. Карачи, ВК-5 дает активность 74,03% и по данным ОО «Ассоциации фармакологов Казахстана», ВК-4 дает активность каталазы эритроцитов в сравниваемых группах экспериментальных животных 67.6%.

Антибактериальная активность сухих экстрактов из травы верблюжьей колючки киргизской (*Alhagi Kirgisorum Schrenk*) изучены на 5 видах грамм-положительных и грамм-отрицательных бактерий. Фитопрепараты

Работа по оптимизации способа получения сухого экстракта продолжается.

Литература:

1. Бурашева Г.Ш. Фармакогностические исследования рода *Alhagi Adans* // Фармацевтический бюллетень. - Алматы.- 2001. - №10. - С.31-33.

2. Бурашева Г.Ш. Биологически активный комплекс – алхидин // Фармацевтический бюллетень. - Алматы. - 2001. - №10.- С.34-35.

3. Предпатент №7994 РК. МПК А 61К 35/78. Способ получения полимерного проантоцианидина./ Г.Ш.Бурашева и др. Оpubл.15.09.99. бюл. №9.

4. Предпатент №9628 РК. МПК А 61К 35/78. Спектрофотометрический способ определения

полифлавана / Г.Ш.Бурашева и др. Оpubл.15.11.2000. бюл. №11.

5. Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А., Рахимов К.Д. Биологически активный комплекс – алхидин и его фармакологическая активность. - Алматы.- 2001.- 180 с.

6. Бурашева Г.Ш., Абилов Ж.А., Рахимов К.Д. Химико-фармакологические особенности биологически активного комплекса из травы верблюжьей колючки киргизской *ALHAGI KIRGISORUM SCHRENK.*// Доклады НАН РК. - 2012 - № 2.- С. 69-81

Поступила 22 сентября 2013 г.

УДК 543.429.23:581.192.2

¹H ЯМР-ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКСТРАКТОВ ПЛОДОВЫХ И ЯГОДНЫХ РАСТЕНИЙ

Поплавская Н.В., Жумабаева С.Е., Поплавский Н.Н.

Кокшетауский государственный университет им. Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан

e-mail: cnv-08.09.1987@mail.ru

В данной статье приведены результаты ¹H ЯМР-спектрального изучения плодов дикорастущих пищевых растений Северного Казахстана - вишня степная, малина обыкновенная, земляника лесная, чёрная смородина; интродуцированных растений - вишня войлочная, ирга круглолистная; привозных - абрикос обыкновенный, слива домашняя, виноград культурный.

Плодово-ягодные растения являются генетическим ресурсом для экономики Казахстана. Они имеют пищевое и лечебно-профилактическое значение, также в значительной степени служат основой развития сельского хозяйства и конкурентоспособного рынка.

И наряду с этим, в последнее время значительное внимание уделяется изучению биологически активных веществ (БАВ) дикой флоры [1]. Ценность дикорастущих растений состоит в том, что они имеют относительно высокую приспособленность к условиям окружающей среды и проявляют иммунитет ко многим заболеваниям. В связи с этим дикоросам присущи наиболее стабильные урожаи, а по содержанию многих БАВ и пищевой ценности превосходят культурные сорта [1, 2, 3]. Кроме того, дикорастущие ягоды, в отличие от интродуцированных в период роста, не обрабатываются химическими препаратами.

Так, в плодах и ягодах имеется полный комплекс БАВ, среди которых ведущее место занимают полифенолы. Они являются антиоксидантами природного происхождения, обладая противораковым и антиаллергенным действиями, а также замедляют процессы старения [4, 5].

Изученные нами виды плодовых и ягодных растений в северном регионе Казахстана изучены в различной степени [6, 7].

Существует ряд аналитических методов для изучения химических компонентов в растениях, все они имеют преимущества и недостатки. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является эффективным высоконадёжным и обладает высокой чувствительностью к

малейшим изменениям в структуре вещества [8, 9]. К его недостаткам относятся невозможность автоматического анализа сложных спектров, в которых налагаются спектры многих веществ [10]. Однако ЯМР-анализ не требует дополнительной пробоподготовки и наличия стандартных образцов.

Цель исследований

Изучить состав экстрактов плодов и ягод дикорастущих, интродуцированных и привозных растений методом ¹H ЯМР-спектроскопии для выявления специфических характеристик.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования мы выбрали плодовые и ягодные культуры (далее именуемые «сырьё»): представители дикорастущей флоры Северного Казахстана, интродуцированные виды, а также привозные фрукты. Сырьё было собрано в июле-сентябре 2012 года. Исследования проведены в 2012-2013 гг.

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы в ДМСО-d₆ (диметилсульфоксид) на ЯМР-спектрометре JNM-ECA 400 компании Jeol (Япония) с рабочей частотой 400 МГц.

В нашем исследовании использовались протонные ЯМР-спектры (¹H) этанольных (спиртовых) экстрактов исследуемого сырья.

Экспериментальная часть

Пробоподготовка заключалась в следующем: 5 г мякоти плодов и ягод измельчали до получения однородной массы. Навеску измельченного сырья помещали в

круглодонную колбу вместимостью 150 мл, прибавляли 30-40 мл 70 % этилового спирта и нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бани в течение 40 мин с момента закипания смеси. Экстракт охлаждали и фильтровали через бумажный фильтр в круглодонную колбу вместимостью 100 мл, повторяли экстракцию в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [11], до получения густого остатка.

Для ЯМР эксперимента многокомпонентных плодово-ягодных экстрактов эффективно использование методики ЯМР с подавлением сигнала воды, что позволяет исследовать сочные экстракты плодов и ягод без удаления остатков воды. Это существенно упрощает пробоподготовку и снижает время анализа [10, 11].

Результаты и их обсуждение

Согласно нашим исследованиям, в спектрах

ЯМР (рис.1 и рис.2), измеренных в идентичных условиях (^1H на рабочей частоте 400 МГц) условно можно выделить отдельные участки спектра: центральный, правый и левый. Такие спектральные профили представляют собой наложение сигналов химических компонентов анализируемой смеси. Области этих спектров показывают, что каждый исследуемый образец (при наложении спектров) имеет свои особенности построения сигналов (высота, интенсивность, площадь).

Так левая часть спектра, что соответствует области слабого поля от 6.0 до 8.0 м.д. (рисунки 1 и 2), показывает пики, характерные сигналам протонов ароматических (фенольных) соединений, в том числе полифенолов. Которые играют важную роль в формировании фармакологических свойств продуктов на основе плодово-ягодного сырья [1-3]. Следует отметить, что данная область ЯМР-спектра для каждого образца является специфичной.

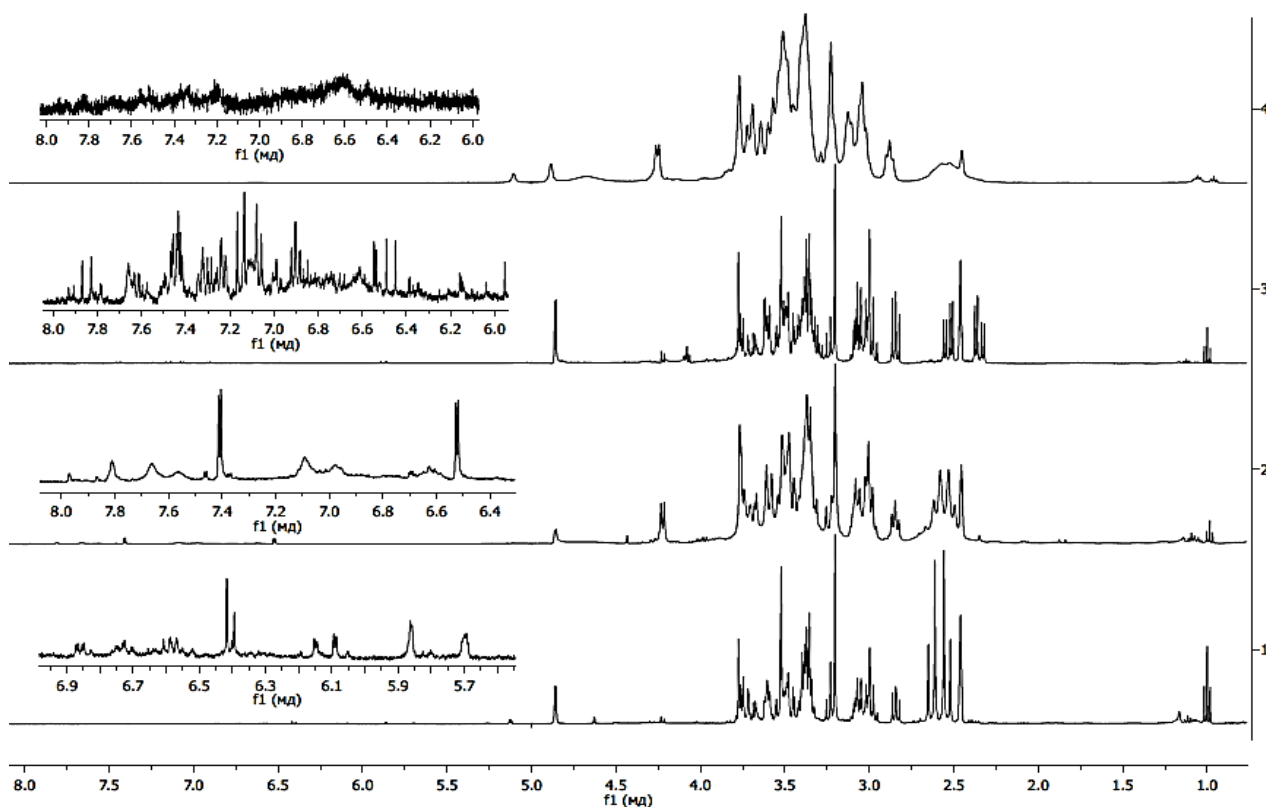


Рисунок 1 - ^1H ЯМР-спектры спиртовых экстрактов плодов дикорастущих растений: смородина черная (1), малина обыкновенная (2), вишня степная (3), земляника зелёная (4)

Из литературных источников известно [9, 10, 12], что для получения аналитического сигнала от органических соединений достаточно наличия в молекулах веществ атомов водорода (спектроскопия ^1H ЯМР), где каждый

отдельный спектр ЯМР регистрируется для одного типа ядер. И поэтому ЯМР-спектр является специфичным для каждого вещества и соответственно для каждого вида и сорта растений [8].

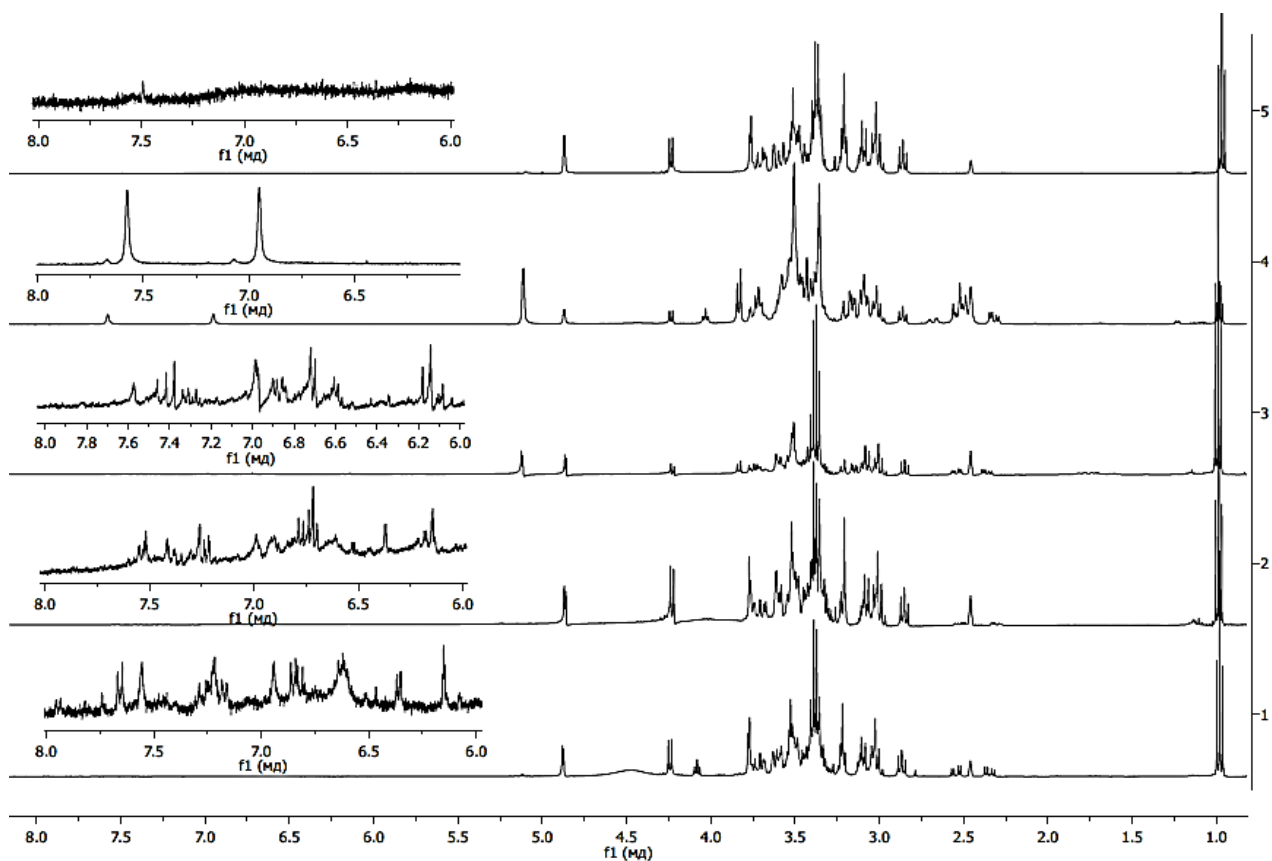


Рисунок 2 - ^1H ЯМР-спектры спиртовых экстрактов плодов интродуцированных растений: вишня войлочная (1), ирга круглолистная (2); привозных: слива домашняя (3), абрикос обыкновенный (4), виноград культурный (5)

Таким образом, исследуемые ЯМР-спектры сложных смесей (экстрактов, концентратов, соков) со своими специфичными сигналами представляют собой так называемые «отпечатки пальцев» [13, 14]. Такие спектры, без идентификации всех компонентов, могут быть использованы при стандартизации и контроле качества пищевого сырья и указывать на наличие в нем тех или иных нежелательных примесей [8, 12].

Однако центральная часть спектра (2.5-5.5 м.д.) указывает на сходный ^1H ЯМР-профиль. Здесь находятся интенсивные пики компонентов более высоких концентраций, а именно пики углеводов: глюкозы, фруктозы, сахарозы. Можно также предположить, что здесь сосредоточены углеводные остатки флавоноидных гликозидов, которые идентифицированы относительно химических сдвигов ^1H -спектра. В плодах и ягодах согласно литературным данным, содержится от 4 до 25 % сахаров, что определяют их пищевую ценность [1-4, 15-17].

В правой части спектра (сильное поле от 1.0 до 2.4 м.д.) находятся пики алифатических соединений, которые представлены сигналами

некоторых кислот, спиртов и алкильных остатков свободных аминокислот. Эти результаты согласуются с литературными данными [1, 4, 15].

Следует заметить, что интерпретация отдельных сигналов, в которых налагаются спектры многих веществ, относящихся к индивидуальным компонентам экстрактов, является трудоёмким процессом и требует высокой квалификации специалистов [12, 16]. Однако по площади исследуемого спектра, по наличию различных расщеплений сигналов и по изменению картины контуров пиков мы можем судить о специфичности и сходстве каждого отдельного анализируемого экстракта.

Таким образом, с помощью ^1H ЯМР-анализа удалось подтвердить как сходный качественный углеводный состав веществ для дикорастущих плодовых с интродуцированными и привозными растениями, а также получить представление о том, какие химические соединения доминируют в каждом отдельном изучаемом растительном экстракте. Последнее крайне необходимо для последующей разработки методики определения специфичности родственных видов.

Литература:

1. Губанов И.А. Дикорастущие полезные растения. - М.: Изд-во МГУ, 1987. - 158 с.
2. Зуев Д.П. Дары русского леса. – М.: Лесная промышленность, 1977. - 239 с.
3. Джангалиев А.Д., Салова Т.Н., Туреханова Р.М. Дикие плодовые растения Казахстана. - Алматы: КазгосИНТИ. - 135 с.
4. Киселёв А.В., Волхонская Т.А., Киселёв В.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений Южной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1991. - С.63-65.
5. Федина П.А., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Определение антиоксидантов в продуктах растительного происхождения амперометрическим методом // Химия растительного сырья. 2010.-№ 2. - С. 91-97.
6. Zhumabaeva S.E. Studying Biologically Active Compounds of Fruit Plants in Northern Kazakhstan. International Conference «Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine». Saint-Petersburg. June 21-24, 2011. - P. 258-259.
7. Жумабаева С.Е. Фенольные соединения некоторых растений Северного Казахстана. Матер. межвуз. конф. молодых ученых, 1999. - Кокшетау. - С. 219-221.
8. Viggiana L., Castiglione Morelli M.A. Characterization of wines by nuclear magnetic resonance: a work study on wines from the Basilicata region in Italy // Journal of Agriculture and Food Chemistry. - 2008. - Vol. 56. - P. 8273-8279.
9. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса: метод. разработка / Московский гос. у-т им. М.В. Ломоносова; И.Э. Нифантьев, П.В. Ивченко. – М.: Мир, 2006 – 197 с.
10. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть 1. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C : Учебное пособие/ Каратаева Ф.Х., Клочков В.В. -Казань: Казанский федеральный университет, 2012. -96 с.
11. Волобуева В.Ф., Шатилова Т.И. Практикум по биохимии овощных, плодовых, ягодных, эфирноосных и лекарственных культур. - М.: ФГОУ ВПО РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2008. - 135 с.
12. Шейченко В.И. [и др.]. Аналитические возможности метода ЯМР для определения компонентов препарата Фитомикс-40 // Заводская лаборатория. - 2006. - № 8. – Т. 72. - С.15-23.
13. Rinke P., Moirtier S., Humpfer E., Keller S., Murrter M., Godejohann M., Hofmann G., Schdfer H., Spraul M. fruit Processing – An ^1H NMR-technique for high throughput screening in quality and authenticity control of fruit juice and fruit juice raw material. SGF-Profiling. - 2007. Vol. 1. - P. 10-18.
14. Spraul M., Schütz B., Rinke P., Koswig S., Humpfer E., Schdfer H., Murrter M., Fang F., Marx U.C., Minoja A. NMR-Based Multi Parametric Quality Control of Fruit Juices SGF Profiling. Nutrients. - 2009. Vol. 1. - P. 148-155.
15. Витковский В.Л. Плодовые растения мира. – СПб.: Лань, 2003. – 592с.
16. Определение химических веществ для оценки качества урожая овощных и плодовых культур. Методические указания. - Л., 1979. - С. 29-30.
17. Боряев В.Е. Товароведение дикорастущих плодов, ягод и лекарственно-технического сырья. - М.: Экономика, 1991. - С.104-106.
18. Зенкевич И.Г., Багирова В.Л., Сокольская Т.А., Нечаева Е.Б. // Фармация. - 2002. - № 1. - С. 43.

Поступила 20 августа 2013 г.

УДК 631.859 : 631.461 : 635.25 : 631.547 : 631.559.2

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ БИОУДОБРЕНИЙ НА ПОСЕВАХ ЛУКА

Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Байбашаева Ш.,
Козыбакова Э.Б., Исахова М.М.

АО «Институт химических наук имени А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
e-mail: *tuljan@mail.ru*

В настоящей работе исследована агрохимическая эффективность фосфорсодержащих биоудобрений и композиций на основе фосфоритов Каратау и биопрепаратов, содержащих фосформобилизующие бактерии на посевах лука, определено их влияние на содержание гумуса и накопление питательных элементов в почве после уборки урожая.

Введение

Одним из важных элементов биосферы является фосфор. По своему влиянию на развитие растений он занимает второе место после азота. Содержание фосфора в почвах достигает 0,05-0,15%.

В почве фосфор встречается в форме органических соединений (фитин, глицерофосфат, остатки нуклеиновых кислот и других соединений), а также в виде трудно растворимых неорганических соединений. Содержание фосфора в органических соединениях почвы достигает 25-85 % от его общего количества, а в отношении органического вещества почвы его содержание составляет от 0,5 до 2,09 %. От 15 до 75 % фосфора почвы находится в форме трудно растворимых неорганических соединений: фосфата кальция, железа, алюминия, входящих в состав некоторых минералов (апатита, фтороапатита, фосфоритов, т.п.). В связи с тем, что фосфор в почве находится в труднодоступных для растений формах, при общем содержании в пахотном слое 1000 кг/га в почвенном растворе его содержание не превышает 1 кг [1].

Несмотря на высокое общее содержание фосфора, степень его использования растениями из почвы составляет лишь 3-5 % [1].

Даже фосфаты, что вносят в почву в виде удобрений, усваиваются растениями с низкой эффективностью. Доступность для растений фосфора в год внесения удобрений в почву составляет от 10 до 30%. Это обусловлено способностью окислов кальция, железа, алюминия и других элементов, а также

глинистых минералов не только связывать ионы фосфора, но и удерживать их.

Минерализовать органические фосфорсодержащие вещества и растворять труднорастворимые неорганические соединения фосфора могут фосформобилизующие бактерии (ФМБ), которые трансформируют тяжело доступные для растений органические и неорганические соединения фосфора в доступные [2, 3].

На основании вышеизложенного, необходимо получение и применение фосфорсодержащих биоудобрений на основе низкосортных фосфоритов, биопрепаратов и фосформобилизующих бактерий.

Целью настоящей работы является исследование агрохимической эффективности фосфорсодержащих биоудобрений и композиций на основе фосфоритов Каратау и биопрепаратов, содержащих фосформобилизующие бактерии на посевах лука, определение их влияния на содержание гумуса и накопление питательных элементов в почве после уборки урожая.

Методика исследований

Фенологическое наблюдение за ростом и развитием лука проводили по методике [4]. Содержание в почве углерода и гумуса определяли по Тюрину [5], подвижных форм азота по Корнфильду, валовых по Кельдалю, подвижных форм пентаоксида фосфора и диоксида калия по [6], валовых по [7].

Количественный учет отдельных физиологических групп микроорганизмов проводили методом разведений с последующим

высевом на различные питательные элективные среды [8, 9]. Численность олиготрофных микроорганизмов учитывали на почвенном агаре [8], аммонифицирующих бактерий - на мясо-пептонном агаре (МПА); бацилл - на смеси МПА с сусло-агаром, бактерий, усваивающих минеральный источник азота (амилолитических) и актиномицетов – на крахмалоаммиачном агаре; денитрификаторов - на среде Гильтая; олигонитрофиллов - на твердой среде Эшби.

Количественный учет микроорганизмов на жидких питательных средах (денитрификаторов) проводили с помощью таблицы Мак-Креди, составленной на основании методов вариационной статистики [9]. Численность микроорганизмов выражалась в млн. или тыс. КОЕ на 1 г сухой почвы.

Исследование агрохимической эффективности на посевах лука фосфорсодержащих биоудобрений и композиций в сравнении с аммофосом

проводили на фоне аммиачной селитры, на опытном участке ТОО «ХазратАлиАкбар» в Сайрамском районе Южно-Казахстанской области (ЮКО).

Опыт полевой на светлом сероземе, трехкратной повторности, размещен в один ярус, размер делянок 80 м², всего 1200 м². Опытный участок вспахали, через месяц провели боронование, вслед за ним провели чизелевание.

Фон – аммиачная селитра, внесена в почву в фазу 2-3 настоящих листьев – 150 кг/га, в фазу 6-7 настоящих листьев – 150 кг/га и после 6 полива – 150 кг/га. Фосфорсодержащие удобрения внесены в почву в сочетании с боронованием. Агротехника опыта общепринятая для Сайрамского района ЮКО.

Схема вариантов опыта и количество вносимых препаратов в сочетании с аммиачной селитрой (фон) при возделывании лука представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Схема полевого опыта на светлом сероземе при возделывании лука

| № варианта | Наименование варианта | Аммофос (P ₂ O ₅), кг/га | Фосфоритная мука (P ₂ O ₅), кг/га | Биопрепарат №1, л/га | ФМБ, л/га |
|------------|--|---|--|----------------------|-----------|
| 1 | Фон – аммиачная селитра, 450 кг/га (N 153) | - | - | - | - |
| 2 | Фон + аммофос | 217 (100%) | - | - | - |
| 3 | Фон + фосформобилизующие бактерии | - | - | - | 2 |
| 4 | Фон + биопрепарат №1 | - | - | 2 | - |
| 5 | Фон + композиция на основе фосфоритов Каратау, ФМБ и биопрепарата №1 | - | 498 (100%) | 2 | 2 |
| 6 | Фон + композиция на основе фосфоритов Каратау, ФМБ и биопрепарата №1 | - | 249 (50%) | 2 | 2 |

Результаты и их обсуждение

Результаты по количеству всходов, росту и развитию растений и урожая лука приведены в таблице 2, из которой видно, что аммофос, фосформобилизующие бактерии, биопрепарат №1 имеют лучшие показатели в сравнении с эталонным вариантом. Наилучший показатель наблюдается в вариантах, где применялась композиция на основе фосфоритов Каратау, фосформобилизующих бактерий и

биопрепарата №1 (вариант 5). При этом прибавка урожая в сравнении с аммофосом составила 35 ц/га. Следует отметить, что при снижении нормы использования пентоксида фосфора в 2 раза в сравнении с полной нормой P₂O₅ аммофоса достигнуто повышение урожайности на 15 ц/га (вариант 6). Результаты исследований свидетельствуют о том, что фосформобилизующие бактерии и биопрепарат №1 обеспечивают более полное использование пентаоксида фосфора в фосфатном сырье.

Таблица 2 - Количество всходов, рост, развитие растений и урожай лука

| № варианта | Всходы, тыс. шт/га | Высота главного стебля | | | Урожай, ц/га | Прибавка урожая в сравнении с фоном, ц/га |
|------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------|---|
| | | в 3-4 настоящих листьев, см | в 5-7 настоящих листьев, см | в 9-11 настоящих листьев, см | | |
| 1 | 550 | 4,0 | 9,1 | 15,9 | 150 | - |
| 2 | 570 | 4,2 | 9,2 | 16,1 | 195 | 45 |
| 3 | 575 | 4,0 | 9,1 | 16,0 | 180 | 30 |
| 4 | 590 | 4,9 | 11,5 | 20,5 | 196 | 46 |
| 5 | 588 | 5,2 | 11,9 | 20,6 | 230 | 80 |
| 6 | 591 | 5,2 | 11,7 | 20,5 | 210 | 60 |

Если учесть, что КПД P_2O_5 аммофоса составляет не более 20%, то снижение нормы применения пентоксида фосфора в составе биоудобрения снижает эффект зафосфачивания почв.

Анализ почвы и растений на содержание питательных элементов по вариантам в середине вегетации (таблица 3) хорошо согласуется данными таблицы 2, за

исключением варианта с применением фосформобилизующих бактерий, где наблюдается некоторое снижение содержания азота, как в почве, так и в растениях. Наилучшие показатели имеют варианты с использованием фосфоритной муки Каратау, биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий.

Таблица 3 - Среднее содержание питательных элементов в почве (слой 0–30 см) и растениях лука

| № варианта | Показатели | | | | | |
|------------|--------------|----------|--------|-------------|----------|--------|
| | почва, мг/кг | | | растение, % | | |
| | N | P_2O_5 | K_2O | N | P_2O_5 | K_2O |
| 1 | 34,4 | 15,7 | 220 | 0,83 | 0,7 | 1,05 |
| 2 | 36,7 | 18,2 | 223 | 0,92 | 0,77 | 1,10 |
| 3 | 35,5 | 17,9 | 230 | 0,91 | 0,70 | 1,09 |
| 4 | 38,3 | 18,3 | 228 | 0,94 | 0,77 | 1,12 |
| 5 | 38,9 | 18,9 | 230 | 0,96 | 0,80 | 1,15 |
| 6 | 38,5 | 18,4 | 230 | 0,95 | 0,79 | 1,13 |

В таблице 4 приведены данные по содержанию питательных элементов и гумуса в почве и в растениях лука в конце вегетации. Установлено, что фосфорсодержащее биоудобрение в сравнении с аммофосом при получении дополнительного урожая, вместо снижения содержания питательных элементов в почве, обеспечивает накопление в конце вегетации легкогидролизуемого азота на 30% и 32%, подвижных форм пентаоксида фосфора – 18,3% и 18,8%, гумуса – 4 т/га и 2 т/га.

В таблицах 5 и 6 представлены данные по видам и численностям некоторых микроорганизмов в почве на посевах лука в

середине лета и в конце вегетации, обеспечивающих разложение растительных и животных остатков, минерализацию гумуса, мобилизацию почвенного фосфора и фиксацию атмосферного азота.

Установлено, что аммиачная селитра повышает численность олиготрофов, разлагающих гумус почвы в сравнении с фосфорсодержащими удобрениями. Наименьший показатель наблюдается в 4 варианте, где применяется биопрепарат №1. Данные по численности микроорганизмов – фосформобилизующих, свободноживущих и разлагающих растительные и животные остатки

бактерий, денитрификаторов, свидетельствуют о перспективности применения биопрепарата №1 и фосфорсодержащих биокомпозиций

(варианты 5, 6), обеспечивающих повышение почвенного плодородия и накопление в почве дополнительных питательных элементов.

Таблица 4 - Среднее содержание питательных элементов и гумуса в почве и растениях лука (светлый серозем) в конце вегетации

| № варианта | Показатели питательных элементов | | | | | | Гумус, | |
|------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------|-------------------------------|------------------|--------|------|
| | почва, мг/кг | | | растение, % | | | % | т/га |
| | N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | N | P ₂ O ₅ | K ₂ O | | |
| 1 | 22,5 | 13,2 | 217 | 0,85 | 0,72 | 1,07 | 2,10 | - |
| 2 | 20,3 | 15,7 | 220 | 0,93 | 0,80 | 1,11 | 2,15 | 2 |
| 3 | 19,9 | 15,3 | 225 | 0,92 | 0,77 | 1,10 | 2,00 | - 4 |
| 4 | 26,7 | 18,0 | 225 | 0,96 | 0,82 | 1,16 | 2,20 | 4 |
| 5 | 27,1 | 18,6 | 227 | 0,99 | 0,90 | 1,19 | 2,25 | 6 |
| 6 | 27,0 | 18,3 | 220 | 0,96 | 0,85 | 1,14 | 2,20 | 4 |

Таблица 5 - Средние данные по видам и численностям некоторых микроорганизмов в почве на посевах лука в середине лета

| № варианта | Показатели, млн. КОЕ в 1 г почвы | | | | |
|------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------|---|
| | олиготрофы | фосформобилизующие бактерии | свободноживущие бактерии | денитрификаторы | бактерии, разлагающие растительные и животные остатки |
| 1 | 4,2 | 0,70 | 0,48 | 6,50 | 1,17 |
| 2 | 3,7 | 0,72 | 0,50 | 5,80 | 1,35 |
| 3 | 3,7 | 0,70 | 0,49 | 2,70 | 1,30 |
| 4 | 3,1 | 1,10 | 0,87 | 2,60 | 1,45 |
| 5 | 3,3 | 1,07 | 0,85 | 2,70 | 1,40 |
| 6 | 3,2 | 1,08 | 0,85 | 2,65 | 1,42 |

Таблица 6 - Средние данные по видам и численностям некоторых микроорганизмов в почве на посевах лука в конце вегетации

| № варианта | Показатели, млн. КОЕ в 1 г почвы | | | | |
|------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------|---|
| | олиготрофы | фосформобилизующие бактерии | свободноживущие бактерии | денитрификаторы | бактерии, разлагающие растительные и животные остатки |
| 1 | 3,9 | 0,40 | 0,43 | 4,2 | 1,18 |
| 2 | 3,4 | 0,42 | 0,47 | 4,3 | 1,30 |
| 3 | 3,3 | 0,40 | 0,46 | 3,5 | 1,30 |
| 4 | 2,9 | 0,80 | 0,83 | 2,7 | 1,47 |
| 5 | 3,0 | 0,82 | 0,84 | 2,6 | 1,50 |
| 6 | 3,1 | 0,80 | 0,82 | 2,6 | 1,43 |

Выводы

Данные исследования хорошо согласуются содержанием подвижных форм питательных элементов и гумуса в середине и конце вегетации и урожаем лука.

Исследована агрохимическая эффективность фосфорсодержащего биоудобрения на основе фосфоритов Каратау, биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий на посевах

лука.

Установлено, что при полной норме применения биоудобрения в сравнении с аммофосом дополнительный урожай составляет 35 ц/га, достигается повышение накопления гумуса почвы 4 т/га. При снижении нормы использования биоудобрения в два раза в сравнении с полной нормой аммофоса происходит повышение урожайности лука на 15 ц/га и накопление гумуса почвы 2 т/га. Определено, что при применении биоудобрения повышается численность почвенных микроорганизмов, обеспечивающих углеродо- и гумусообразование, фиксацию атмосферного азота, мобилизацию неусвояемых растениями почвенных солей, а также повышение содержания гумуса и накопление питательных элементов в почве.

Литература:

1. <http://www.agrocounsel.ru/fosfor-v-pochve>
2. Джуманиязова Г.И. Фосформобилизирующие бактерии и биоудобрения на их основе: Дис. ... д-ра биол. наук. - Ташкент, 2012. - 98 с.
3. Усманов С., Идрисов Д.А., Сапаров А.

Использование неисчерпаемой энергии почвенных микро- и макроорганизмов – новое направление в обеспечении продуктами питания населения нашей планеты в XXI веке. Книга 2. Влияние микробио- и макробиоудобрений семейства МЭРС на воспроизводство почвенного плодородия, повышение качества и продуктивности сельскохозяйственных культур. - Алматы: Полиграфкомбинат, 2011. - 216 с.

4. Красильников П.В. Методические указания к практикуму по изучению физических и агрохимических свойств почв. - Петрозаводск: ПетрГУ, 1999. - 18 с.

5. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества.

6. ГОСТ 26205-91. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО.

7. ГОСТ 26261-84. Почвы. Методы определения валового фосфора и валового калия.

8. Теппер Е.Э., Шильникова В.П., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии. - М.: Агропромиздат, 1987. - 239 с.

9. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии: Учебное пособие. - М.: МГУ, 1991. - 304 с.

Поступила 5 сентября 2013 г.

UDK 547(822+823):615.2

TARGET SYNTHESIS OF NOVEL PHARMACOLOGICAL ACTIVE MONO- AND BICYCLIC PIPERIDINES

Yu V. K., Praliyev K.D., Zazybin A.G.

JSC "Institute of Chemical Sciences", Almaty, Kazakhstan

e-mail: yu_vk@rambler.ru

The chemical modification routs of mono- and bicyclic pipetid-4-ones are shown. The contribution of the introduced structural fragments is appraised to the display of pharmacological activity. The revealed correlations "structure-activity" are a reliable instrument in the target synthetic search of substances with the specified type of biological action.

Introduction

An important stage of scientific Research is the creation of an investigation strategy. In this report we are trying to show the elaboration as example of one in Lab. of Medicinal Compounds Chemistry of Institute of Chemical Sciences (ICS) (Kazakhstan) in the frame of collaboration with Oklahoma State University (USA) and Lab. of Toxicology and Pharmacology of Almaty Medical University (Kazakhstan).

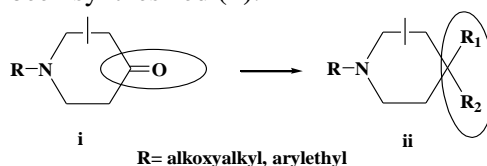
At the present time one of the most pressing problems for contemporary medicine remains the novel effective non-toxic preparations, particularly analgesics and anesthetics. There are a number of types of cancer, together with cardiovascular and other diseases, which have an associated pain syndrome. For this reason the development of new highly effective analgesic and anesthetic drugs for adoption in medical practice is an active area of research throughout the world. Unfortunately, the most efficient and specific analgesics now in widespread use (e.g. Morphine, Promedol, Fentanyl, Buprenorphine, Moradol, Tramal, etc.) have some narcotic effects, i.e. repeated usage may lead to narcotic addiction. Their widespread use can therefore potentially encourage increasing use of illegal narcotics and their more widespread availability. Serious undesirable side effects are known for practically all known narcotic analgesics such as inhibition of the respiratory and cardiovascular systems and the gastrointestinal tract as well as other systems of vital importance. The most successful results in this Research area have been obtained in Chemistry of piperidine derivatives family [1]. Investigations to find novel effective analgesics based on 4-phenylpiperidine have been carried out in the ICS since the early

1970s. Some of these substances display a higher analgesic activity than Morphine and Promedol and when introduced in active doses they do not induce narcotic effects. Among of these products Prosidol [2] demonstrated the highest effectiveness.

Prosidol is now widely used in medicinal practice for relieving painful sensations of various types. A weak inhibitory effect on intestinal peristalsis has also been observed with this agent. Besides its analgesic effects, Prosidol has a local anesthetic and a strong antitussive effect. In contrast to Promedol and Morphine, Prosidol has no observed influence on the cardiovascular system and its effective period of analgesia is 2-8 h. No development of addiction to Prosidol was observed even after extensive use over one month for the relief of severe pain in incurable cancer patients. Moreover, clinic investigations have demonstrated that Prosidol may have potential for the treatment of opiate addiction. The results of pre-clinical and clinical studies of this analgesic have been discussed at conferences and in pharmacological journals.

Discussion

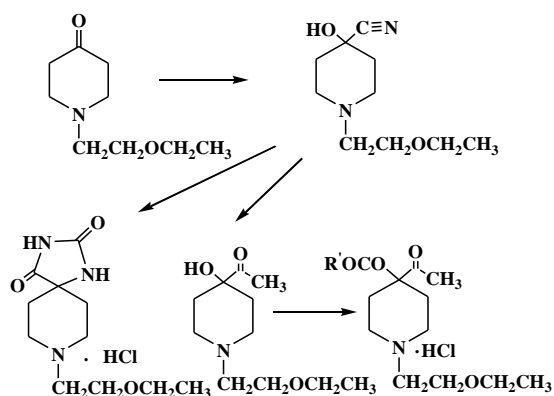
The Research traditional route is the modification of carbonyl group of N-alkoxyalkyl-, arylethylpiperidines-4 (**i**). Many new substances [3-5], possessing high pharmacological activity, have been synthesized (**ii**).



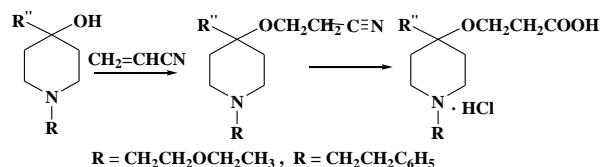
More recently our activities have been focused on studying the effects of various substituents at nitrogen and at carbon atoms C₃ and C₄ of the

piperidine ring and, in particular, the way in which their spatial orientation affects the overall pharmacological properties of the molecule. Thus different 4,4-substituted piperidines including those with $R_1 = \text{Ph}, \text{PhC}\equiv\text{C}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}, \text{NHPH}, \text{N}(\text{COR}^1)\text{Ph}$, $R_2 = \text{OH}, \text{OCOR}^1$ ($R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Ph}$) groups at the C_4 position have been synthesized by the addition of nucleophilic agents to the carbonyl groups of 4-piperidone. Many of the substances produced have demonstrated bioactivity including analgesic, local anesthetic, and antiarrhythmical effects.

The autocatalytic reaction of acetone cyanohydrine with 1-(alkoxyalkyl-, aryloethyl)-4-ketopiperidines and 1-(alkoxyalkyl-, aryloethyl)-4-hydroxy-4-acetylpiperidines gives the corresponding cyanohydrines. The stereochemistry of the reaction of 1-alkoxyalkyl-3-methyl-4-ketopiperidine with acetone cyanohydrine has been studied. It has been established that there comes the dynamic equilibrium after 72 h, it corresponds to 70 % of 1-(2-ethoxyethyl)-3e-methyl-4-hydroxy-4-cyanopiperidine stereoisomer, possessing an axial cyano group and 30 % epimer at C_4 . The conditions of the preparation of 1-(alkoxyalkyl-, aryloethyl)-piperidineoxycarboxylic acids have been elaborated by means of corresponding 4-oxopiperidines cyanohydrines. On the base of 1-alkoxyalkyl-4-ketopiperidine cyanohydrine 1-alkoxyalkyl-4-(1-piperidyl-, 4-morpholyl-, amino-)piperidino-carbonitriles and 1-piperidin-4-spiro-5'-imidazolidine-2',4'-diones have been obtained.

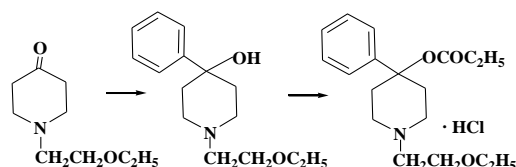


It has been shown that cyanoethylation of 1-alkoxyalkyl-, aryloethyl)-4-(H, $\text{C}\equiv\text{CH}, \text{C}\equiv\text{CPh}$)-4-hydroxypiperidines, catalyzed by alkali, occurs at room temperature. Cyanoethyl ethers of 1-alkoxyalkyl-, aryloethyl)-4-(H, $\text{C}\equiv\text{CH}$)-4-hydroxypiperidines hydrolysis requires a prolonged (15 h) heating at 90-98 °C. As a result, β -[1-alkoxyalkyl-, aryloethyl)-4-(H, $\text{C}\equiv\text{CH}$)-4-hydroxypiperidyl-4]oxypropionic acids hydrochlorides have been formed.

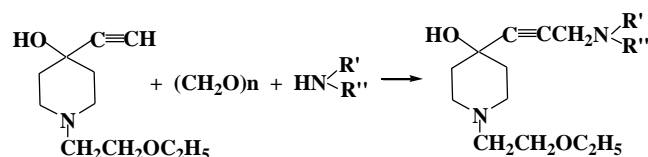


The synthesized cyanopiperidines and piperidinecarboxylic acids possess an antibacterial, analgesic, and antiarrhythmic properties. Cyanoderivatives are more toxic than corresponding acids

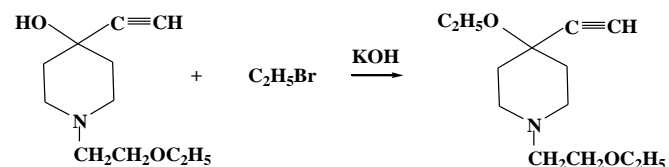
It has been found that in a number of piperidine derivatives the replacement of alkyl radical to alkoxyalkyl one leads to the extension of pharmacological action. Moreover, the nature of a substitute at C_4 of piperidine cycle has a great importance in an availability of different biological properties of a substance



Other procedures affording novel biologically active compounds have also been elaborated [6], for instance, the introduction of additional amino function in a molecule :

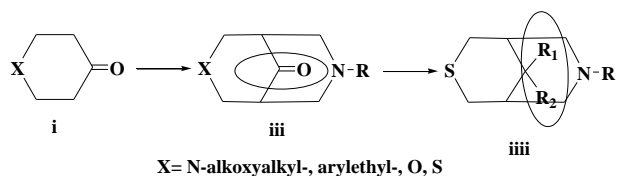


Together with acylation, various methods for modifying the hydroxyl group at the 4-position have also been studied [7] — an illustrative example is:



In the latest time the idea of the pharmacophoric piperidine fragment complication is being developed. There are alkoxyalkyl- and/or aryloethyl- radicals at nitrogen atom of piperidine ring. The main argument for carrying out of these synthetic research serves a fact that a complication of any molecular structure leads to the appearance of new properties, including pharmacological ones. And the need of Medicine in new directive efficient drugs is tremendous.

The interaction of (N-alkoxyalkyl-, aryloethyl-)piperidine-4-ones (**i**)N, tetrahydro-4H-pyran-4-one (**i**)O or tetrahydro-4H-thiapyran-4-one (**i**)S with paraform and different alkoxyalkyl-, aryloethylamines in acetic acid-methanol medium has led to 7-(alkoxyalkyl-, aryloethyl)-3-[(N-alkoxyalkyl-,N-aryloethyl-), thia, oxa]-7-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones (**ii**) [8-10].



Further modification involves a carbonyl group of bicyclic ketones (**ii**) to give compounds (**iii**) with a potential activity.

3,7-Di(2-ethoxyethyl)-, 3,7-di(3-isopropoxypropyl)-, 3,7-di(3-butoxypropyl)-, 3-(2-ethoxyethyl)-7-(2-methoxyethyl)-, 3-(2-ethoxyethyl)-7-(2-ethoxypropyl)-, 3-(2-ethoxyethyl)-7-benzyl-, 3-(2-ethoxyethyl)-7-(3-isopropoxypropyl)-, 3-(2-ethoxyethyl)-7-(3-butoxypropyl)-bicyclo[3.3.1]nonan-9-ones [89,90] are synthesized by the interaction of N-alkoxyalkylpiperidone-4 with paraformaldehyde and different primary amines (2-methoxyethylamine, 2-ethoxyethylamine, 3-isopropoxypropylamine, 3-butoxypropylamine, benzylamine) in acetic acid – methanol with a yield of 65-85 %.

The reduction by reaction Kizhner-Wolff of carbonyl compounds is concluded in its conversion to hydrozone and following decomposition of the latter to corresponding hydrocarbon and nitrogen. The interaction of 3,7-dialkoxyalkyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones with hydrazine-hydrate in presence of alkali in triethylene glycol leads to corresponding 3,7-dialkoxyalkyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes.

It is found, that the pharmacological activity of bispidines [11-13] depend on the length of alkoxyalkyl radical. Diethoxyethyl derivative possess the most acute anesthetic effect. The lengthening of alkoxyalkyl chain and replacement of one of alkoxyalkyl radicals on benzyl group lead to disappearance of anesthetic activity. It turned out, that 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes, contrary to a waiting, show a high analgesic action, as diazabicyclononanes structures do not contain in a molecule “compulsory” pharmacophoric unit, respondent for this kind of activity in a 4-phenylpiperidine analgesics family. It is known, that a presence of phenyl ring at C₄ of piperidine cycle imparts an analgesic effect to 4-phenylpiperidines. The mentioned compounds

possess antiarrhythmic action. And the replacement of one of alkoxyalkyl radical on benzyl group leads to increasing of activity.

An analysis of pharmacological properties of synthesized 7-(alkoxyalkyl-, aryloethyl)-3-[(N-alkoxyalkyl-, N-aryloethyl-), thia, oxa]-7-azabicyclo- [3.3.1]nonan-9-ones derivatives (**iii**) have shown a high antiarrhythmic activity (models of calcium chloride and oil occlusion arrhythmia) of some compound expected by us. A number of substances produces a full analgesia in contrast to tramal, medicinally used as analgesic, the later didn't possess any full analgesia in experiments on rats. This phenomenon has been very interesting and unexpected as there is no full assortment of “analgesiatropic” groups in a molecular. 7-Alkoxyalkyl-3-thia-7-azabicyclo[3.3.1]nonans (**iii**, R₁=R₂=H) as salts suppress Escherichia coli and Staphylococcus aureus in meat-peptone broth. Oxa- derivatives are toxic substances, thia- ones – low toxic and diaza- compounds have an intermediate value.

As a result of aforesaid the polycyclic compounds containing in a molecule N-alkoxyalkylpiperidine as compulsory fragment, are a perspective family of organic substances from its great potential as to unlimited possibilities to chemical modifications, as both to a search of novel effective medicinal and agricultural preparations.

It can be clearly seen that their unique biological activity, their easiness of synthesis and the ready availability of starting reagents make novel piperidine and 3-azabicyclo[3.3.1]nonane derivatives a group of compounds still showing considerable promise in the continuing search for non-narcotic analgesics and/or preparations with another kinds of pharmacological action.

The carbonyl group of 4-piperidones and 3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones have high synthetic “capabilities” and this can be exploited to provide access to a range of new compounds. Starting from various 1-(alkoxyalkyl)- or 1-(arylalkyl)-4-piperidones we plan to synthesize new 1,4,4-trisubstituted piperidines including those with amino, hydroxy, ether, thioether and other organic groups as substituents at the 4 position. Further wide variations can be achieved by heterocyclisation with the participation of the carbonyl group with the aim of generating polycyclic systems.

Conclusion

Thus, a certain chain is observed: a) a choice the Research starting objects with fixed fragments for chemical modification; b) a modification and full identification of substances; c) an evaluation of pharmacological properties; d) a revealing of the

correlation «chemical structure – pharmacological activity»; f) a sequential (possibly multiple) repetition of the points b), c), d); e) an effective preparation.

References:

1. Kurbat, N.M.; Praliyev, K.D.; et al. Neuropharmacological activity of piperidine derivatives (*Review*) // *Khim. pharm. Zh.*, Russia, 1991, 25 (7), pp. 20-29.
2. Kazakhsatn Patent N 527 (1994), Russia Patent N 126908 (1994), Switzerland Patent N 678622 (1991), Italy Patent N 1232984 (1992), Great Britain Patent N 2234241 (1992). 1-(2-ethoxyethyl)-4-phenyl-4-propionyloxypiperidine hydrogen chloride with analgesic activity (Prosidol).
3. Praliyev, K.D.; Yu, V.K.; et al. Synthesis, analgesic and psychotropic activity of 1-(2-ethoxyethyl)-3-methylpiperidine derivatives// *Khim. pharm. Zh.*, Russia, 1986, 20 (6), pp. 683-686.
4. Yesenaliyeva, M.Z.; Kurbat, N.M.; et al. Synthesis and pharmacological activity of 1-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethyl]-4-hydroxypiperidine derivatives // *Khim. pharm. Zh.*, Russia, 1991, 25 (4), pp. 22-24.
5. Praliyev, K.D.; Yu, V.K. Pharmacologically active 1-(2-ethoxyethyl) piperidines//ICNPAS-98. Book of Abstracts, Novosibirsk, Russia 1998, p.142.
6. Bazhikova, K.B.; Praliyev, K.D.; Poplavskaya, I.A. Synthesis and some transformations of 1-(2-ethoxyethyl)-4-hydroxypropyl-1-yl)piperidines//*Izv. MS-AS of Republic of Kazakhstan, Ser. Khim.*, 1998, N 3, pp.112-120.
7. Praliyev, K.D.; Botbaeva, K.A.; Poplavskaya, I.A. Synthesis of 1-(2-ethoxyethyl)-4-hydroxy-4-(3-dialkylamino-1-propyn-1-yl)piperidines//*Izv. MS-AS of*

Republic of Kazakhstan, Ser. Khim., 1998, N 3, pp. 43-50.

8. Praliyev, K.D.; Yu, V. K.; Ismagulova, N.A. Et al. Synthesis and Structure of 3-(2-Ethoxyethyl)-7R-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones // *The Jubilee Reviews of Institute of Chemical Sciences, Kazakhstan, 2001, V.76, pp. 157-163.*
9. Iskakova, T.K.; Praliyev, K.D.; Ismagulova, N.A., et.al Synthesis, Structure and Pharmacological Activity of Some of 3-(2-Ethoxyethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes//*The Jubilee Reviews of Institute of Chemical Sciences, Kazakhsatn, 2001, V. 76. pp. 198-205.*
10. Iskakova, T.K.; Shin, S.N.; Zhumanova, N.A. et.al. 7-Substituted 3-Alkoxyalkyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes as Pharmacological Active Substances // *Book “The Status and Trends of Organic Chemistry Development in Kazakhstan”, Almaty, 2002, pp. 232-235.*
11. Praliyev, K.D.; Zkaksibaeva, Zh.M.; Iskakova, T.K.; Yu, V.K. Novel 7-Aryl- and Heteroaryl-Substituted diazabicyclo[3.3.1]nonanes // *Book “The Theoretical and Experimental Chemistry”, Kazkahstan, 2002, pp. 7-10.*
12. Muhasheva, R.Dzh.; Fomicheva, Y.Y.; Praliyev, K.D.; Yu, V.K.; et al. 7-Alkoxyalkyl-7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones and Its 3-Oxa-, 3-Thia-Analogs. Book “The Theoretical and Experimental Chemistry”, Kazakhstan, 2002, pp. 109-111.
13. Yu, V.K.; Praliyev, K.D.; Shin S.N.; et al. The Influence oh Heteroatom Nature of 7-Alkoxyalkyl-3-(N-alkoxyalkyl-, thia-,aza-)7-diazabicyclo[3.3.1]nonanes on its Pharmacological Activity // *Book “The Status and Trends of Organic Chemistry Development in Kazakhstan”, Almaty, 2002, pp. 237-244.*

Поступила 10 сентября 2013 г.

УДК 66.094.3:547.821:549.514

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 НА ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Югай О.К., Михайловская Т.П., Воробьев П.Б.

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
e-mail: yu.ok@mail.com

Изучена зависимость полиморфного превращения анатаза в рутил в системах V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 от содержания V_2O_5 и ZrO_2 . Установлено, что температура и время термообработки влияют на стабильность анатаза в изученных тройных системах. Показано, что ZrO_2 замедляет полиморфное превращение анатаза в рутил, а V_2O_5 ускоряет.

Оксиднованадиевые катализаторы, модифицированные оксидами титана и циркония, широко применяются в различных окислительных процессах. Так, например, в окислении и окислительном аммонолизе органических соединений [1,2], процессах окислительного восстановления оксидов азота [3] и т.д.

На каталитические свойства модифицированных оксиднованадиевых катализаторов оказывает влияние кристаллическая модификация диоксида титана. TiO_2 может существовать в трех полиморфных модификациях: анатаз, рутил и брукит [4]. Устойчивой модификацией TiO_2 является рутил, а анатаз и брукит необратимо переходят в него.

Катализаторы на основе TiO_2 -анатаза проявляют более высокую активность в окислении метилпиридинов [5,6]. Установлено [7], что оксид ванадия VO_2 , который образуется в процессе приготовления и работы катализатора, ускоряет полиморфное превращение анатаза в рутил. В работе [8] изучено влияние некоторых оксидов металлов на полиморфное превращение анатаза в рутил в системах V_2O_5 - TiO_2 и V_2O_5 - TiO_2 - Me_xO_y , где Me_xO_y – это SnO_2 , WO_3 , Cr_2O_3 и ZrO_2 . Установлено, что диоксид циркония способен замедлять полиморфное превращение анатаза в рутил [8,9]. Показано [10], что добавки ZrO_2 повышают температуру трансформации анатаза в рутил: при прокаливании при 1000-1100 °C анатаз сохраняет свою структуру.

В связи с вышесказанным представляет интерес изучение стабильности диоксида титана в оксидной V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 системе при различном содержании исходных компонентов и продолжительности термической обработки.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализаторов использовали TiO_2 -анатаз фирмы «Kronos», V_2O_5 и ZrO_2 марки “ч.д.а.” Тщательно перемешанную и измельченную смесь оксидов прессовали в таблетки, которые спекали в муфельной печи «SNOL 8.2/1100» при варьировании температуры от 350 до 700 °C.

Количественное определение анатаза и рутила проводили методом рентгенофазовой дифракции на рентгеновском дифрактометре “ДРОН-3” с использованием $Fe-K\alpha$ -излучения. Расшифровка дифрактограммы системы V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 приведена в таблице 1. Содержание анатаза и рутила определяли по формуле Spurr A. и Myers H. [11]:

$$x_a = (1 + 1,26 I_p / I_a)^{-1} \cdot 100 \%,$$

где x_a – содержание анатаза, %; I_p и I_a – интенсивности пиков анатаза и рутила с межплоскостными расстояниями 3,52 и 3,24 Å, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Известно [8,12], что оксид ванадия (V) ускоряет полиморфное превращение анатаза в рутил при нагревании образцов V_2O_5 - TiO_2 в интервале температур 550-700 °C в атмосфере инертного газа. Наши исследования показали, что и в атмосфере воздуха при температуре 550 °C в образце V_2O_5 - TiO_2 , содержащем 10 % V_2O_5 , начинается медленный переход анатаза в рутил. Повышение температуры до 600 °C приводит к резкому возрастанию конверсии анатаза.

Таблица 1 – Расшифровка дифрактограммы системы V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 , прокаленной при 600 °C

| Θ, град | d, Å | Соединение |
|---------|-------|-------------------------------|
| 13,650 | 4,102 | V ₂ O ₅ |
| 15,100 | 3,716 | ZrO ₂ |
| 15,400 | 3,645 | ZrO ₂ |
| 15,900 | 3,523 | TiO ₂ -анатаз |
| 17,300 | 3,255 | TiO ₂ -рутил |
| 17,750 | 3,175 | ZrO ₂ |
| 19,900 | 2,844 | ZrO ₂ |
| 21,600 | 2,630 | ZrO ₂ |
| 22,350 | 2,546 | ZrO ₂ |
| 23,900 | 2,389 | TiO ₂ -анатаз |
| 26,230 | 2,190 | TiO ₂ -рутил |
| 30,700 | 1,896 | TiO ₂ -анатаз |
| 31,500 | 1,853 | ZrO ₂ |
| 34,600 | 1,705 | TiO ₂ -анатаз |

Установлено, что через 4 ч нагревания 77 % анатаза превращается в рутил, а при температуре 700 °С конверсия анатаза в рутил достигает 90 %. Из таблицы 2 видно, что на стабильность анатаза существенное влияние оказывают температура и соотношение оксидов металлов, присутствующих в оксидной V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ системе. Повышение температуры термообработки приводит к возрастанию скорости перехода анатаза в рутил.

Таблица 2 - Влияние температуры термообработки (4 ч) на конверсию анатаза в рутил в тройной системе V₂O₅-TiO₂-ZrO₂, содержащей 10 % V₂O₅ и 0 (I), 20 (II), 30 (III), 40 (IV), 60 (V) и 70 (VI) % ZrO₂

| T, °C | Конверсия анатаза в рутил, % | | | | | |
|-------|------------------------------|------|------|------|------|------|
| | I | II | III | IV | V | VI |
| 350 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 600 | 77,0 | 40,0 | 20,0 | 14,4 | 10,3 | 8,7 |
| 700 | 90,0 | 75,1 | 63,0 | 50,2 | 30,1 | 19,6 |

Увеличение содержания ZrO₂ в оксидной системе способствует сохранению анатазной модификации TiO₂. Так, например, при

температуре 600 °С увеличение количества ZrO₂ от 20 до 60 % снижает конверсию анатаза в 4 раза (с 40 до 10,3 %). При более высокой температуре также наблюдается понижение скорости превращения анатаза в рутил. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что содержание в оксидной V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ системе диоксида циркония в количестве от 20 до 70 % способствует стабильности анатазной модификации диоксида титана.

Исходя из этого, нами было изучено влияние продолжительности термообработки на конверсию анатаза в рутил в оксидной системе V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ с различным соотношением исходных компонентов (рисунок 1). Из представленных на диаграмме данных видно, что увеличение продолжительности термообработки до 10 ч приводит к тому, что в исследованных образцах, содержащих 10 и 30 % V₂O₅, конверсия анатаза составляет 50 и 70 %, соответственно. Полученные результаты еще раз свидетельствуют о том, что пентоксид ванадия ускоряет переход анатаза в рутил в оксидной системе V₂O₅-TiO₂-ZrO₂.

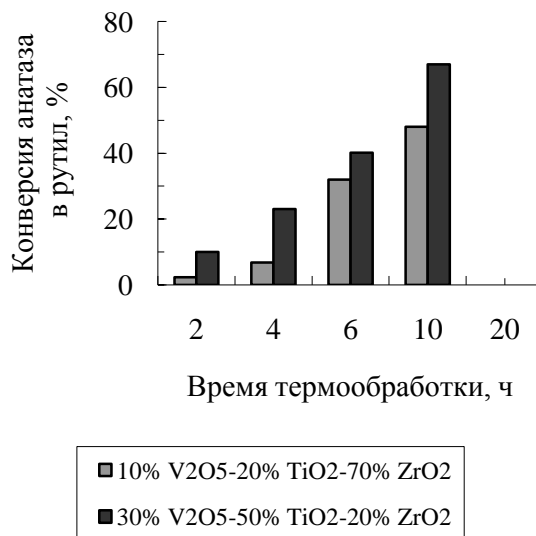


Рисунок 1 - Влияние продолжительности термообработки при 600 °С на конверсию анатаза в рутил в оксидной системе V₂O₅-TiO₂-ZrO₂

Из представленных данных видно, что температура и соотношение оксидов V₂O₅, TiO₂ и ZrO₂ влияют на стабильность анатаза. Увеличение количества диоксида циркония от 10 до 30 % в оксидной системе V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ влияет на конверсию анатаза, которая зависит от концентрации диоксида циркония в образцах. Экспериментальные данные, представленные

на рисунке 2, показывают, что в образце, содержащем 5 % V_2O_5 и 10 % ZrO_2 , конверсия анатаза в рутил при температуре 600 °C составляет 20 %, в то время как при содержании 10 % V_2O_5 эта величина достигает 42 %, а в образцах с 15 % V_2O_5 – 87,5 %.

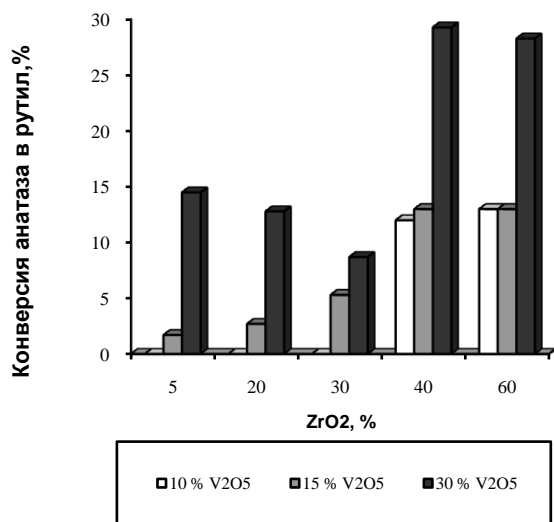


Рисунок 2 – Влияние содержания ZrO_2 на конверсию анатаза в оксидной системе V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 , содержащей 10, 15 и 30 % V_2O_5

Из рисунка 2 видно, что увеличение количества второго компонента этой системы – диоксида циркония замедляет полиморфное превращение анатаза в рутил, в результате чего уменьшается конверсия анатаза в рутил. Из полученных нами результатов следует, что в оксидной V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 -системе диоксид циркония тормозит переход анатаза в рутил и тем самым способствует сохранению анатазной модификации TiO_2 . Так, для образца, содержащего 15 % V_2O_5 , повышение количества ZrO_2 до 15 % приводит к снижению конверсии анатаза до 81,5 %. Добавление 20 % ZrO_2 приводит к уменьшению степени превращения анатаза в рутил до 69 %, а для образца, содержащего 30 % ZrO_2 , конверсия анатаза в рутил составляет только 11 %. В образцах, содержащих 10-15 % V_2O_5 и 45 % ZrO_2 , практически не наблюдается перехода анатаза в рутил.

Таким образом, изучена стабильность анатаза при разных температурах в системе V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 при варьировании содержания исходных компонентов и времени 11. phase by addition of mixed zirconia and silica dopants // *Ceram Int.* – 2006. - Vol.32. – P. 235-239

термообработки. Установлено, что при температуре 350 °C анатаз не претерпевает изменений в изученной оксидной системе, а повышение температуры до 600-700 °C вызывает полиморфное превращение анатаза в рутил. Показано, что 5-15 % V_2O_5 приводит к увеличению конверсии анатаза, а введение в систему V_2O_5 - TiO_2 - ZrO_2 5-45 % ZrO_2 стабилизирует анатазную модификацию диоксида титана. Полученные результаты могут представлять интерес при создании эффективных катализаторов окислительных превращений органических соединений.

Литература:

1. Суворов Б.В. Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата: Наука. - 1971. - 207 с.
2. Pat. USA 5 698 701 (16.12.1997). Catalytic composition for the oxidative ammonolysis of alkyipyridines / Sembaev D.Kh., Ivanovskaya F.A., Guseinov E.M., Chuck R.J.
3. Marcotte N., Coq B., Savill-Jovitt C., Bichon P., Cavalier R., Durand R., Harle V., Marques R., Rohart E. Multi-component Zirconia-Titania Mixed Oxides: Catalytic Materials with Unprecedented Performance in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ after harsh hydrothermal ageing // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2011. - Vol. 105. – P. 373-376.
4. Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation // *J. Mater. Sci.* - 2011. - Vol. 46. – P. 855-874
5. Heinz D., Hoelderich F.W., Krill S., Boeck W., Huthmachery K. V_2O_5/TiO_2 Catalysts for the Vapor-Phase Oxidation of β -Picoline: Influence of the TiO_2 -Carrier // *J. Cat.* – 2000. – Vol. 192. – P.1-10.
6. Yugay O., Mikhailovskaya T., Sembaev D., Vorobyev P. Oxidation of 3- and 4-methylpyridines on vanadia-anatase and vanadia-rutile catalysts // *Eur.Chem.-Tech. J.* - 2012. - № 4. - P. 337-342.
7. Rey L., Martino R., Gambaro L., Thomas H. Influence of V+4 in the kinetics of the reaction anatase-rutile // *Lat. Am. Chem. Eng. Appl. Chem.* – 1986. - Vol. 16. – P. 231-237.
8. Sembaev D.Kh., Ivanovskaya F.A., Saurambaeva L.I., Yugay O.K., Mikhailovskaya T.P. Effect of some oxides of metals of IV and VI groups of the Periodical System upon polymorphic transformation of anatase into rutile // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2008. - Vol. 93. – P.211-218
9. Kim J., Song K.C., Foncillas S., Pratsinis S.E. Dopants for synthesis of stable bimodally porous titania // *J. Europ. Ceram. Soc.*. – 2001. - Vol. 21. – P. 2863-2872.
10. Reddy D.J., Holmes J.D., Morris M.A. Preparation of a highly thermally stable titania anatase

12. Spurr R.A., Myers H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer // Anal. Chem. – 1957. - Vol. 29. – P.760-762.

13. Nogier J. P., De Kersabiec A. M., Fraissard J. Thermal evolution of TiO₂-V₂O₅ interface // Appl. Catal. A. Gen. – 1999. - Vol. 185. – P. 109-121.

Поступила 1 сентября 2013 г.

УДК 004.056

ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ УТЕЧКИ АКУСТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ИЗ ПОМЕЩЕНИЙ

Аманжолова С.Т., Костюченко А.И.

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,
e-mail:shokataeva@gmail.com

В данной статье рассматриваются методы исследования утечек акустической информации из закрытых помещений. Рассмотрены способы недопущения несанкционированного съема информации их закрытых помещений. Предложен комплекс мер с применением специализированного оборудования по выявлению незаконных закладочных устройств.

Информационное обеспечение является основой любой деятельности людей, а информация становится одним из важных средств решения проблем различных государственных и коммерческих структур, отдельных людей. При этом ценная конфиденциальная информация обладает качествами товара, поэтому она может добываться и в целях последующей продажи заинтересованным лицам и организациям [1].

Повышенный интерес в получении речевой информации объясняется следующими ее свойствами [2]:

- особый уровень конфиденциальности (очень часто устно делаются такие сообщения (распоряжения), которые не могут быть доверены другому носителю);
- оперативность приема (речевая информация может быть перехвачена (и соответственно использована) в момент ее сообщения);
- высокий уровень идентифицируемости (перехваченная речевая информация является по существу документом с личной подписью того человека, который озвучил сообщение);
- наличие эмоционального оттенка (позволяет сделать заключение о личном отношении говорящего к сообщению).

Эти особые свойства речевых сообщений очень часто вызывают интерес у преступных сообществ и недобросовестных конкурентов. Обычно это относится к информации, которая позволяет конкурентам заключить выгодный для себя контракт или воспользоваться результатами чужого труда, не вкладывая

средства в проведение собственных исследований или приобретение этих результатов законным путем. Таким образом, можно утверждать, что защита конфиденциальной информации вообще, а речевой особенно, это «краеугольное» начало благосостояния как личности, так и любого учреждения. Одним из объектов, где наиболее часто происходит съем акустической информации, является помещение, где происходят конфиденциальные переговоры. Для незаконного добывания информации в данном случае используются различные методы. Особое место среди них занимает съем информации с помощью намеренно внедренных в помещение и подключенных к средствам обработки информации или каналам связи устройств для негласного съема информации. В общем виде под несанкционированным съемом информации (НСИ) понимается незаконное получение конфиденциальной информации, в том числе и с использованием различных технических средств.

Одним из способов НСИ является использование **закладных устройств (ЗУ)**, скрытно внедряемых (закладываемых или вносимых) в места возможной циркуляции конфиденциальной информации [3]. Номенклатура таких устройств на сегодняшний день чрезвычайно обширна. Она включает средства перехвата информации по каналам связи, диктофоны, радиомикрофоны, сетевые микрофоны, устройства скрытого видеонаблюдения, стетоскопы, преобразователи (усилители) информативных сигналов и т.п.

Современные ЗУ, как правило, отличаются хорошим качеством маскировки, высокими техническими характеристиками и простотой установки.

Хорошо известно, что защита акустической информации является довольно дорогим и сложным мероприятием. Поэтому на практике для ведения закрытых переговоров в учреждении обычно имеются специально выделенные помещения (актовые залы, конференц-залы и т.д.) с гарантированной (по заданной категории) защитой акустической информации – так называемые выделенные помещения (ВП). Кроме таких помещений, сотрудникам служб безопасности часто приходится производить «зачистку» служебных кабинетов руководителей учреждений, где могут проходить конфиденциальные переговоры. Выявление и нейтрализация внедренных в выделенные (специальные) помещения устройств для НСИ – одно из важных направлений по защите акустической информации.

К настоящему времени накоплен большой опыт организации и проведения поисковых работ по выявлению ЗУ, внедренных в помещения [4]. Специалистам хорошо известно, что наиболее полными по объему и номенклатуре проводимых поисковых работ являются **комплексные специальные проверки (КСП)** выделенных помещений. Такие проверки проводятся, как правило, специалистами – поисковиками (имеющими специальную лицензию) при аттестации выделенных помещений. Они требуют длительного времени, значительных материальных затрат и проводятся, как правило, не чаще одного раза в год. Вместе с тем для постоянного поддержания необходимого состояния информационной безопасности учреждения со стороны служб безопасности необходимо гораздо чаще применять другие (в отличие от КСП) виды контроля помещений, в которых могут происходить конфиденциальные переговоры. В реальности оказалось, что в общем случае наиболее часто производятся следующие виды контроля:

- визуальный осмотр помещения;
- профилактический периодический контроль помещений;
- разовый контроль помещения перед проведением в нем совещаний;
- проверка помещения после проведения в нем капитального ремонта.

В настоящее время разработано и применяется на практике значительное количество различных приборов отечественного

и импортного производства, способных по отдельности решать вышеперечисленные задачи [5]. Приобретение службами безопасности полного комплекса таких приборов является весьма дорогим удовольствием, которое может позволить себе далеко не каждое даже солидное учреждение. Поэтому естественным является желание специалистов служб безопасности иметь универсальный прибор. В настоящее время к таким приборам можно отнести известные специалистам универсальные приборы типа: ST-031 / 031P «Пиранья» (рисунок 1), ST-032, ПК-6М и др. Указанные приборы имеют достаточно высокие тактико-технические характеристики, просты в применении, удобны в работе и имеют относительно невысокую стоимость. Вместе с тем, как показывает практика, многие принципиально важные, на взгляд авторов, тактико-технические вопросы применения универсальных приборов остаются за кадром.



Рисунок 1 - Прибор ST-031 / 031P «Пиранья»

Рассмотрим наработанные и апробированные на практике различные варианты решения вышеперечисленных задач на примере универсального прибора **ST-031 / 031P «Пиранья»**. Следует отметить, что рассматриваемые подходы к решению поставленных задач в целом сохраняют свою силу и при использовании других универсальных приборов.

Выявление ЗУ, использующих электромагнитный канал, целесообразно производить в режиме высокочастотного детектора-частотомера [6]. В данном режиме прибор обеспечивает прием радиосигналов в диапазоне от 30 до 2500 МГц. При этом в каждый конкретный момент времени на фоне реальной помеховой обстановки принимается и

детектируется наиболее мощный из всех радиосигналов. Вывод сигнала для слухового контроля и анализа осуществляется или в виде чередующихся тональных посылок (щелчков), или в виде аудиосигнала, который может прослушиваться и соответственно идентифицироваться как опасный (или неопасный), как на встроенный громкоговоритель (при открытом проведении поиска), так и на головные телефоны (при скрытом проведении поиска).

Для повышения помехоустойчивости в приборе предусмотрена возможность выбора и установки необходимого порога обнаружения (ПО), что дает возможность работы с прибором при наличии электромагнитного шума в контролируемом пространстве.

Удачным решением в приборе является возможность многоаспектного контроля фиксируемого сигнала. А именно, принимаемый прибором сигнал, отображается на двухстрочном индикаторе с 40-сегментной шкалой. Наличие двухстрочного индикатора позволяет оператору предварительно идентифицировать принятые сигналы по **усредненному значению** (верхняя шкала) и **пиковому значению** (нижняя шкала). Соответственно в верхней строке будут преобладать сигналы с постоянной несущей частотой (без модуляции и частотомодулированные), а на нижней строке будут фиксироваться сигналы, близкие к импульсным видам (например, сигналы с амплитудной и импульсной модуляцией). Наличие индикации на двух шкалах говорит о смешанном виде сигнала (например, телевизионного сигнала).

При анализе принятых электромагнитных излучений полезной возможностью для идентификации сигналов (в том числе и «сложных» видов), является предусмотренное в приборе **измерение текущих значений частоты** принятого радиосигнала [7]. При этом, если частота измеряемого сигнала является нестабильной (например, «сложный» вид сигнала), целесообразно использовать возможности прибора по оценке степени изменчивости частоты принимаемого радиосигнала. Для этого в приборе предусмотрена специальная вычислительная процедура, результаты которой отображаются на экране дисплея в виде тонкой горизонтальной линии, длина которой динамически изменяется в зависимости от характера сигнала. Линия отображается непосредственно над цифровыми символами текущих значений частоты принимаемого

сигнала, и ее длина обратно пропорциональная стабильности частоты, т.е. чем выше изменчивость радиосигнала, тем короче длина индицируемой линии.

В случае уверенного приема сигнала с заведомо известными параметрами на дисплее появляется надпись с идентификацией сигнала под цифровой шкалой уровня сигнала [8]. Например, при обнаружении сигналов сотовой связи стандартов GSM – надпись «GSM», DECT – надпись «DECT».



Рисунок 2 - Основные элементы прибора «Пиранья»:

1 – основной блок управления, обработки и индикации; 2 – высокочастотная антенна; 3 – магнитный датчик; 4 – виброакустический датчик; 5 – насадка типа «крокодил»; 6 – адаптер сканирующего анализатора проводных линий; 7 – дифференциальный адаптер проводных линий; 8 – соединительный кабель для подключения магнитного и инфракрасного датчика

Для выявления особенностей **практического поиска радиомикрофонов (РМ), телефонных радиопередатчиков (ТРП) с использованием прибора «Пиранья»** необходимо отметить наиболее общие тактические аспекты, которые необходимо учитывать при выполнении поисковых работ (подробности работы с прибором изложены в описании):

- перед началом поиска необходимо отключить от сети электрорадиоприборы и осветительные приборы (они должны быть исследованы каждый в отдельности);
- для активизации искомых средств НСИ необходимо включать тестовый источник звука – «озвучку»;
- если не требуется скрытность проведения работ, то наилучший эффект для обнаружения и локализации ЗУ дает сочетание амплитудного метода (АМ) и метода акустозавязки (АЗ);

- при проведении скрытного поиска ЗУ необходимо ориентироваться только на АМ с прослушиванием детектированных сигналов через головные телефоны;

- особое внимание при поиске необходимо обращать на радиоизлучения в диапазоне 60 – 640 МГц, как наиболее типичные для использования РМ и ТРП.

Поиск ЗУ с помощью прибора традиционно осуществляется путем планомерного обхода помещения с перемещением вдоль стен, обследованием мебели и других потенциально опасных предметов [9]. Высокочастотная телескопическая антенна, входящая в состав прибора, является наиболее чувствительной, поэтому поиск ЗУ целесообразно начинать с использованием телескопической антенны. Важно отметить (эту процедуру часто игнорируют пользователи), что при обследовании конкретной зоны антенну необходимо ориентировать в разных плоскостях (в пределах максимального телесного угла 360 градусов), совершая плавные, медленные повороты антенны, добиваясь при этом максимального уровня сигнала. Для достижения большей вероятности обнаружения и исключения ложных срабатываний в процессе поиска, антенну прибора целесообразно держать на расстоянии не более 20 – 25 см от обследуемых поверхностей и предметов, не касаясь при этом осматриваемых поверхностей объектов [10].

Наиболее существенные моменты для процедуры обнаружения ЗУ. При приближении антенны прибора к месту размещения ЗУ напряженность электромагнитного поля возрастает, соответственно повышается и уровень сигнала на его входе. При этом с превышением уровня входного сигнала относительно установленного ПО увеличивается количество окрашенных секторов одной из строк индикатора уровня и начиная с четвертого (отсчет от нулевой отметки) возрастает частота щелчков звуковой сигнализации в режиме «TONE», а при включении режима «AUD» и динамика громкоговорителя может произойти «акустозавязка».

Наиболее существенные моменты для процедуры локализации ЗУ. Локализацию местонахождения ЗУ целесообразно проводить с использованием метода АЗ. При этом (в случае отсутствия ограничений на использование метода АЗ) динамик встроенного громкоговорителя прибора следует ориентировать в сторону обследуемых поверхностей. Значение громкости в случае

использования метода ЗУ должно быть установлено не менее 3/4 от максимума. В противном случае эффект «акустозавязки» может проявляться недостаточно явно.

Обнаружение и локализация различных видов сигналов. При обнаружении ЗУ с частотномодулированным сигналом увеличивается количество окрашенных секторов верхней шкалы индикатора уровня сигнала. При приближении к источнику сигнала осуществляется «захват» частоты и на индикаторе фиксируется ее значение по результатам нескольких измерений. Идентификация обнаруженных радиоизлучений возможна при включении режима «AUD» и прослушивании демодулированного сигнала.

Процедура локализации ЗУ с частотномодулированным сигналом проводится методом АЗ путем сужения зоны обследования до 10 – 15 см. Для этого необходимо постепенно уменьшать громкость (кнопка « – »), изменять границы динамического диапазона (кнопка «SET»), увеличивая вручную ПО до пропадания сигнала. При этом необходимо постоянно наблюдать за показаниями частотомера: значение частоты не должно изменяться при сужении зоны обследования. Путем перемещения прибора необходимо добиться появления сигнала от источника излучения, затем повторить действия до локализации источника излучения.

При обнаружении ЗУ, имеющего маскированный радиоканал, а также цифровую модуляцию, эффект АЗ и прослушивание демодулированного сигнала отсутствует, и соответственно процедура локализации закладки затруднена [11], поэтому в основе обнаружения таких ЗУ лежит использование метода АМ в чистом виде. Идентифицирующим признаком ЗУ с цифровой модуляцией является то, что индикация сигнала будет происходить на нижней шкале индикатора. Дополняющим фактором для обнаружения таких сигналов может быть простой прием. Если выключить источник тестовой фонограммы и создать в проверяемом помещении короткий резкий звук (сильный хлопок, удар по крышке стола и т.п.), то можно зафиксировать характерные изменения демодулированного сигнала на слух в режиме «AUD», изменение осциллограммы в режиме «OSC» и спектрограммы в режиме «SA».

Тактические особенности поиска ТРП. Перед началом поиска необходимо снять трубку телефонного аппарата. Собственно поиск ТРП проводится в два этапа. Сначала на наличие ТРП проверяются сами телефонные аппараты.

Установленный в аппарате ТРП проявляется точно так же, как и РМ. При приближении антенны прибора к телефонному аппарату реагируют средства звуковой (в режиме «TONE») индикации, индикатор уровня сигнала и частотомер. При переключении в режим «AUD» в динамике или в головных телефонах прослушивается либо непрерывный, либо прерывистый тональный сигнал телефонной станции. Далее поиск ТРП осуществляется путем обхода помещения вдоль абонентской телефонной линии и выявления на ней мест с возрастанием до максимума уровня радиосигнала. В этих случаях практически всегда существует необходимость проверки линии вплоть до основного распределительного щита. Особое внимание при поиске следует обращать на распределительные коробки и места, где линия проложена скрытой проводкой. Установленные на линии ТРП локализуются в основном методом АМ, дополняемым проверкой на возникновение «акустозавязки».

Обнаружение радиосредств НСИ, установленных в электросети, и их локализация с помощью «Пирани» осуществляется теми же методами, которые были описаны выше. В процессе поиска поочередно исследуются: собственно контур электросети (с отключением потребителей), имеющиеся осветительные приборы и электроаппаратура путем последовательного их подключения и проверки.

Поиск радиостетоскопов имеет определенные особенности, обусловленные способами их применения. Поэтому для обнаружения сигнала радиостетоскопов необходимо обследовать все реально доступные внешние поверхности ограждающих помещение конструкций. В контролируемую зону необходимо включить также трубы отопления и водоснабжения. Как показывает практика, в подавляющем большинстве радиостетоскопы используют открытый радиоканал, что в определенной степени упрощает идентификацию сигнала за счет возможности анализа принятого сигнала «на слух» в режиме «AUD». Процедура локализации радиостетоскопа осуществляется методом АМ, дополняемым при необходимости использованием режимов «OSC» и «SA».

Поиск скрытых видеокамер с радиоканалом передачи изображения сопряжен с некоторыми трудностями, которые определяются сходством сигнала радиопередатчика от видеокамеры с сигналами радиопередатчиков телевизионного вещания. В данном случае можно рекомендовать

следующий апробированный тактический прием. Для уверенного обнаружения сигнала радиопередатчика видеокамеры необходимо закрыть окна шторами или жалюзи, оставив включенным внутреннее освещение. Далее необходимо произвести несколько раз включение и выключение освещения. В этом случае при включенном режиме «AUD» должны прослушиваться отчетливые изменения тона протектированного сигнала (в такт включению и выключению света). Для повышения надежности распознавания необходимо включить режим «OSC» и убедиться в изменении структуры сигнала по осциллограмме при включении и выключении освещения. Важной деталью для обнаружения видеокамер является то, что в подавляющем большинстве случаев радиопередатчики телевизионного вещания работают на частотах до 2300 МГц. Это означает, что обнаружение подозрительного радиосигнала на частотах вне диапазона телевизионного вещания практически однозначно свидетельствует о работе радиопередатчика скрытой видеокамеры. Процедура по локализации таких средств осуществляется методом АМ [12].

Тактические особенности использования прибора для выявления средств НСИ использующих, проводные каналы. Как показывает анализ результатов практических работ, основными видами проводных линий, наиболее опасных с точки зрения установки средств НСИ, являются линии электросети (высокопотенциальные линии), абонентские телефонные линии и линии систем пожарной и охранной сигнализации (низкопотенциальные линии).

При анализе электрических каналов прибор обеспечивает прием и отображение параметров сигналов проводных линий (электрических, телефонных, вычислительных сетей, пожарной и охранной сигнализации и т. п.) в режиме сканирования – автоматического или ручного. Применение различных режимов сканирования дает возможность «тактического маневрирования» в зависимости от решаемых поисковых задач. Так, автоматическое сканирование обычно применяется для ускоренного поиска подозрительных сигналов. Режим ручного сканирования необходим для детального исследования сигналов. В приборе выбраны значения шагов перестройки, которые составляют 5 кГц при автоматическом и 1 кГц при ручном (более точном) сканировании. Частотный диапазон, установленный в приборе для анализа проводных линий, составляет до 15 МГц. Изучение частотных характеристик

изъятых в проводных линиях средств НСИ показывает, что при наличии такого диапазона имеется возможность анализа практически всех опасных электрических сигналов. Для удобства и адаптации настройки прибора к условиям поиска, повышения достоверности обнаружения в приборе предусмотрена возможность выбора направления и скорости автосканирования, а также два варианта установки необходимых границ диапазона перестройки (задание начальной и конечной частоты или задание центральной частоты перестройки и ширины диапазона) [13].

Особенности идентификации обнаруженных сигналов в контролируемых проводных линиях. Идентификация сигналов осуществляется либо визуально – на основе анализа выводимой на экран дисплея панорамы, отображающей частотные составляющие спектра принятого сигнала и его уровень на каждой из них, либо на основе непосредственного слухового контроля принятого сигнала путем вывода его на встроенный громкоговоритель или головные телефоны. Слуховой контроль является, на взгляд авторов, более объективным, но он может быть осуществлен только при ручном режиме сканирования (в случае точной настройки). Немаловажной для проведения поисковых действий является и характеристика технических возможностей подключения прибора к анализируемой линии. В этой связи отметим, что подключение прибора к линии производится через универсальный адаптер с комплектом насадок типа «220», «крокодил» и «игла», что является достаточно удобным для осуществления большинства видов контроля проводных линий.

Еще одна важная техническая деталь – **адаптер оснащен устройством ослабления сигналов по входу**, которое при необходимости включается специальным переключателем на корпусе адаптера, а также двумя светодиодами для индикации наличия в проводной линии переменного или постоянного напряжения. При этом имеется возможность исследования как обесточенных, так и находящихся под напряжением линий с постоянным или переменным напряжением (до 600 В). Опыт показывает, что при проверке проводных линий наибольшее внимание следует уделять исследованию диапазона 40 – 2500 кГц, как наиболее типичного для использования проводных ЗУ. Значительно реже встречаются ЗУ с частотами около 7 МГц и выше. Для обеспечения гарантированной надежности обнаружения сигналов ЗУ должна быть

проанализирована и верхняя граница диапазона – 15 МГц.

При работе с прибором при исследовании проводных линий необходимо придерживаться следующих общих тактико-технических моментов:

- проверяется соответствие количества и назначение реально существующих в контролируемом помещении проводных линий по схемам их прокладки;
- выбираются наиболее удобные наконечники к щупам применительно к типу и особенностям прокладки имеющихся проводных линий;
- вначале сканируется диапазон до 10,450 МГц и после завершения 2 – 3 циклов устанавливается верхняя граница диапазона на уровне 15 МГц;
- в процессе исследования изучаются наиболее характерные особенности изображения панорамы в целях определения частотных составляющих, превышающих уровень общего фона;
- при необходимости исследуемый диапазон разбивается на отдельные интервалы и сканируется дополнительно. При этом обращается внимание на наиболее интенсивные составляющие частот;
- вначале исследования устанавливается ПО сигнала на уровне 10 – 15%. В последующем в зависимости от характера изображения панорамы выбирается наиболее удобный для анализа уровень порога;
- для удобства исследования сигналов после прохода нескольких циклов сканирования можно установить порог «автостопа». При этом для анализа слабых сигналов можно выбрать амплитудный диапазон (0,1 – 1 мВ).

Если исследуемое помещение включено в план регулярных проверок, то необходимо воспользоваться предусмотренным в приборе режимом сохранения в энергонезависимой памяти панорамы (осциллограмм, спектрограмм) необходимых частотных интервалов, что дает возможность сравнения результатов анализа поисковых действий, проведенных в различное время.

Наиболее важные тактико-технические особенности, определяемые спецификой исследования линий каждого вида. Проверку наличия в электросети ЗУ, принимающих акустические сигналы из помещения, питающихся от сети и передающих информацию на высокой частоте по ее проводам, целесообразно начинать с сетевых розеток [14]. При этом для уменьшения уровня помехового фона следует отключить все

электроприборы и аппаратуру, размещенную в контролируемом помещении. Если в процессе исследования обнаружен сигнал, содержащий признаки модуляции акустикой помещения, то для локализации его источника может быть использован метод АЗ путем поочередного подключения прибора ко всем розеткам в проверяемом помещении. Аналогичную проверку следует провести на элементах линий, питающих электроосветительные приборы. В процессе исследования после проверки силовых линий и линий, питающих осветительные приборы, необходимо проверить тройники, удлинители и другие электропотребляющие средства путем их поочередного подключения к электросети.

Проверка проводных линий систем пожарной и охранной сигнализации, а также линий неизвестного предназначения аналогична проверке линий электросети.

Проверка телефонных линий производится аналогично вышеописанной тактике поиска ЗУ. При анализе телефонной линии дополнительно необходимо решать задачу выявления факта использования линии за счет линейного высокочастотного (ВЧ) навязывания. Основным признаком факта линейного ВЧ-навязывания является наличие в линии немодулированного стабильного зондирующего сигнала на частотах не ниже 150 кГц.

Рассматривая режим детектора ИК-излучений в работе прибора, принципиально следует выделить два вида ИК-каналов утечки информации. Один из них создается за счет применения технических средств с передачей в ИК-диапазоне перехваченной акустической информации в контролируемом помещении информации. Другой канал (его называют оптико-электронный или лазерный) возникает при облучении стекол оконных проемов направленным лучом источника ИК-излучения и приеме отраженного сигнала, промодулированного акустикой помещения.

Тактические варианты обнаружения прибором сигналов за счет применения технических средств с передачей в ИК-диапазоне

В этом режиме прибор обеспечивает обнаружение источников ИК-диапазона в исследуемой зоне, их детектирование и вывод принимаемых сигналов для слухового контроля и анализа в виде либо чередующихся тональных посылок (щелчков), либо аудиосигналов на встроенный громкоговоритель и на головные телефоны. Второй вариант прослушивания принятого сигнала является, на взгляд авторов,

более информативным для идентификации сигнала. Характерной особенностью работы прибора является то, что в процессе исследования в каждый конкретный момент времени на фоне реальной обстановки в ИК-диапазоне принимается и детектируется наиболее мощный из всех сигналов. Его уровень относительно установленного порога обнаружения прибора отображается на индикаторе жидкокристаллического дисплея с 21-сегментной шкалой. Важно отметить, что в зависимости от целей и условий поиска предусмотрена возможность установки наиболее рационального порога обнаружения прибора. При обнаружении прибором сигналов за счет применения лазерного канала индикатором будет регистрироваться мощный немодулированный сигнал, направленный на оконный проем извне.

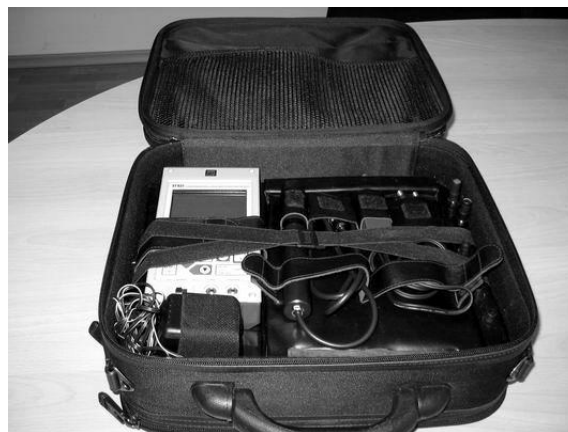


Рисунок 3 - Прибор «Пирания» в комплекте

Специфика применения ИК-закладок определяет необходимость обеспечения «прямой видимости» между передатчиком закладки и приемником ИК-излучений. Поэтому путь излучения передатчика из помещения наружу может проходить только через оконные проемы. С учетом этих особенностей тактика обнаружения опасных ИК-сигналов заключается в том, что начинать поиск необходимо от окон исследуемого помещения с постепенным перемещением в глубь его. Поскольку у искомого ИК-передатчика, как правило, достаточно узкая диаграмма направленности, а угол зрения датчика прибора составляет 30°, необходимо плавно изменять пространственную ориентацию датчика. Признаком наличия ИК-излучения является появление окрашенных сегментов шкалы индикатора уровня и щелчков звуковой индикации в режиме «TONE» после окрашивания 4-го элемента шкалы. Анализ

обнаруженных сигналов может производиться на слух в режиме «AUD», а также визуально с использованием встроенного осциллографа и анализатора спектра [15].

Локализация источников ИК-излучения осуществляется методом АМ. Основными особенностями тактики выявления ИК-каналов являются:

- для поиска ЗУ выбирается период времени, когда в окна контролируемого помещения не попадают прямые солнечные лучи;
- при поиске в проверяемом помещении выключаются лампы накаливания и источники интенсивного теплового излучения.

В режиме детектора НЧ магнитных полей прибор обеспечивает прием на внешнюю магнитную антенну и отображение параметров сигналов от источников НЧ электромагнитных полей с преобладающей магнитной составляющей поля в диапазоне от 300 до 5000 Гц. Идентификация сигналов и их источников осуществляется на основе анализа выводимой на экран дисплея осциллограммы, отображающей форму принятого сигнала и текущее значение его амплитуды. Повышение достоверности идентификации обнаруженных сигналов и их источников обеспечивается возможностью одновременного просмотра изображения на экране дисплея и прослушивания фоновой обстановки в контролируемом помещении с использованием встроенного громкоговорителя или головных телефонов.

Для работы в условиях сложной помеховой обстановки в контролируемой зоне предусмотрен так называемый дифференциальный режим антенны, вводимый в действие переключателем на ее корпусе. Такой режим позволяет вычлечь общий уровень помех и фиксировать только сигнал от анализируемого устройства [16].

Наиболее важные тактические особенности реализации этого режима:

- перед проведением проверочных работ целесообразно выключить в помещении люминесцентные светильники, а антенну прибора при необходимости включить в дифференциальный режим (переключатель на корпусе антенны поставить в соответствующее положение);
- потенциальные источники опасных НЧ магнитных полей следует проверять отдельно, включая их в работу поочередно.

При исследовании с помощью прибора технических средств, находящихся в помещении, имеется возможность оценки дальности распространения НЧ магнитных

полей и особенностей их спектра. Для этого первоначально магнитная антенна прибора размещается в непосредственной близости к исследуемому объекту и по осциллограмме фиксируется относительный уровень поля. Удаляясь от исследуемого средства и изменяя пространственную ориентацию антенны, можно оценить дальность уверенного приема низкочастотного сигнала.

Применительно к усилителям звуковой частоты, имеющим выходной трансформатор, с помощью прибора можно оценить дальность уверенного (разборчивого) приема речевого (тестового) сигнала. Такая оценка может послужить основой для правильного выбора мест установки соответствующих средств.

Для поиска скрытой проводки с помощью прибора необходимо последовательно обойти все стены помещения, располагая магнитную антенну в непосредственной близости к ним, зафиксировать область возрастания уровня поля и путем перемещения антенны по горизонтали и вертикали определить прохождение трассы скрытой проводки.

Особенности практического использования прибора для оценки эффективности акустической, виброакустической защиты и звукоизоляции помещений

Объединение этих направлений использования прибора определяется общностью источников возникновения каналов утечки информации (речевой сигнал в акустическом диапазоне), сходством приемов контроля и практической идентичностью задействования возможностей прибора. Можно выделить следующие особенности реализации указанных режимов. В режиме акустического (виброакустического) приемника прибор обеспечивает прием от внешнего акустического (виброакустического) датчика и отображение параметров низкочастотных сигналов в диапазоне от 300 до 6000 Гц. Состояние акустической (виброакустической) защиты помещений с помощью прибора может оцениваться как количественно, так и качественно. **Количественная оценка состояния защиты** осуществляется на основе анализа выводимой на экран дисплея осциллограммы, отображающей форму принятого сигнала и текущее значение его амплитуды. **Качественная оценка состояния защиты** основана на непосредственном прослушивании принятого низкочастотного сигнала, анализе его громкости и тембровых характеристик. Для этого используется либо встроенный громкоговоритель, либо головные

телефоны.

Методические особенности проведения исследований по оценке эффективности акустической, виброакустической защиты и звукоизоляции помещений. Оценка эффективности виброакустической защиты помещения проводится в два этапа. На первом этапе виброакустическая защита (если она имеется в исследуемом помещении) должна быть выключена и произведена проверка собственно виброакустических свойств ограждающих помещение поверхностей. Для этого необходимо виброакустический датчик прибора прикреплять в различных местах проверяемых поверхностей (стен, дверей, окон, по возможности пола и потолка) с внешней по отношению к контролируемому помещению стороны. При этом включается источник тестового звукового сигнала, который обычно размещается в месте проведения конфиденциальных переговоров. Звук тестового источника устанавливается на уровне, соответствующем громкой речи (74 дБ). Сначала на качественном уровне (путем прямого прослушивания) оцениваются виброакустические свойства обследуемых поверхностей, а затем, переходом в режим «SA» количественно оцениваются амплитуды частотных составляющих тестового сигнала.

На втором этапе можно оценить эффективность системы виброакустической защиты (если она имеется в наличии). Для этого на каждой поверхности как качественно «на слух», так и количественно по спектрограмме определяется соотношение уровней тестового и маскирующего сигнала, а также выявляются «не прикрытые» составляющие спектра. Это может служить объективной основой коррекции амплитудно-частотных характеристик источников маскирующих сигналов [17].

Согласно общепринятым правилам разборчивость речевых сигналов гарантированно не восстанавливается, если маскирующий шум (помеха) в 4 – 5 раз (16 дБ) превышает их уровень. Полное исключение признаков речи достигается при 8-кратном превышении уровня сигнала помехой, создаваемой системой активной защиты.

Оценку акустической защиты исследуемых помещений также целесообразно проводить в два этапа. На первом этапе, используя тестовый источник сигнала с уровнем звука (74 дБ), устанавливается соответствие между этим уровнем и показаниями прибора в режимах осциллографа и анализатора спектра. Для этого тестовый акустический излучатель размещается на фиксированном расстоянии от микрофона

прибора, обычно в пределах 1,0 – 2,0 м.

На втором этапе оцениваются звукоизоляционные свойства ограждающих помещение поверхностей на опасных направлениях (стены, двери и т.д.), эффективность системы активной защиты (зашумления), а также возможность утечки речевой акустической информации через элементы вентиляции, сквозные отверстия и т.п.

Для оценки звукоизоляционных свойств стен, дверей, пола, потолка тестовый источник звука может быть расположен в обычном месте ведения конфиденциальных переговоров. При размещении микрофона в различных местах смежных, выше и ниже расположенных помещений качественно на слух и количественно по спектрограмме определяется дальность перехвата речевой информации из данного помещения и оценивается снижение уровня звукового сигнала за счет свойств ограждающих поверхностей, а также наличие наименее ослабленных составляющих спектра. Последнее дает возможность принять обоснованное решение о необходимости дополнительной защиты, в том числе и активной, а также выбор характеристик средств защиты [18].

Как показывает опыт проведения таких измерений, если исследуемое помещение расположено выше первого этажа, возникают определенные трудности в проверке звукоизоляции оконных конструкций. В этом случае достаточный для качественной оценки эффект дает следующий прием. Тестовый источник звука располагается в месте ведения конфиденциальных переговоров. Открывается форточка, фрамуга или другая часть окна, в зависимости от особенностей оконных переплетов. Микрофон вывешивается наружу, и в этом положении фиксируется уровень принимаемого им тестового сигнала из помещения. Затем открытая часть окна по возможности плотно закрывается. Качественно на слух и количественно по осциллограмме или спектрограмме оцениваются звукоизоляционные свойства окон. Конструкция прибора позволяет достаточно удобно выполнять вышеуказанные манипуляции.

Поскольку воздуховоды систем вентиляции являются наиболее опасными каналами утечки речевой акустической информации, то они также подлежат обязательной проверке. Для этого микрофон прибора вводится в выходное (входное) отверстие воздуховода. Далее качественно на слух оценивается прохождение и разборчивость сигнала от тестового источника, а по показаниям прибора в режиме

осциллографа или анализатора спектра – его ослабление при прохождении по воздуховоду до места размещения микрофона. Наличие таких показаний дает возможность учесть ослабление, вносимое различными элементами конструкции воздуховодов. Так, ослабление речевого сигнала обычно составляет: 0,15 дБ/м – в прямых металлических воздуховодах; 0,2 – 0,3 дБ/м – в прямых неметаллических воздуховодах; 1,0 – 3,0 дБ/м – при изменении сечения воздуховода; 3,0 – 7,0 дБ/м – на один изгиб воздуховода. Результаты виброакустической проверки защиты помещений могут служить объективной основой для решения о необходимости дополнительной защиты, для выбора мер и средств ее обеспечения [19]. Основные тактические особенности использования прибора для оценки эффективности акустической, виброакустической защиты и звукоизоляции помещений состоят в следующем:

- при подготовке исследуемого помещения необходимо выключить приборы и средства, создающие дополнительный акустический фон;
- для повышения достоверности полученных результатов необходимо использовать тестовые, а лучше всего калиброванные источники звукового сигнала;
- в смежных помещениях, должен быть обеспечен минимально возможный уровень акустического фона;
- оценка полученных результатов производится с использованием двух методов анализа сигналов: на слух и по осциллограммам и спектрограммам.

Таким образом, проведен детализированный анализ тактико-технических особенностей применения прибора «Пиранья» в различных режимах, который позволяет сотрудникам служб безопасности использовать такие универсальные средства по крайней мере по шести направлениям. Применение других аналогичных универсальных приборов для решения рассмотренных выше задач в целом не имеет существенных отличий в использовании.

Литература:

1. Лагутин В.С., Петраков А.В. Утечка и защита информации в телефонных каналах. – М.: Энергоатомиздат, 1994.
2. Хорев А.А. Защита информации от утечки по техническим каналам. ч. 1. Технические каналы утечки информации. Учебное пособие. – М.: Гостехкомиссия России, 1998.
3. Барсуков В. Блокирование технических

каналов утечки информации // Jet Info. Информационный бюллетень. - 1998. - № 5 – 6. - С. 4 – 12.

4. Хорев А.А. Классификация и характеристика технических каналов утечки информации, обрабатываемой ТСПИ и передаваемой по каналам связи // Специальная техника. - 1998. - № 2. - С. 41 – 46.

5. Хорев А.А. Технические каналы утечки акустической (речевой) информации // Специальная техника. - 1999. - № 1. - С. 48 – 55.

6. Анчуков В., Громов Ю. Современный уровень и проблемы развития СТС // БДИ. - 1998. - № 6. - С. 34 – 36.

7. Лысов А.В., Остапенко А.Н. Телефон и безопасность (Проблемы защиты информации в телефонных сетях). – СПб.: Политехника, 1995.

8. «Шпионские штучки» и устройства для защиты объектов и информации: Справочное пособие. – СПб.: Лань, 1996.

9. Калинина Н. Как отбить незваные уши. БДИ, №6, 1997.

10. Черноглазов В., Коваленко С. Пока не грянул гром. БДИ, №2, 1998.

11. Лысов А.В., Остапенко А.Н. Телефон и безопасность. С-Пб, 1997.

12. Хорев А.А. Классификация и характеристика технических каналов утечки информации, обрабатываемой ТСПИ и передаваемой по каналам связи // Специальная техника. - 1998. - № 2. - С. 41 – 46.

13. Хорев А.А. Технические каналы утечки акустической (речевой) информации // Специальная техника. - 1999. - № 1. - С.48 – 55.

14. Лобашев А.К., Лосев Л.С. Современное состояние и тактические возможности применения индикаторов электромагнитных излучений // Специальная техника. - 2004. - №6.

15. Бузов Г.А., Лобашев А.К., Лосев Л.С. «Легальные жучки»: суровая реальность и меры противодействия // Специальная техника. - 2005. - №1.

16. Бузов Г.А., Лобашев А.К., Лосев Л.С. Современный взгляд на решение проблемы применения «легальных жучков». - Защита информации. Инсайд. - 2005. - № 2.

17. Бузов Г.А., Лобашев А.К., Щербаков Д.А. Особенности обнаружения и идентификации закладных устройств с помощью «OSCOR-5000» // Специальная техника. - 2005. - № 45.

18. Афанасьев В.В. Комплексный подход к обеспечению безопасности бизнеса предприятия сотовой связи – перспективный путь решения проблем. Информационно-практическое руководство. - Москва, 2004.

19. Торокин А.А. Основы инженерно-технической защиты информации. – М.: Издательство «Ось-89», 1998

Поступила 30 августа 2013 г.

УДК 665.63: 51.001.57

МОДЕЛЬ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА АКВАТОРИИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Бекмухамедов Б.Э., Калшабекова Ж.А.

ДТОО «Институт ионосферы» АО «Национальный центр космических исследований и технологий», Алматы, Казахстан
e-mail: kalshabekova@gmail.com

Известно, что распространение нефтяных пятен в море зависит от большого числа факторов, определяющих как состояние окружающей среды, так и свойств самого вещества и является весьма сложным процессом. Основной задачей данной работы является разработка программы имитационного моделирования динамики нефтяного загрязнения.

Для решения поставленной задачи сначала необходимо разработать физико-математическую модель перемещения и трансформации нефтяного загрязнения на акватории Каспийского моря, учитывающая процессы растворения и эмульсификации нефти, испарения легких фракций, выноса в атмосферу за счет капель, дисперсии, направление и скорость течения, направление и скорость ветра, температуру водной поверхности.

При моделировании процессов распространения нефти в море, наряду с физическими механизмами, определяющими движение slicka, важное значение имеет правильное моделирование свойств самого

вещества, которые определяют его характер устойчивости и взаимодействие с окружающей средой. Первым этапом при построении физико-математической модели был рассмотрен процесс растекания нефтяного пятна на спокойной гладкой поверхности воды, т. е. без учета дрейфа пятна под воздействием ветра, течения и поверхностного волнения.

Основой при разработке модели трансформации нефти после аварийного разлива в море послужила модель, представленная в работе Kuipers [1], т.к. в данной работе были включены все процессы, влияющие на нефть, выброшенную в водную среду естественного водоема. Уравнение растекания имеет вид:

$$\frac{d^2R}{dt^2} = \frac{3 \Delta \cdot V(t)g}{2 \pi R^3} + \frac{3\pi R\sigma(t)}{\rho_{oil}(t)V(t)} + \frac{1}{R} \left(\frac{dR}{dt}\right)^2 - 2.175 \frac{\rho_w v_w^{\frac{1}{2}} R^{\frac{3}{2}}}{\rho_{oil}(t)V(t)} \left(\frac{dR}{dt}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{3}{2} \frac{v_{oil}(t)}{R^2} \frac{dR}{dt},$$

где R – радиус пятна,

$\Delta = (\rho_w - \rho_o) / \rho_w$,

ρ_w – плотность воды,

ρ_{oil} – плотность нефти,

V – объем нефти,

σ – суммарное поверхностное натяжение,

v_w – вязкость воды,

v_{oil} – вязкость нефти.

Задача усложняется тем, что в процессе растекания вследствие испарения, эмульгирования и растворения в воде, изменяются свойства нефти: ее плотность и вязкость растут, а суммарное поверхностное натяжение убывает.

Основная часть нефти, добываемой на Каспии, является относительно легкой, что влечет целесообразность учета всех процессов (таких как испарение, эмульсификация, вынос в атмосферу за счет капель и растворение) при составлении физико-математической модели, ак как поведение нефти неоднозначно зависит от индивидуальных физико-химических свойств сорта нефти и гидрометеорологических условий (ветра, волнения, температуры воды и воздуха, солености моря, солнечной радиации) [2, 3].

Действительно, со временем плотность и вязкость будет расти за счет испарения, растворения и эмульсификации, а суммарное поверхностное натяжение будет убывать. Для

случая изменяющихся параметров нефти: плотности, вязкости, суммарного поверхностного натяжения, а также изменяющегося общего объема нефти, была рассмотрена система дифференциальных уравнений, учитывающая все процессы [1]. После замены, x_1 – радиус растекания нефтяного пятна, x_2 – скорость растекания, x_3 –

$$R = x_1,$$

$$\frac{dR}{dt} = \dot{x}_1 = x_2,$$

$$\frac{d^2R}{dt^2} = \dot{x}_2 = \frac{3g}{2\pi \cdot \rho_w} \cdot \frac{(5V_{oilin} - 4x_9 - 5(x_4 + x_6 + x_7 + x_8))(\rho_w - x_3)}{x_1^3} +$$

$$+ 3\pi \cdot \sigma_{init} \cdot \frac{x_1 \cdot x_9}{(5V_{oilin} - 4x_9 - 5(x_4 + x_6 + x_7 + x_8))(V_{oilin} - (x_4 + x_6 + x_7 + x_8))} + \frac{x_2^2}{x_1} -$$

$$- 2,175 \cdot \rho_w \cdot v_w^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{x_1^{\frac{3}{2}} \cdot x_2^{\frac{3}{2}}}{x_3 \cdot (5V_{oilin} - 4x_9 - 5(x_4 + x_6 + x_7 + x_8))} - \frac{3x_2 \cdot v_{init}}{2x_1^2} \cdot \left(1 - \frac{4(V_{oilin} - (x_4 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9))}{(5V_{oilin} - 4x_9 - 5(x_4 + x_6 + x_7 + x_8))}\right)^{-4},$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \dot{x}_3 = k1 + k2 \cdot \frac{\dot{x}_4}{(V_{oilin} - (x_4 + x_6 + x_7 + x_8))} - \frac{4(\dot{x}_4 + \dot{x}_6 + \dot{x}_7 + \dot{x}_8 + \dot{x}_9)(\rho_w - x_3) + (\dot{x}_4 + \dot{x}_6 + \dot{x}_7 + \dot{x}_8)(\rho_0(t_0) - x_3)}{(5V_{oilin} - 4x_9 - 5(x_4 + x_6 + x_7 + x_8))},$$

$$\frac{dV_{evap}}{dt} = \dot{x}_4 = k3 \cdot fractn \cdot 0,031 \cdot k_{ev} \cdot 2^{2-\beta} \cdot u_a^\alpha \cdot x_5 \cdot x_1^{2-\beta},$$

$$\frac{dPM}{dt} = \dot{x}_5 = -\frac{PM_{init} \cdot \dot{x}_4}{fractn \cdot x_9},$$

$$\frac{dV_{sea-air}}{dt} = \dot{x}_6 = c5 \cdot H \cdot x_9,$$

$$\frac{dV_{disp}}{dt} = \dot{x}_7 = k4 \cdot k5 \cdot H \cdot x_9,$$

$$\frac{dV_{diss}}{dt} = \dot{x}_8 = (c6 + c3) \cdot x_9,$$

$$\frac{dV_{accnt}}{dt} = \dot{x}_9 = -\frac{(V_{oilin} - (x_4 + x_6 + x_7 + x_8))}{t_{end}} - (\dot{x}_4 + \dot{x}_6 + \dot{x}_7 + \dot{x}_8),$$

где V_{oilin} – начальный объем, ρ_w – плотность воды, σ_{init} – начальное суммарное поверхностное натяжение, v_w – вязкость воды, v_{init} – начальная вязкость нефти, H – высота волны, u_a – скорость ветра, PM_{init} – начальное значение произведения PM (произведение давления паров и молекулярной массы нефтепродуктов), n – коэффициент турбулентности, $\alpha = \frac{2-n}{2+n}$, $\beta = \frac{n}{2+n}$, константы: $k1=0.5 \cdot 10^{-10}$, $k2=5 \cdot 10^{-6}$, $k4=3 \cdot 10^{-6}$, $k5=1$, $k3=0.01$, $c3=3 \cdot 10^{-10}$, $c5=10^{-8}$, $c6=10^{-10}$, $fractn=0.4$, $k_{ev}=1.2 \cdot 10^{-8}$, $emscst=100$.

Для решения данной системы, нами была разработана программа на языке MatLab расчета изменения радиуса нефтяного пятна, учитывающая процессы, влияющие на изменение свойств нефти. В основной части программы мы задаем интервал времени 1 час и шаг 5 мин и, решая систему дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты (используем оператор `ode45`), вычисляем радиусы нефти на этом интервале с заданным начальным значением (рисунок 1). В качестве конкретного района для применения модели взята северная

плотность нефти, x_4 – объем испарившейся нефти, x_5 – произведение давления паров и молекулярной массы нефтепродуктов, x_6 – объем нефти выброшенной в атмосферу за счет капель, x_7 – объем диспергированной нефти, x_8 – объем растворенной нефти, x_9 – объем не эмульгированной нефти, система примет вид:

часть Каспийского моря, которая является более мелководной [4].

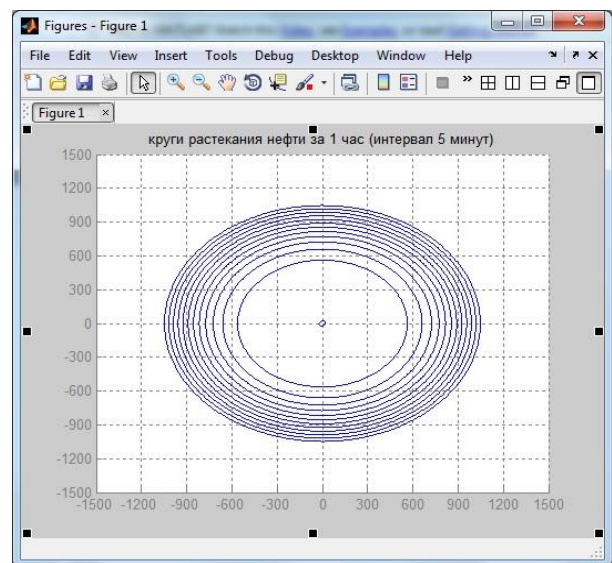


Рисунок 1 - Изображение кругов с полученными радиусами растекания

Входными данными служат: начальный объем 3000 м^3 , плотность воды 1020 кг/м^3 , начальное суммарное поверхностное натяжение 0.024 Н/м , вязкость воды $0.000001 \text{ м}^2/\text{с}$, начальная вязкость нефти $0.00001 \text{ м}^2/\text{с}$, высота волны $0,25 \text{ м}$.

Решая полученную систему дифференциальных уравнений, мы можем получить графики зависимости каждой из введенных переменных за заданный промежуток времени (рисунок 2). Дополнительно вводим условие, учитывающее то, что объем неэмульгированной нефти, уменьшаясь, остается положительным, а суммарное поверхностное натяжение меняет знак и нефтяное пятно может разрываться. На графике это показано убыванием функции, т.е. после того как функция примет максимальное значение (максимальный радиус) пятно разрывается на отдельные пятна.

Полученные результаты, позволяют наглядно определить скорость растекания нефтяного пятна, при определенных условиях, адаптированных для данного участка Каспия. Варьируя входными параметрами можно проследить динамику изменения плотности, вязкости, объема нефти, а также показать зависимость объема испарившейся, растворенной, диспергированной, эмульгированной, выброшенной в атмосферу нефти от времени.

Поступила 27 августа 2013 г.

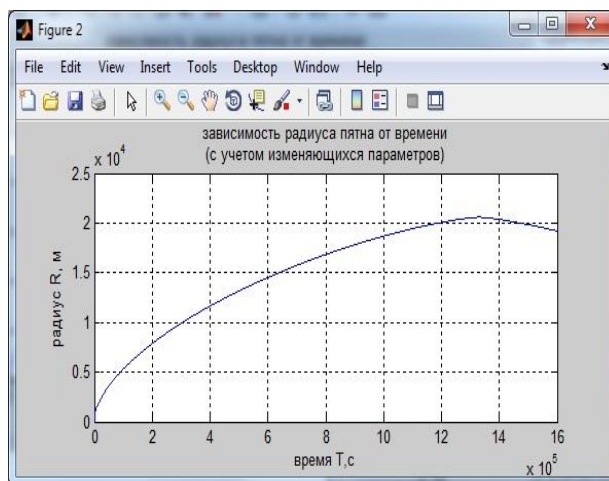


Рисунок 2 - График зависимости радиуса пятна от времени

Литература:

1. Kuipers H.D. SMOSS-A simulation model for oil slicks at sea. - Department of Civil Eng., Belgium: Delft University of Techn. – 1981. - P.1-168.
2. <http://www.kazenergytrade.kz/?uin=1288258584>
3. Серебряков А.О., Серебрякова О.А. Геоэкологические свойства нефтей новых месторождений Каспийского моря // Геология, география и глобальная энергия. - 2012. - № 3. – С. 46.
4. Карабалин У.С. Методы ликвидации и предупреждения аварийных ситуаций при освоении месторождений углеводородного сырья. - Алматы: Эверо, 2008. - 185 с.

УДК 550.385

АНАЛИЗ ВАРИАЦИЙ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В ПЕРИОД СЕЙСМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НА СЕВЕРНОМ ТЯНЬ-ШАНЕ С 1 ПО 18 АПРЕЛЯ 2012 ГОДА

Ким А.С., Курманов Б.К., Мукашева С.Н., Нургалиева К.Е.,
Соколова О.И., Бурлаков Г.В.

ДТОО «Институт ионосферы» АО «Национальный центр космических исследований и технологий», Алматы, Казахстан
e-mail: admion1@mail.ru

В работе проведен анализ параметров геомагнитного поля по данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» в период сейсмической активности на Северном Тянь-Шане с 1 по 18 апреля 2012 года. Выявлены сейсмомагнитные эффекты накануне землетрясений магнитудой 4.1 и 5.1.

Аномальные геомагнитные возмущения перед землетрясениями фиксировались неоднократно [1-15]. Геомагнитные предвестники могут возникать вследствие локальных изменений проводимости в коре Земли, изменения напряженного состояния в магнитоактивных объемах горных пород при деформации сжатия и развитии электрокинетических процессов. Величина аномалии магнитного поля, вызванной электрокинетическими явлениями, для сеймотектонических условий Северного Тянь-Шаня достигает 8 нТл [11].

С целью выявления локальных геомагнитных возмущений детально проанализируем состояние геомагнитного поля в период с 1 по 22 апреля 2012 г., содержащий следующие события [16]:

- землетрясение 1 апреля 2012 г. в 01 ч 43 мин UT магнитудой $M=3.9$, эпицентр $[42.40^{\circ}N; 73.05^{\circ}E]$ которого находился на границе Казахстана и Кыргызстана и Китая, в 300 км к западу от г. Алматы;

- землетрясение 4 апреля 2012 г. в 14 ч 21 мин UT, $M=4.1$; $h=10$ км, эпицентр $[41.81^{\circ}N; 79.68^{\circ}E]$ которого находился на границе Кыргызстана и Китая в 280 км к юго-востоку от г. Алматы;

- землетрясение 15 апреля 2012 г. в 02 ч 56 мин UT, $M=3.3$; $h=2$ км, эпицентр $[43.02^{\circ}N; 77.87^{\circ}E]$ которого находился в 84 км к востоку от г. Алматы;

- землетрясение 18 апреля 2012 г. в 14 ч 48 мин UT, $M=5.1$; $h=0$ км, эпицентр $[39.99^{\circ}N;$

$76.94^{\circ}E]$ которого находился на территории Китая в 352 км к югу от г. Алматы. Землетрясение ощущалось на территории г. Алматы с интенсивностью 2 балла. Расположение эпицентров землетрясений приведены на рисунке 1, эпицентры землетрясений указаны красными звездочками с цифрами 1, 2, 3, 4, соответственно.

За период с 1 по 22 апреля 2012 г. были подготовлены массивы минутных и среднечасовых значений по X, Y, Z-компонентам, полному вектору F и горизонтальной составляющей H геомагнитного поля по данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» $[43.2^{\circ}N; 76.9^{\circ}E]$, входящей в международную сеть INTERMAGNET. Минутные значения рассчитываются из секундных значений с применением гауссова фильтра (Gaussian filter) [17].

На рисунке 2а показаны вариации планетарного Kp-индекса за рассматриваемый период, состояние магнитного поля в зависимости от Kp-индекса можно охарактеризовать следующим образом: $Kp \leq 2$ – спокойное; $Kp=2 \div 3$ – слабо возмущенное; $Kp=4$ – возмущенное; $Kp=5$ – магнитная буря; $Kp=6$ – большая магнитная буря; $Kp \geq 7$ – очень большая магнитная буря.

По данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» в период с 1 по 22 апреля 2012 г. произошли следующие магнитные бури: 1) малая магнитная буря продолжительностью 12 часов (5 апреля с 06 ч UT до 19 ч UT); 2) малая магнитная буря продолжительностью 9 часов (7

апреля с 06 ч UT до 15 ч UT); 3) малая магнитная буря продолжительностью 6 часов (12 апреля с 03 ч UT до 09 ч UT); 4) большая

магнитная буря продолжительностью 21 час (с 15 ч UT 12 апреля до 12 ч UT 13 апреля).



Рисунок 1 – Расположение эпицентров выбранных землетрясений

Обозначения на рисунке:

Эпицентры землетрясений обозначены красными звездочками.

1 – землетрясение 1 апреля 2012 г. в 01 ч 43 мин UT; эпицентр [42.40°N; 73.05°E]; M=3.9;

2 – землетрясение 4 апреля 2012 г. в 14 ч 21 мин UT; эпицентр [41.81°N; 79.68°E]; M=4.1;

3 – землетрясение 15 апреля 2012 г. в 02 ч 56 мин UT; эпицентр [43.02°N; 77.87°E]; M=3.3;

4 – землетрясение 18 апреля 2012 г. в 14 ч 48 мин UT; эпицентр [39.99°N; 76.94°E]; M=5.1.

За период с 1 по 22 апреля 2012 г. были подготовлены массивы минутных и среднечасовых значений по X, Y, Z-компонентам, полному вектору F и горизонтальной составляющей H геомагнитного поля по данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» [43.2°N; 76.9°E], входящей в международную сеть INTERMAGNET. Минутные значения рассчитываются из секундных значений с применением гауссова фильтра (Gaussian filter) [17].

На рисунке 2а показаны вариации планетарного Kp-индекса за рассматриваемый период, состояние магнитного поля в зависимости от Kp-индекса можно охарактеризовать следующим образом: Kp≤2 – спокойное; Kp=2÷3 – слабо возмущенное; Kp=4 – возмущенное; Kp=5 – магнитная буря; Kp=6 – большая магнитная буря; Kp≥7 – очень большая магнитная буря.

По данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» в период с 1 по 22 апреля 2012 г. произошли следующие магнитные бури: 1) малая магнитная буря продолжительностью 12 часов (5 апреля с 06 ч UT до 19 ч UT); 2) малая магнитная буря продолжительностью 9 часов (7 апреля с 06 ч UT до 15 ч UT); 3) малая магнитная буря продолжительностью 6 часов (12 апреля с 03 ч UT до 09 ч UT); 4) большая магнитная буря продолжительностью 21 час (с 15 ч UT 12 апреля до 12 ч UT 13 апреля).

На рисунке 2б приведены вариации часовых значений X-компоненты геомагнитного поля по данным обсерватории «Алма-Ата» (красная кривая – текущие значения; зеленая кривая –

усредненные значения за геомагнитно-спокойные дни (с 19 по 22 апреля 2012 г.). На рисунке 2в приведены отклонения ΔX=Xт-Xуср, фиолетовым пунктирным овалом выделены аномальные участки, предшествующие землетрясениям.

На рисунке 3 приведены вариации ежесуточных минутных значений X-компоненты в период с 1 по 4 апреля 2012 г. (рисунок 3а) и в период с 14 по 18 апреля 2012 г. (рисунок 3б). Перед землетрясением 4 апреля 2012 г. в 14 ч 21 мин UT (mb=4.1; K=10; h=10 км) отмечается понижение на 8÷12 нТл за сутки до землетрясения относительно магнитно-спокойных дней.

Период перед землетрясением 15 апреля 2012 г. в 02 ч 56 мин UT (mb=3.3; K=7.5; h=2 км) был магнито-возмущенным: малая магнитная буря сменилась через 6 часов большой магнитной бурей. Выделить в этот период сейсмо-магнитосферные эффекты считается невозможным.

Землетрясению 18 апреля 2012 г. в 14 ч 48 мин UT (mb=5.1; K=11.3; h=0 км) предшествуют резкие изменения хода X-компоненты геомагнитного поля, амплитуда которых достигает ~18÷25 нТл.

На рисунке 4 приведены суточные вариации минутных значений Y-компоненты в период с 1 по 4 апреля 2012 г. (рисунок 4а); в период с 14 по 18 апреля 2012 г. (рисунок 4б) и в магнитноспокойный период с 19 по 22 апреля 2012 г. (рисунок 4в). В суточном ходе минутных значений Y-компоненты с 15 UT до 22 UT наблюдаются квазипериодические возмущения

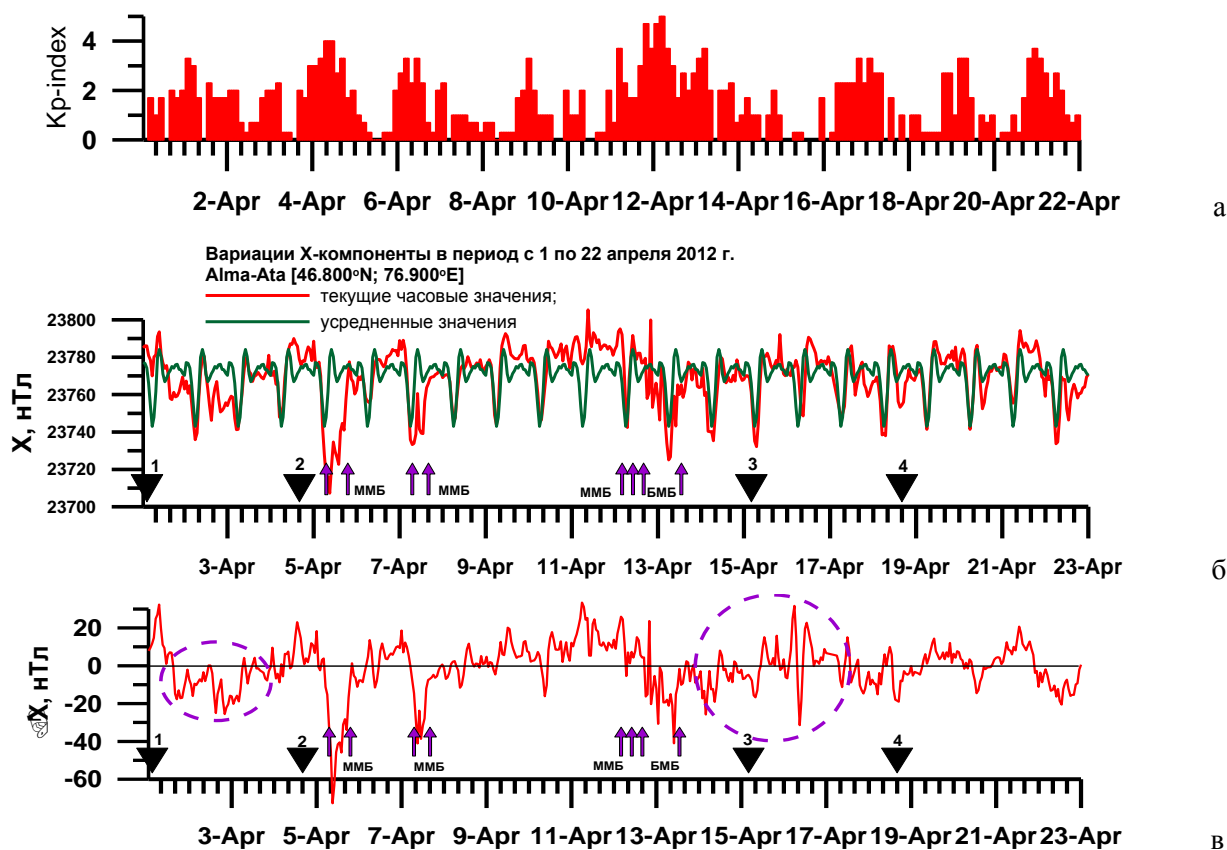
длительностью 1÷2 часа, амплитудой ~15÷19 нТл перед землетрясением 4 апреля 2012 г. Изменчивость ото дня ко дню в период с 14 по 18 апреля 2012 г. была в пределах нормы около ~5÷7 нТл, однако за сутки до землетрясения 17 апреля с 18 UT до 21 UT отмечается увеличение продолжительностью 3 часа и амплитудой ~19÷21 нТл (на рисунке 4б аномальный участок выделен фиолетовым пунктирным овалом).

На рисунке 5 приведена изменчивость ото дня ко дню минутных значений Z-компоненты в период с 1 по 4 апреля 2012 г. (рисунок 5а); в период с 14 по 18 апреля 2012 г. (рисунок 5б) и в магнитоспокойный период с 19 по 22 апреля 2012 г. (рисунок 5в). В изменчивости ото дня ко дню минутных значений Z-компоненты наблюдаются отклонения порядка ~9÷11 нТл в период с 06 UT до 11 UT относительно того же временного интервала в магнитоспокойный

период с 19 по 22 апреля 2012 г., когда изменчивость ото дня ко дню варьируется в пределах ~3÷5 нТл (аномальные участки на рисунках 5а и 5б выделены фиолетовым пунктиром). Аналогичный сейсмо-магнитный эффект отмечают и в работах [18-21].

Вариации полного вектора F геомагнитного поля складываются из вариаций всех компонент геомагнитного поля, поэтому они слабо выражают аномальные сейсмо-магнитные явления.

Спектральный анализ за указанный период не выявил определенной периодичности в суточных отклонениях параметров геомагнитного поля, что свидетельствует об отсутствии регулярного механизма, ответственного за аномальные вариации X, Y, Z-компонент геомагнитного поля.



а) – изменчивость Kp-индекса; б) – вариации X-компоненты; в) – вариации ΔX; треугольниками указаны моменты землетрясений, нумерация соответствует событиям, приведенным на рисунке 1; стрелками – геомагнитные бури.

Рисунок 2 – Вариации часовых значений X-компоненты геомагнитного поля по данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» и Kp-индекса в период с 1 по 22 апреля 2012 г.

Таким образом, геомагнитные эффекты предшествующие землетрясению, выражаются в следующем:

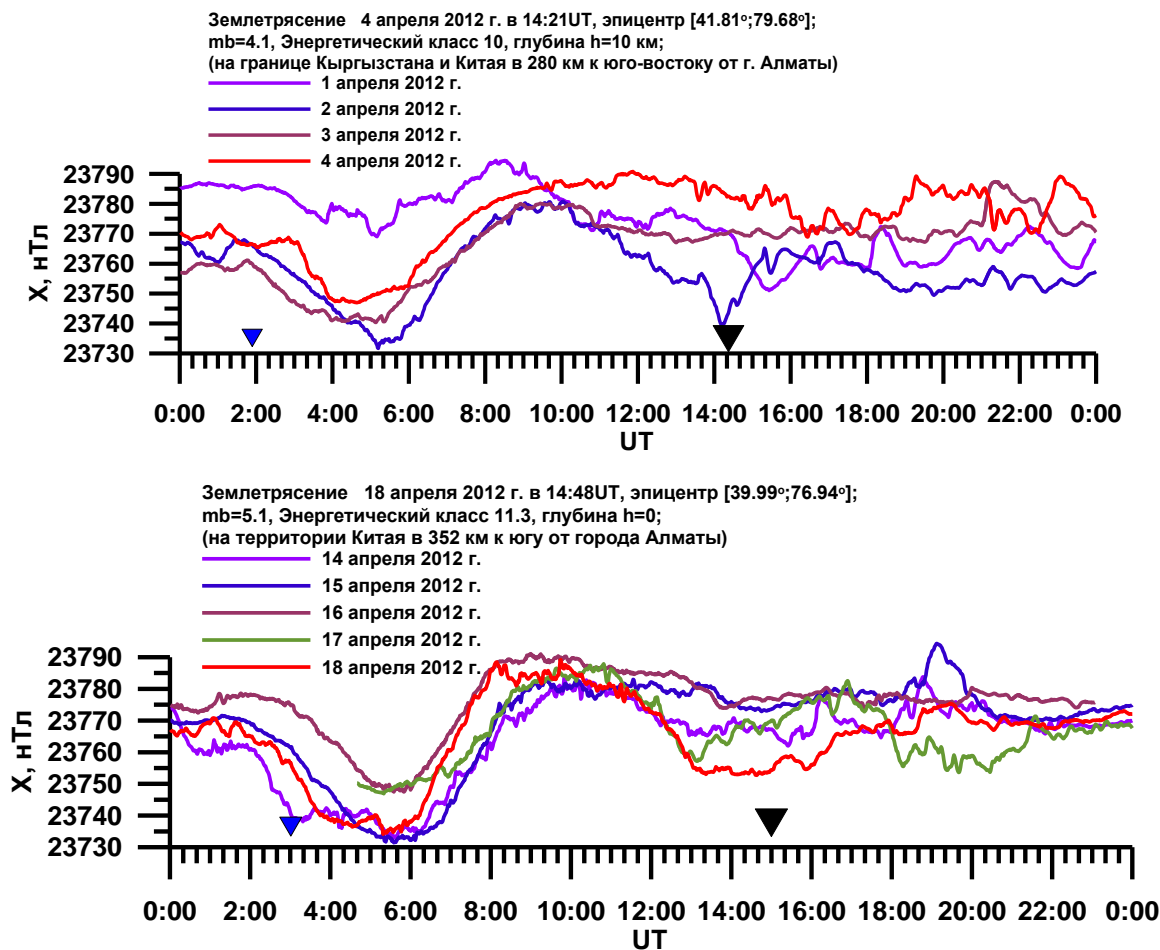
- за сутки до землетрясения 4 апреля 2012 г. с

магнитудой M=4.1 отмечается: 1) понижение на 8÷12 нТл часовых значениях X-компоненты относительно магнито-спокойных дней; 2) в суточном ходе минутных значений

Y-компоненты с 15 UT до 22 UT наблюдаются квазипериодические возмущения длительностью 1÷2 часа, амплитудой ~15÷19 нТл.

- как перед землетрясением 4 апреля 2012 г. с магнитудой $M=4.1$, так и перед землетрясением 18 апреля 2012 г. с магнитудой $M=5.1$ изменчивость ото дня ко дню минутных

значений Z-компоненты показывает отклонения порядка ~9÷11 нТл в период с 06 UT до 11 UT относительно того же временного интервала в магнитоспокойный период с 19 по 22 апреля 2012 г., когда изменчивость ото дня ко дню варьируется в пределах ~3÷5 нТл.



а

б

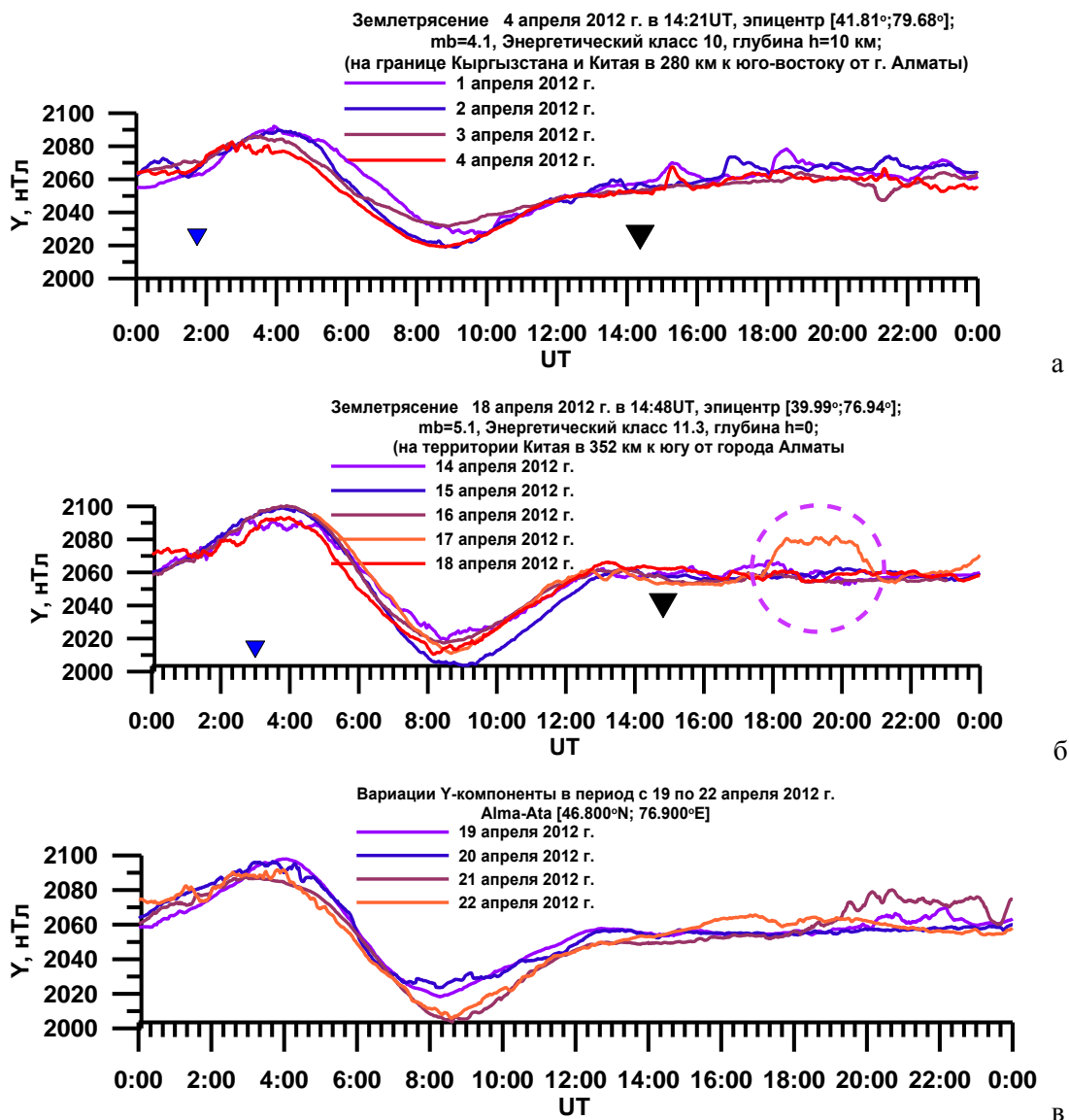
а) – период с 1 по 4 апреля 2012 г.; б – с 14 по 18 апреля 2012 г.

Маленький треугольник на рисунке 3а – землетрясение 4 апреля 2012 г. в 14 ч 21 мин UT, $M=4.1$; маленький треугольник на рисунке 3б – землетрясение 15 апреля 2012 г. в 02 ч 56 мин UT, $M=3.3$; большой черный треугольник – землетрясение 18 апреля 2012 г. в 14 ч 48 мин UT, $M=5.1$.

Рисунок 3 – Вариации минутных значений X-компоненты по данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» [43.2°N; 76.9°E]

Рекомендации: Для проведения комплексного мониторинга сейсмоопасных регионов Казахстана необходимо расширение сети обсерваторий, входящих в международную сеть INTERMAGNET.

Работа выполнена по программе 101 «Грантовое финансирование научных исследований» в рамках темы «Разработать математические модели и исследовать литосферно-ионосферные процессы в период активизации геодинамических явлений».



а) период с 1 по 4 апреля 2012 г.; б) с 14 по 18 апреля 2012 г.;

в) магнитоспокойный период с 19 по 22 апреля 2012 г.

Синий треугольник на рисунке 4а – землетрясение 4 апреля 2012 г. в 14 ч 21 мин UT, M=4.1;

синий треугольник на рисунке 4б – землетрясение 15 апреля 2012 г. в 02 ч 56 мин UT, M=3.3;

черный треугольник – землетрясение 18 апреля 2012 г. в 14 ч 48 мин UT, M=5.1.

Рисунок 4 – Вариации минутных значений Y-компоненты по данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» [43.2°N; 76.9°E]

Литература:

- 1 Абдуллабеков К.Н. Электромагнитные явления в земной коре. - Ташкент: ФАН, 1989. – 231 с.
- 2 Каталог геомагнитных предвестников землетрясений. М.: ИФЗ АН СССР. – 1984. – 44 с.
- 3 Каталог импульсных электромагнитных предвестников. – М., 1991. – 127 с.
- 4 Попов А.М., Наиди Ч., Храмцов А.А., Лепина С.В. Электромагнитные предвестники и физика очага землетрясений // Вулканология и сейсмология. – 1994. - № 4-5. – С.134-143.
- 5 Chunyi Peng, Xiaoyong, inping Yang and Guoming Xu. Variations of the geomagnetic field and the

geomagnetic effects of three earthquakes ($M_s > 5.0$) in Jiangsu Province // China. Acta Seismologica Sinica. – 1992. – Vol. 5. - №1. – P. 145-149.

6 Geomagnetic methods. UN department of economic and social affairs, New York UN development programme. - Beijing. Beijing, China, 1998. – 256 p.

7 Enescu B. D., Enescu D., and Constantin A.P. The use of electromagnetic data for short-term prediction of Vrancea (Romania) earthquakes // Preliminary data. Earth Planets Space. – 1999. - № 51. – P.1099–1117.

8 Белослюдов О.М., Алипбеков Е. Использование геомагнитных компонентных наблюдений при краткосрочном прогнозе

землетрясений // Тез. Докл. 7-го Каз.-Кит. Межд. Симп. «Прогноз землетрясений, оценка сейсмической опасности и сейсмического риска Центральной Азии», Алматы, 2-4 июня 2010 г. ТОО «Институт сейсмологии». – 2010. – С. 48-49.

9 Курскеев А. К., Оспанов А. Б., Тимуш А. В., Шацков В. И. Прогнозирование землетрясений в Казахстане - Алматы: Эверо, 2000. – 316 с.

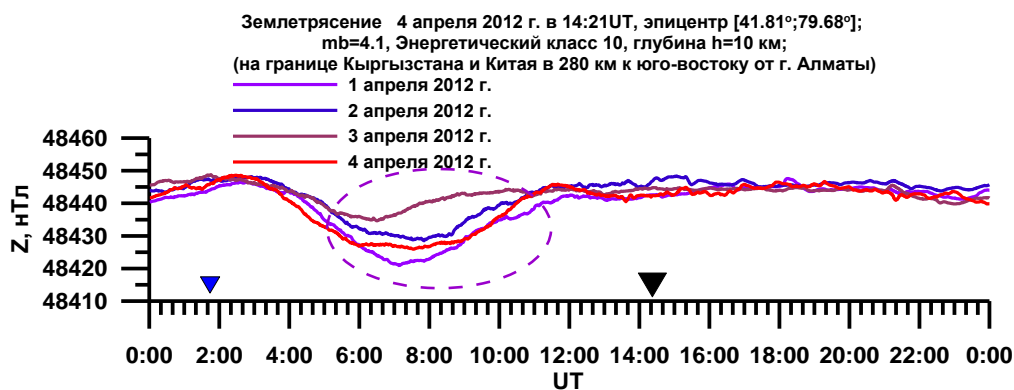
10 Курскеев А.К. Проблемы прогнозирования землетрясений. - Алма-Ата: Наука, 1990. – 264с.

11 Узбеков Н.Б. Вариации геомагнитного поля в связи с прогнозом землетрясений в северном Тянь-Шане//Кандидатская диссертация на соискание ученой степени канд. физико-математических наук по

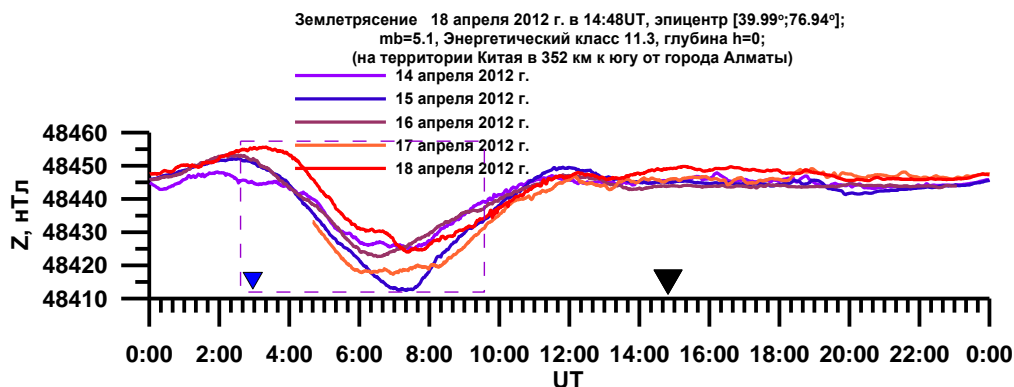
специальности 25.00.29-физика атмосферы и гидросферы. –2011. – 120с.

12 Рзаев А.Г., Етирмишли Г.Д., Маммедли Т.Я. Состояние геомагнитных сейсмопрогностических исследований на Шеки-шамахинском полигоне Азербайджана // Респ. Центр Сейсмологической Службы Национальной Академии Наук Азербайджана // STDU-Viewer-2006- Геомагнитные.pdf.–8с.

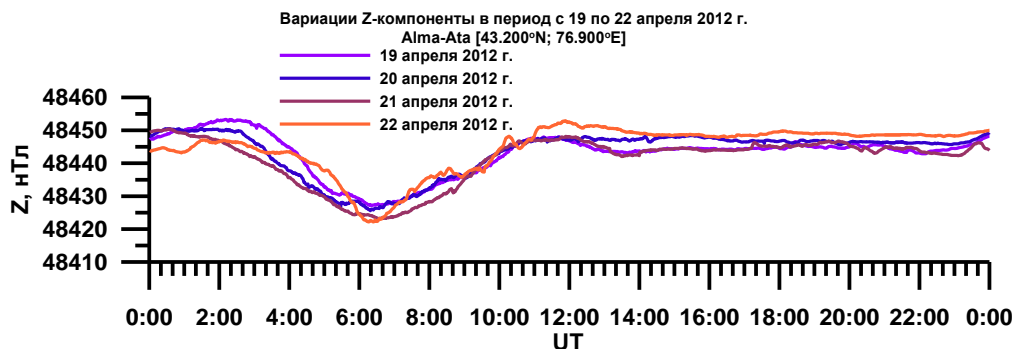
13 Бахмутов В.Г., Седова Ф.И., Мозговая Т.А. Морфологические признаки в структуре геомагнитных вариаций в период подготовки сильнейшего землетрясения 25 марта 1998 г. в Антарктиде // Украинский антарктический журнал. – 2003. - № 1. - С. 54-60.



а



б



в

а) период с 1 по 4 апреля 2012 г.; б) с 14 по 18 апреля 2012 г.; в) магнитоспокойный период с 19 по 22 апреля 2012 г. Маленький треугольник на рисунке 5а – землетрясение 4 апреля 2012 г. в 14 ч 21 мин UT, $M=4.1$; Маленький треугольник на рисунке 5б – землетрясение 15 апреля 2012 г. в 02 ч 56 мин UT, $M=3.3$; Большой черный треугольник – землетрясение 18 апреля 2012 г. в 14 ч 48 мин UT, $M=5.1$.

Рисунок 5 – Вариации минутных значений Z-компоненты по данным геомагнитной обсерватории «Алма-Ата» [43.2°N; 76.9°E]

14. Geomagnetic methods. UN department of economic and social affairs, New York UN development programme. - Beijing, Beijing, China, 1998. – 256 p.

15. Enescu B. D., Enescu D., and Constantin A.P. The use of electromagnetic data for short-term prediction of Vrancea (Romania) earthquakes // Preliminary data. Earth Planets Space. –1999. - № 51. – P.1099–1117.

16. Белослюдов О.М., Алипбеков Е. Использование геомагнитных компонентных наблюдений при краткосрочном прогнозе землетрясений // Тез. Докл. 7-го Каз.-Кит. Межд. Симп. «Прогноз землетрясений, оценка сейсмической опасности и сейсмического риска Центральной Азии», Алматы, 2-4 июня 2010 г. ТОО «Институт сейсмологии». – 2010. – С. 48-49.

17. Курскеев А. К., Оспанов А. Б., Тимуш А. В., Шацкилов В. И. Прогнозирование землетрясений в Казахстане - Алматы: Эверо, 2000. – 316 с.

18. Курскеев А.К. Проблемы прогнозирования землетрясений . - Алма-Ата: Наука, 1990. – 264с.

19. Узбеков Н.Б. Вариации геомагнитного поля в связи с прогнозом землетрясений в северном Тянь-Шане//Кандидатская диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 25.00.29-физика атмосферы и гидросферы. –2011. – 120с.

20. Рзаев А.Г., Етирмишли Г.Д., Маммедли Т.Я. Состояние геомагнитных сейсмопрогностических исследований на Шеки-шамахинском полигоне Азербайджана // Республиканский Центр Сейсмологической Службы Национальной Академии Наук Азербайджана//STDU-Viewer-2006-Геомагнитные.pdf.–8с.

21. Бахмутов В.Г., Седова Ф.И., Мозговая Т.А.

Морфологические признаки в структуре геомагнитных вариаций в период подготовки сильнейшего землетрясения 25 марта 1998 г. в Антарктиде // Украинский антарктический журнал. – 2003. - № 1. - С.54-60.

22. Зайцев А.Н. Космическая среда вокруг нас. Глава 5. Вариации магнитного поля Земли как информационная основа исследований окружающего космического пространства ИЗМИРАН-Троицк//<http://www.izmiran.ru/ftp/-2006-15c>.

23. Гульельми А.В., Зотов О.Д. О магнитных возмущениях перед сильными землетрясениями // Физика Земли. –2012. - № 2. – С. 84-87.

24. Сайт ЦСОСЦИИ ИГИ НЯЦ РК <http://www.kndc.kz>.

25. INTERMAGNET. Technical Reference Manual.www.intermag.net –2011. –Version 4.5. – 86p.

26. Гульельми А.В., Зотов О.Д. Явление синхронизма в динамической системе магнитосфера-техносфера-литосфера //Физика Земли. – 2012. - № 6.– С. 23-33.

27. Hayakawa Masashi, Hattori Katsumi, Ohta Kenji Monitoring of ULF (ultra-low-frequency) Geomagnetic Variations Associated with Earthquakes // SENSORS ISSN 1424-8220 © 2007 by MDPI www.mdpi.org/sensors.-2007. - № 7. – P. 1108-1122.

28. Hayakawa M. On the fluctuation spectra of seismo-electromagnetic phenomena//Natural Hazards and Earth System Sciences.–2011, № 11.–P.301-308.

29. Дода Л.Н., Мартынов О.В., Пахомов Л.А., Натяганов В.Л., Степанов И.В. Наземно-космический мониторинг и прогноз землетрясений.// www.ntsomz.ru – 2012. – 16с.

Поступила 10 июля 2013 г.

УДК 531.141:537.868

ПОДГОТОВКА НЕФТИ СИЛАМИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Ольшанский А. П.¹, Ольшанский И. Ю.²

¹Company "AV-system", ТО «Технопарк КазНТУ им. К.И. Сатпаева», Алматы, Казахстан

²Euro Alliance S.A., Switzerland

e-mail: olkz2003@mail.ru, technoparkmw@gmail.com

Показано, что поверхностные электромагнитные поля, обладающие силами притяжения и отталкивания электрически нейтральных диэлектрических тел, эффективно очищают нефть от механических примесей и воды. Процесс очистки последовательно осуществляется двумя устройствами, поверхностное поле которых в различной степени нагружено водой. Обнаружен эффект преобразования тяжелой нефти в легкие фракции, сопровождаемый выделением углеводородных газов.

Введение

Нефть, поднятая на поверхность, часто сильно обводнена и содержит механические примеси. Особенно загрязнена нефть, находящаяся в открытых хранилищах, амбарах. Это, как правило, высоковязкая, тяжелая нефть, содержащая асфальтены, смолы, соли.

Существующие традиционные устройства с задачей очистки такой нефти справляются с трудом. Нефть, не поддающаяся очистке традиционным путем, продолжает пополнять хранилища нефти. Вместе с тем использование амбарной нефти дело, безусловно, выгодное.

Эту задачу, казалось бы, решили американские и российские специалисты [1, 2]. Однако их технологии не лишены недостатков. Основным из них является использование для обработки исходной нефти электромагнитного поля в режиме излучения. Поле излучения оказывает слабое воздействие на диэлектрические среды, которыми представлены составляющие водонефтяной эмульсии. Чтобы разрушить бронирующую оболочку глобул воды, надо хорошо нагреть воду в этих глобулах. И здесь нужна большая мощность электромагнитных колебаний. Так, мощность американской мобильной установки составляет 50 кВт при производительности 400 т/сут. При этом для разделения обработанного продукта на твердую, водную и углеводородную составляющие требуется центрифугирование или отстаивание с применением деэмульгаторов, как у россиян. Что касается работы [2], то для повышения результативности применяемой технологии,

связанной с облучением, потребовалось вращение объема нефти при немалых оборотах.

Нами предлагается вместо поля излучения (объемного поля) использовать поверхностное электромагнитное поле.

Поверхностные электромагнитные поля (ПЭМП) обладают пондеромоторными (механическими) силами притяжения и отталкивания электрически нейтральных диэлектрических тел, связанных зарядов, радикалов, диполей. (Наличие электрического заряда, как у радикалов, на взаимодействии с поверхностными полями ни как не сказывается). В состав сил входят известная поляризационная, или градиентная, сила и неизвестная до сих пор «сила Лоренца за счет тока поляризации» [3]. Кавычки означают, что название этой силе дано автором настоящих строк по аналогии с известной силой Лоренца, возникающей за счет тока проводимости. В дальнейшем кавычки опускаются за ненадобностью. Поскольку ПЭМП существуют на границе раздела любых сред: твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, воздушная среда – плазма, то пондеромоторные силы ПЭМП являются универсальными, фундаментальными силами природы. Они определяют все межфазные взаимодействия. Силы эти пропорциональны диэлектрической проницаемости частиц, попавших в зону ПЭМП, частоте и квадрату электрической напряженности поверхностного электромагнитного поля. Они, в частности, определяют и прочность оболочки глобул воды водонефтяной эмульсии. ПЭМП естественных сред имеют частоты оптического диапазона в

силу свойств пограничных сред. Это частоты инфракрасного, видимого, ультрафиолетового и так далее диапазонов. Так сложилось, что поверхностные электромагнитные волны типа E и типа H оптического диапазона получили название поверхностных поляритонов p – поляризации и s -поляризации соответственно [4].

Данная работа посвящена вопросам использования механических сил поверхностных электромагнитных полей для очистки высоковязкой нефти от воды, механических примесей и солей.

1. Особенности ПЭМП

ПЭМП естественных сред формируются самими средами и отражают, таким образом, свойства этих сред. Структура пограничного слоя, которая в принципе является дискретной, определяет тип поля – E или H . Пограничный слой является резонансной системой в частотном спектре поглощения. В случае естественных сред он является автоколебательной резонансной системой. Пограничный слой запасает реактивную электромагнитную энергию преимущественно либо электрического характера (поле E), либо магнитного (поле H). То есть запасаемая пограничным слоем энергия является реактивной энергией. Уровень реактивной энергии прямо зависит от добротности той системы, которая формирует поверхностное электромагнитное поле. Поверхностное электромагнитное поле существует благодаря запасенной пограничным слоем энергии. Энергия поверхностного поля в целом также реактивная в силу граничных условий. И только эта энергия работает на границе сред. Пограничный слой является пространством резонаторов. Пространство вне пограничного слоя называется пространством взаимодействия. В этом пространстве изначально осуществлялось взаимодействие поверхностного электромагнитного поля с заряженными частицами – электронами, протонами. Поверхностное электромагнитное поле типа H , например, ускоряет электроны в линейном электронном ускорителе. Здесь поверхностные электромагнитные волны называют по известной причине замедленными волнами. До сего времени достаточно полно исследованы именно замедленные волны, поскольку только они могут взаимодействовать с заряженными частицами. То, что ПЭМП способны оказывать механическое воздействие на электрически нейтральные частицы и среды физикам не известно. Нами найдено, что сила

Лоренца за счет тока поляризации поля типа E является силой притяжения электрически нейтральных тел, как и поляризационная (градиентная) сила. Сила Лоренца поля типа H является силой отталкивания этих же тел.. Поверхностное поле локализовано на границе сред: оно уменьшается по экспоненциальному закону как в пространстве резонаторов, так и в пространстве взаимодействия при удалении от границы. В соответствии с этим резко уменьшаются и механические силы. Силы получаются такими же короткодействующими на частотах гамма-излучения, как ядерные силы, что говорит о тождественности этих сил.

Механические силы имеют импульсный характер, то есть кроме постоянной составляющей имеется составляющая с удвоенной частотой, что, конечно, благоприятно влияет на процессы взаимодействия со средой.

Механические силы составляют вращательные пары, образующие в среде вихревые структуры. Видно, например, что при электрических разрядах вихри приобретают тороидально-винтовую структуру, свойственную элементарным частицам – протонам, нейтронам, электронам [5, 6].

Внешние ПЭМП, то есть искусственно созданные поля, имеющие низкие частоты по сравнению с частотами поверхностных полей естественных сред, активно накачивают энергию в поверхностные поляритоны, тем самым значительно интенсифицируя процессы взаимодействия. И в этих процессах работают механические силы внешнего поверхностного электромагнитного поля и поверхностных поляритонов. Отсюда дополнительно следует, что физика макромира и микромира одна и та же.

Все сказанное здесь необходимо для лучшего понимания процессов взаимодействия ПЭМП с нефтью. Тем более это необходимо в связи со слабым знакомством с ПЭМП в целом. В работе [4] по этому поводу сказано следующее. «Хотя основные свойства поверхностных поляритонов можно получить, непосредственно решая уравнения Максвелла, большинство физиков мало знает о них. Это обстоятельство представляется довольно странным, поскольку поверхностные электромагнитные волны начали активно изучать еще в начале нашего столетия, в частности в связи с работами Зоммерфельда и его сотрудников... Позднее интерес к этим волнам возникал время от времени у специалистов в некоторых областях физики и техники, но не у широких слоев физиков. Лишь в самое последнее время, главным образом под

влиянием физики конденсированных сред, особенно физики поверхности, мы увидели вездесущность поверхностных поляритонов».

2. Устройство для очистки нефти от свободной воды, механических примесей и частично от связанной воды

Частичность деэмульсации обусловлена малой добротностью системы, формирующей поверхностное поле, из-за воды, имеющейся в нефти изначально в сравнительно большом количестве. При малой добротности мала электрическая напряженность поверхностного поля и, малы механические силы. При этом разрушение эмульсии может оказаться не полным. Для полной деэмульсации нужно дополнительное устройство, поверхностное поле которого будет в меньшей степени нагружено водой. В нем будет осуществляться и обессоливание нефти, как в известном дегидраторе ЭЛОУ.

В устройстве используется, разработанная нами формирующая система, состоящая из запердельных волноводов. Запердельные волноводы обладают наивысшей добротностью по сравнению с другими резонансными элементами и системами. Полученная формирующая система имеет вид высокой решетки, высота которой превышает длину затухания поля в запердельном волноводе. В противном случае электромагнитная энергия будет излучаться из волновода и всей системы в целом. В устройстве решетка формирует поле типа *H*. Эта же решетка с небольшими изменениями может формировать и поле типа *E*. Экспериментальные работы показали, что деэмульсация успешно осуществляется как полем типа *H*, так и полем типа *E* [7]. Эффективность этих полей для очистки нефти практически одинакова. Если к устройству не предъявляется специальных требований, то в случае поля *H* конструкция решетки получается простой и дешевой. Кроме того, в этом случае она легче вписывается в рабочую камеру устройства.

На рисунке 1 показана схема устройства для очистки нефти от свободной воды, механических примесей и частично от связанной воды. Устройство содержит источник электромагнитной энергии 1, экран 2, узел ввода энергии 3, решетку из запердельных волноводов 4, грязесборник 5, перегородку 6, разделяющую вход и выход устройства, входной патрубок 7, выходной патрубок 8. Нижняя часть экрана 2 выполнена в виде металлической сетки, показанной пунктирной линией, для ограничения объема

поверхностного поля и стабилизации нагрузки для поля излучения источника энергии. Движение потока нефти в установке показано стрелками. Газосепаратор, необходимость которого указана ниже, обозначен цифрой 9.

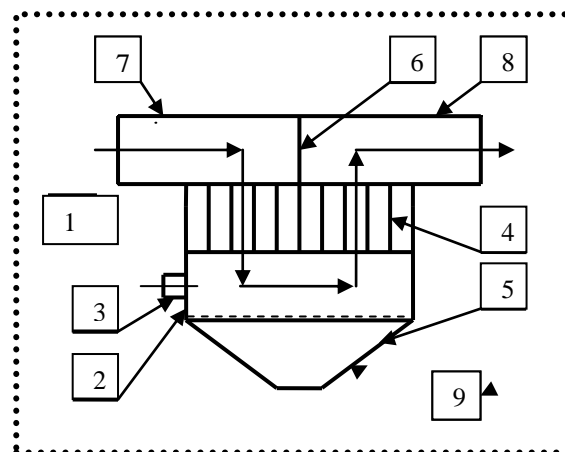


Рисунок 1 – Схема устройства для очистки нефти

Источником электромагнитной энергии является магнетронный генератор мощностью 1 кВт, частота колебаний 2450 МГц. Глубина пространства взаимодействия - порядка длины волны генератора. Высота решетки такого же порядка (12,5 см).

Источником электромагнитной энергии возбуждает поверхностное поле решетки типа *H*. Сила Лоренца поля решетки направлена вниз от решетки, поляризационная сила направлена вверх к решетке. Эти силы составляют вращательные пары из-за различия в величинах и направлениях. Наибольшее давление поверхностного поля испытывают вода и механические примеси, обладающие большими диэлектрическими проницаемостями, чем углеводороды. То и другое механическими силами направляется в грязесборник. Полем решетки усиливаются поверхностные поляритоны глобул воды. Под действием их, а также поля решетки в нефти возникают вихри, концентрирующие энергию поля и, соответственно, сжимающие отдельные объемы нефти. В результате бронирующая оболочка глобул разрушается, освобождая связанную воду. Вихри, сжимаясь, укорачивают длинные молекулы углеводородов до легких фракций. Обрывки молекул составляют углеводородные газы, которые обильно выделяются из нефти. Для забора газов установлен газосепаратор. Очищенная от свободной воды и частично от связанной, а также от механических примесей нефть поднимается до выходного патрубка и

поступает в следующее устройство.

Объем рабочей камеры, ограниченный экраном, для разработанного устройства чуть больше 12 литров. Содержание воды в этом объеме не должно превышать 20% при выбранном нами поперечном сечении запердельных волноводов. На очистку нефти данного объема затрачивается 20...40 секунд. При указанной мощности источника энергии производительность установки составляет десятки тонн в сутки. Для создания камеры нами использовалась нержавеющая сталь, обеспечивающая достаточно хорошую собственную добротность камеры.

Поскольку в установке работает реактивная энергия поверхностных электромагнитных полей, то коэффициент преобразования электромагнитной энергии в механическую энергию получается очень высоким. Очень большим получается и коэффициент полезного действия устройства.

3. Устройство для деэмульсации и обессоливания

Полная деэмульсация нефти осуществляется в устройстве, показанном на рисунке 2. Поскольку в установку поступает очищенная нефть с небольшим количеством воды, то нагруженная добротность рабочей камеры этой установки оказывается достаточно высокой и, следовательно, остаются большими электрическая напряженность поверхностного поля решетки и поверхностных поляритонов и их механических сил.

Установка выполняет те же функции, что и известные дегидраторы типа ЭЛОУ.

Деэмульсация в ЭЛОУ осуществляется с помощью электрического поля высокого напряжения (до 35–40 кВ) с поляризационными (гравитационными) силами. Носителем поля являются провода, подвешенные в устройстве на изоляторах. Мощность источника электрического тока составляет несколько кВт в зависимости от производительности дегидратора. Для интенсификации процесса деэмульсации используются деэмульгаторы – активные химические добавки. Для разрушения оболочки глобул воды и освобождения связанной воды нефть пропускают через указанное электрическое поле. Освободившаяся связанная вода под собственным весом медленно стекает в пресную воду, образующую подушку для поступающей через нее нефти. Периодически загрязненная солями вода удаляется. Недостатком ЭЛОУ являются сравнительно слабое воздействие электрического поля на глобулы воды и малая

скорость стекания освобожденной воды. Конструкция дегидратора и его эксплуатация усложняются из-за необходимости применения деэмульгаторов. Непростой оказывается и сама схема оснащения ЭЛОУ устройствами высокого напряжения. Все это отражается на производительности дегидратора и экологии.

Была произведена замена низкочастотного электрического поля, создаваемого высоковольтными проводами, поверхностным электромагнитным полем, таким же, как в первом устройстве.

Устройство (рисунок 2) содержит экран 1, узел ввода электромагнитной энергии 2, сетку 3 для ограничения объема поверхностного поля, бассейн с пресной водой 4, входной патрубков 5, выходной патрубков 6, газосепаратор 7, решетку 8 из запердельных волноводов.

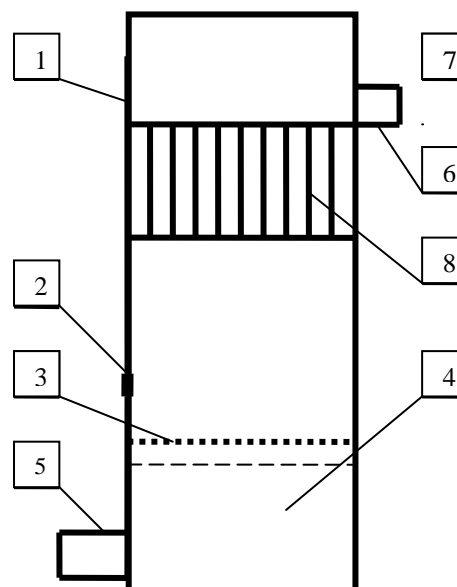


Рисунок 2 - Устройство для деэмульсации и обессоливания

Нефть поступает в устройство через водяную подушку, как и в ЭЛОУ. Источник электромагнитной энергии включается после заполнения камеры нефтью, чтобы не нарушать условия согласования. Размеры пространства резонаторов и пространства взаимодействия камеры те же, что и у первого устройства.

В поверхностном поле устройства идут те же процессы взаимодействия поверхностных полей с нефтяной эмульсией, что и в первом устройстве, но при более высоких напряженностях электромагнитных полей как внешнего, так и внутренних (полей поверхностных поляритонов). В пространстве резонаторов и пространстве взаимодействия в

результате действия вихрей интенсивно идут процессы разрушения бронирующих оболочек глобул воды. Освободившаяся связанная вода под собственным весом и давлением механических сил поля решетки с большей скоростью стекает в бассейн с пресной водой. Идет тот же процесс укорачивания длинных молекул углеводородов до легких фракций и рождение из обрывков молекул углеводородных газов. Тяжелая нефть превращается в легкую [8].

Проведенные эксперименты с вязкой каражанбасской нефтью в камерах с поверхностным электромагнитным полем типа *H* при средней мощности магнетронного генератора порядка 300 Вт при частоте 2450 МГц показали вполне удовлетворительные результаты по разрушению эмульсионных составов, находящихся в пробирках.

Заклучение

Подготовка высоковязкой нефти путем её обработки электромагнитными колебаниями в режиме облучения и последующего центрифугирования или отстаивания не достаточно эффективна в виду слабого взаимодействия поля излучения с диэлектрическими средами.

Процесс очистки нефти идёт интенсивнее и намного экономичнее при использовании природных по своей сущности механических сил поверхностных электромагнитных полей. Малые затраты энергии обусловлены работой реактивной энергии поверхностных полей, как, впрочем, всякого живого организма. В результате получают малые габариты, малый вес устройства, высокая производительность при малых энергозатратах и безупречная экология производственного процесса.

Механические силы в объеме нефти создают вихревые структуры, в частности, тороидально-винтовые вихри, активно концентрирующие энергию поля и сжимающие отдельные объёмы углеводородов. Последнее приводит к эффекту преобразования тяжелой нефти в легкие фракции, включая углеводородные газы.

Технологии, основанные на свойствах поверхностных электромагнитных полей, пригодны для переработки нефти, для повышения отдачи нефтеносных пластов, для газификации битумов.

Соответствующие технологии уже сейчас

могут работать в области получения нанопорошков, высоких температур [9,10], в области энергетики, в том числе атомной.

Литература:

1. Королев А.Н., Галдецкий А.В., Бойко П.И. Использование УВЧ-энергии для деэмульгации нефти и нефтепродуктов //Электроника: наука, технология, бизнес. - 2001. - №3. - С. 78 - 79.
2. Ковалева Л.А., Зиннатуллин Р.Р., Миннигалимов Р.З. и др. Обезвоживание водонефтяных эмульсий и нефтешламов комплексным воздействием СВЧ электромагнитного поля в центробежном поле сил //Нефтепромысловое дело. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». 2013. №6. С. 45 – 48.
3. Ольшанский А.П. Основы электродинамики пограничных сред //Журнал проблем эволюции открытых систем. Алматы. - 2007. - Т. 1. - Вып. 9. - С. 31 – 42;
4. Поверхностные поляритоны: Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред [Д.Н. Мирлин, Дж. Лагуа, Б.Фишер и др.] Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. – М.: Наука. – 1985. - 525 с. (Современные проблемы науки о конденсированных средах).
5. Ацюковский В.А. Общая эфиродинамика. Моделирование структур вещества и полей на основе представлений о газоподобном эфире. Издание второе. М.: Энергоатомиздат, - 2003. - 584 с. ISBN 5-283-03229-9.
6. Ольшанский А.П. Плазменное образование в поверхностном электромагнитном поле //Журнал проблем эволюции открытых систем. - Алматы. - 2010. - Т.2. - Вып. 12. - С. 34 – 40.
7. Лалазарян Н.В., Ольшанский А.П., Суворов Е.Ю. Разрушение нефтяных эмульсий при помощи поверхностных электромагнитных полей (ПЭМП) //Материалы Международной научно-технической конференции «Инновационные пути развития нефтегазовой отрасли Республики Казахстан».12 – 13 декабря 2007 г. - Алматы - 2007. - Том 1. - С. 120 – 122.
8. Заявка №18699. Республика Казахстан. Устройство для очистки амбарной нефти. /Ольшанский А. П.; 18.09.2013.
9. Ольшанский А.П., Шабанова Т. А. Наноуглерод, синтезированный в вихревой плазме СВЧ плазмотрона //Программа и материалы 7-ого Международного симпозиума. Физика и химия углеродных материалов /Наноинженерия. Сентябрь 19 – 21, 2012. Алматы 2012, Казахстан. - Алматы: «Казахский университет». - С.273 – 276.
10. Ольшанский А.П., Ольшанская Н.И. Закон взаимодействия электромагнитного излучения с веществом //Известия научно-технического общества «Кахак». - Алматы. - 2013. - № 1 (40). - С. 102-104.

Поступила 20 сентября 2013 г.

УДК 621.565.83

ПРИМЕНЕНИЕ ХОЛОДИЛЬНЫХ СИСТЕМ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ ЭФФЕКТИВНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В КОСМИЧЕСКОЕ ПРОСТРАНСТВО В КОНДИЦИОНИРОВАНИИ

Цой А.П., Грановский А.С., Цой Д. А.

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

В статье рассматриваются холодильные системы, использующие эффективное излучение. Рассмотрены известные схемы систем данного типа. Рассмотрены результаты их испытаний. Представлена схема системы, рассчитанной для применения в условиях резко континентального климата. Оценены преимущества и недостатки существующих систем.

Тепловое излучение в ночное небо (эффективное излучение или англ. «NightSkyRadiantCooling») может использоваться как дешевый способ охлаждения. Низкие затраты энергии в системах данного типа обусловлены отсутствием цикла сжатия хладагента. Вместо него необходима обычная циркуляция хладоносителя через радиаторы системы, на осуществление которой требуется сравнительно небольшое количество энергии. Охлаждение происходит за счет теплового излучения, уходящего в атмосферу. Таким образом, можно достичь температуры хладоносителя ниже, чем у окружающего воздуха на 5-10 °С.

На данный момент известно значительное количество конструкций холодильных систем, использующих эффективное излучение (ХСИЭИ). Каждая из таких систем разработана для применения в условиях определенного климата и режима эксплуатации. Некоторые из систем уже показали на практике свою работоспособность в условиях жаркого сухого климата. Рассматривается возможность их применения в условиях резко континентального климата.

Простейшая система работает следующим образом. Ночью, когда отсутствует солнечная радиация, насос 3 прокачивает воду через радиатор 1. Здесь вода остывает за счет эффективного излучения. После этого вода поступает в аккумулятор холода 6 и через вентиль 7 возвращается в насос, при этом вентили 4 и 8 закрыты. Таким образом, охлажденная вода за счет эффективного излучения собирается в аккумуляторе, температура которого за ночь снижается до определенной величины. Днем перекрывается

вентиль 2 и открываются вентили 4 и 8. Вода, накопленная в аккумуляторе холода, при закрытом вентиле 7 начинает циркулировать через вентиль 8, теплообменник 5, насос 3, вентиль 4 и аккумулятор холода 6. При этом она забирает тепло в теплообменнике 5, а сама нагревается.

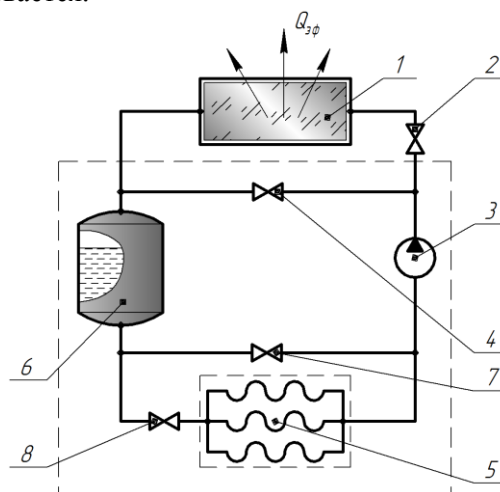


Рисунок 1 - Простейшая система охлаждения, использующая эффективное излучение:
1 – радиатор; 2, 4, 7, 8 – вентили; 3 – насос;
5 – теплообменник; 6 – аккумулятор холода

Обзор результатов испытаний холодильных систем, использующих эффективное излучение в системах кондиционирования

В мировой практике США являются лидером в исследовании ХСИЭИ. Изучением возможностей применения эффективного излучения здесь занимается как минимум десятков организаций, среди которых имеются как научно-исследовательские организации

(FloridaSolarEnergyCenter, PassiveSolar ResearchGroup при университете Небраски и др.), так и производственные предприятия, уже изготавливающие и вводящие в эксплуатацию системы данного типа (ZomeworksInc., DavisEnergyGroup, ResourceEngineeringGroup, ConservaSystemsInc. и др.).

Наибольший интерес представляют результаты испытаний подобных систем в уже реализованных проектах.

Самым простым типом ХСИЭИ являются так называемые «пассивные» системы, в которых циркуляция хладоносителя осуществляется исключительно за счет его естественной конвекции.

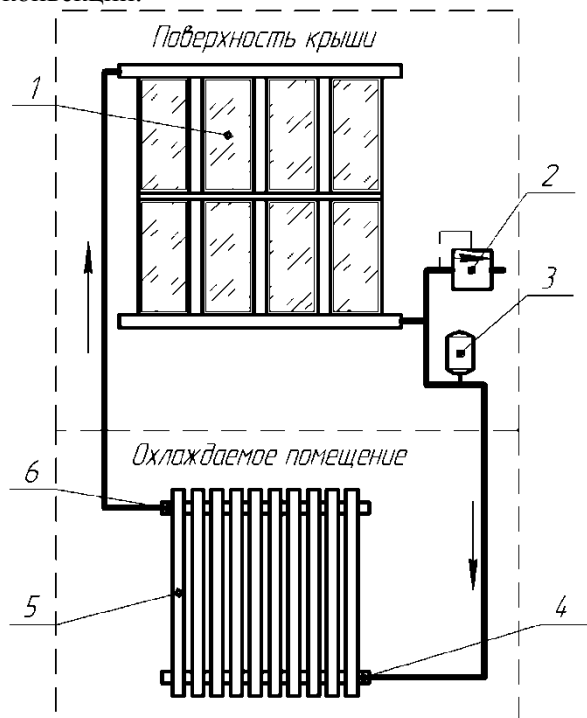


Рисунок 2 - Система пассивного охлаждения производства ZomeworksInc.: 1 – радиаторы; 2 – предохранительный клапан; 3 – расширительный бак; 4 – питающий трубопровод; 5 – трубы охлаждающей батареи; 6 – отводящий трубопровод

Системы такого типа не требуют каких-либо энергозатрат для создания охлаждения. Их конструкция очень проста. В ней не требуется использовать какую-либо автоматику. Ручное управление также отсутствует. Система работает следующим образом (рисунок 2). Ночью происходит охлаждение воды в радиаторах, и она опускается вниз в аккумулятор холода. Более теплая вода из радиатора при этом поднимается вверх из аккумулятора холода в радиатор. В результате, за ночь вода в аккумуляторе остывает и способна в течение последующего дня

охлаждать воздух в помещении. В приведенном примере аккумулятор холода совмещен с воздухоохладителем и располагается непосредственно в охлаждаемом помещении.

Такие системы, в отличие от более сложных систем, можно использовать только для охлаждения. Они работают исключительно летом, а в холодное время года простаивают. В последние годы такие системы уже производятся в нескольких вариантах для частных жилых домов.

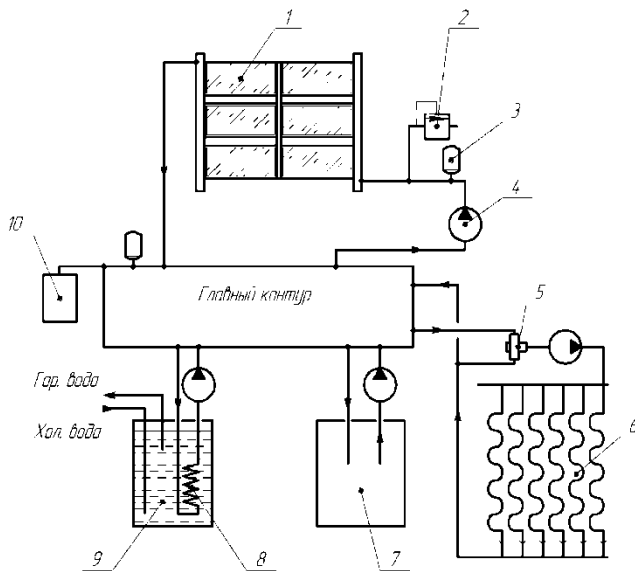


Рисунок 3 - Холодильный шкаф «CoolCell»

Подобным образом работает и устройство под названием «CoolCell», которое представляет собой специальный металлический шкаф, на крыше которого установлен радиатор особой конструкции. Радиатор сообщается с емкостью с хладоносителем, помещенной внутри шкафа. Охлажденная радиатором за ночь жидкость обеспечивает постоянную температуру внутри шкафа. Такое устройство используется для защиты чувствительной электроники от высоких температур и отличается полной автономностью. Существующие конструкции рассчитаны на охлаждения электронных схем с собственным тепловыделением 100-200 Вт [1].

Холодильные системы, в которых циркуляция хладоносителя осуществляется за счет работы насоса, более сложны по конструкции, но имеют некоторые преимущества. Во-первых, такие системы способны транспортировать хладоноситель до охлаждаемого помещения, расположенного на некотором удалении от радиатора. Во-вторых, в таких системах можно использовать различные виды воздухоохладителей и радиаторов со значительным гидравлическим сопротивлением.

На рисунке 4 представлена одноконтурная холодильная система с принудительной циркуляцией хладоносителя [2].



1 – радиаторы; 2 – предохранительный клапан; 3 – расширительный бак; 4 – насосы; 5 – термостатический смесительный вентиль; 6 – трубопроводы в полах охлаждаемого помещения; 7 – газовый бойлер; 8 – теплообменник; 9 – бак-аккумулятор горячей воды; 10 – дренажный ресивер

Рисунок 4 - Схема холодильной системы с принудительной циркуляцией хладоносителя

В системе один и тот же хладоноситель циркулирует через радиаторы 1, теплообменник 8 и трубопроводы 6. В качестве теплообменника, охлаждающего воздух в помещениях, используется система трубопроводов, подобная той, что применяется для отопления полов. Обычные кондиционеры и специальные аккумуляторы холода в этом проекте не использовались. Весь холод накапливался исключительно в гидравлической системе трубопроводов в полу помещения. Система трубопроводов в помещении занимала 24 м². На крыше были установлены две панели пластмассового радиатора, произведенного фирмой «SealedAir». Общая площадь радиаторов составила 5,83 м². При использовании обычных солнечных коллекторов в качестве радиаторов, для обеспечения надежной работоспособности их площадь должна составлять не менее 1/3 или даже 1/2 от площади охлаждаемых помещений [3].

По данным испытания в штате Нью-Мексико при использовании предлагаемой системы, возможно сократить расходы электроэнергии на охлаждение воздуха на 30-90 %. Ниже приведен график, отображающий результаты работы системы в одном из жилых зданий.

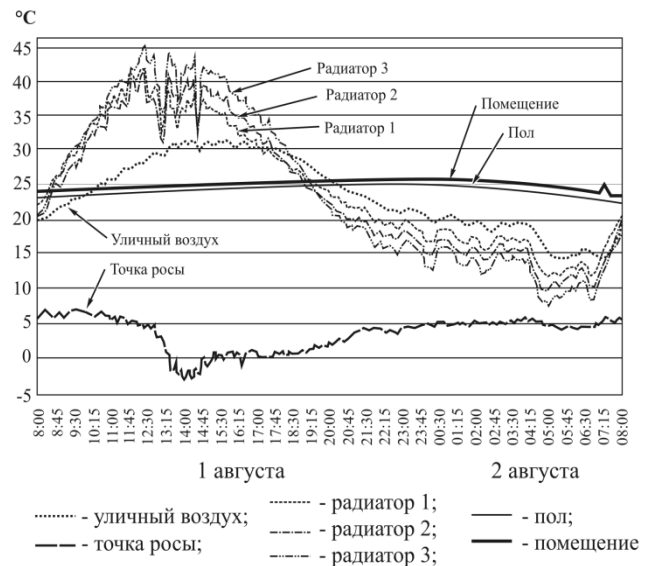


Рисунок 5 - Работа бытовой системы кондиционирования воздуха 1-2 августа

Примером более крупного проекта может быть система, разработанная в DavisEnergyGroup и установленная в здании «AllWeatherManufacturingCo.» в г. Вакавилль (США, Калифорния) [4]. В этом проекте (см. рис. 6) офисные помещения площадью 600 м² обслуживаются системой ночного охлаждения, которая подготавливает воду для системы отапливаемых полов и фанкойлов.

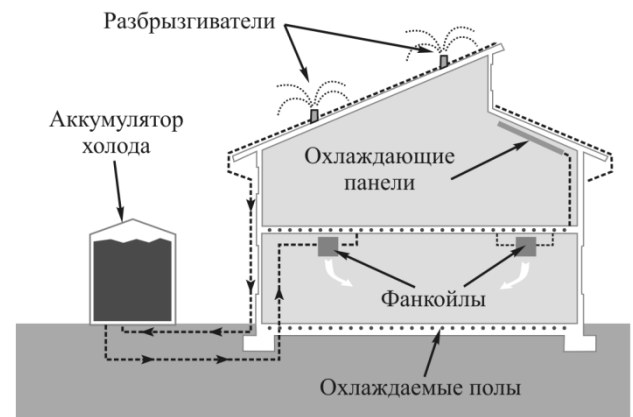


Рисунок 6 - Система с разбрызгиванием воды на поверхность крыши

Особенностью данной системы является то, что вода разбрызгивается на поверхность крыши, которая выполняет функции радиатора. Вода охлаждается за счет совместного действия испарения и теплового излучения (эффективного излучения). Отсутствие специальных солнечных коллекторов сокращает общую стоимость системы, а использование

теплового излучения улучшает условия охлаждения жидкости. Вода, возвращающаяся с крыши, обычно охлаждается до температуры 10-16 °С. Охлажденная вода фильтруется и сливается в бак-аккумулятор холода. По некоторым оценкам потери жидкости на испарение в таких условиях в 2 раза ниже, чем в обычных системах, где вода охлаждается исключительно за счет испарения [5]. Если температура воды, поступившей с крыши, оказывается выше требуемой, включается холодильная машина.

Как видно из графика (рисунок 7) температура внутри помещений за время наблюдения не поднималась выше 27 °С при уличной температуре 38 °С.

В системе был установлен аккумулятор холода емкостью 36 м³. Т.е. для поддержания требуемых условий в помещении площадью 100 м² нужен аккумулятор, заполненный 6 м³ воды. Оценочные расчеты емкости аккумулятора холода, проведенные для условий летнего климата г. Алматы показали сопоставимый объем (8 м³).

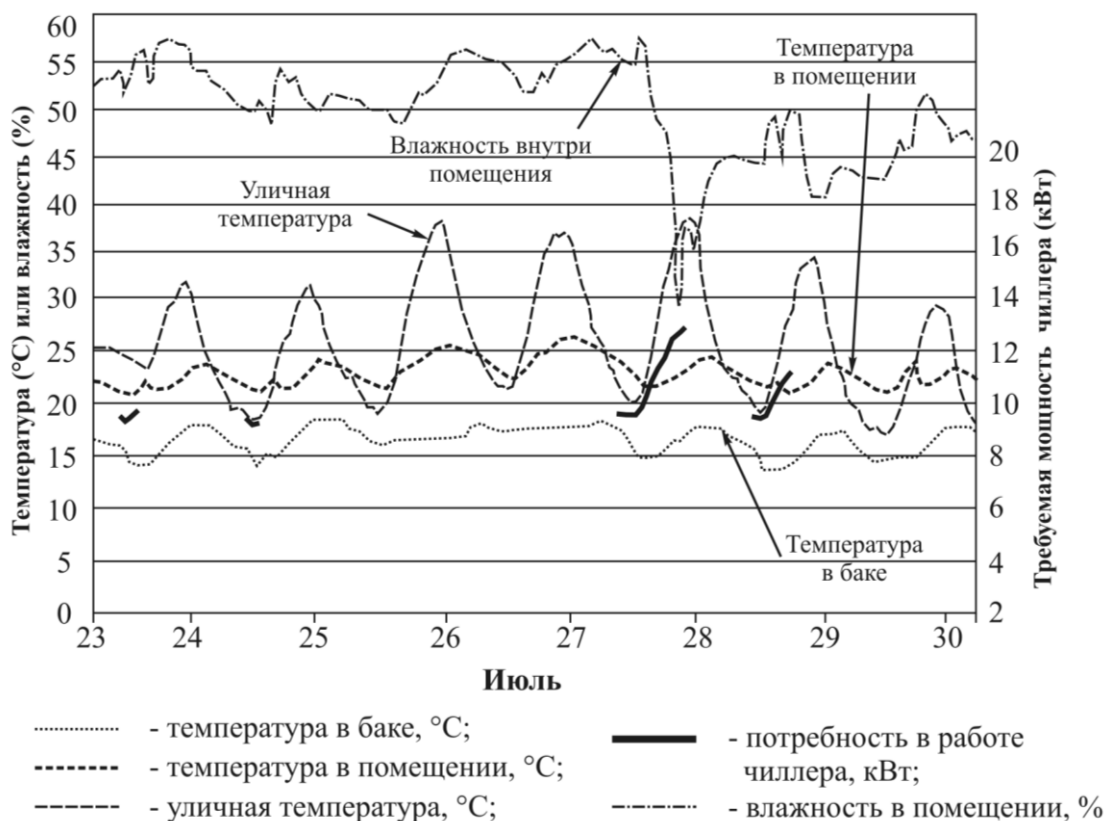


Рисунок 7 - Данные о работе системы в «AllWeatherManufacturingCo.»

При определенных погодных условиях возможны ситуации, когда ХСИЭИ не способна обеспечить требуемую холодопроизводительность. В таких условиях в работу включается обычная фреоновая холодильная машина малой мощности. Двухлетние наблюдения за работой этой системы показали, что фреоновая холодильная машина может работать не более 350 часов в год.

Применение ХСИЭИ в условиях резко континентального климата

В странах с резко континентальным климатом (Казахстан, Россия), система кондиционирования практически не требуется на протяжении большей части года. В холодную

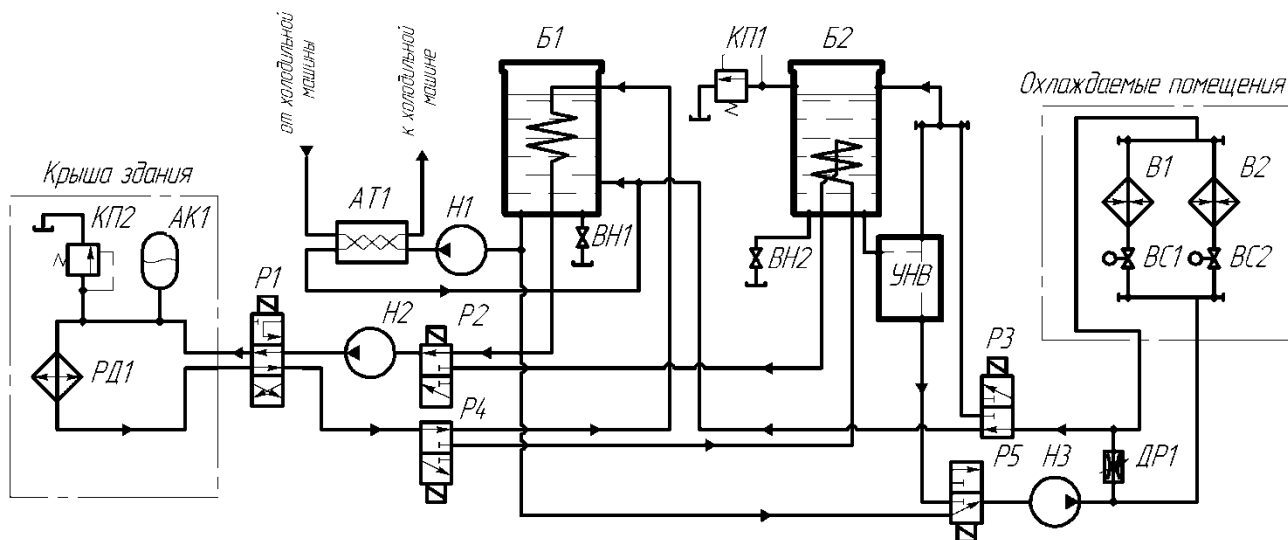
половину года возможно применение той же системы для производства тепла, используемого в системе отопления.

Если система будет работать в зимнее время, использовать воду для подачи в радиаторы нельзя из-за возможности её замерзания. В таком случае нужно будет использовать раствор пропиленгликоля. Теплоемкость раствора пропиленгликоля ниже теплоемкости воды. Следовательно, аккумуляторы холода с пропиленгликолем увеличатся. Как было показано, объем аккумулятора холода может оказаться довольно большим (около 6-8 м³ воды или 7-9 м³ раствора пропиленгликоля на 100 м² помещения). Учитывая себестоимость пропиленгликоля, рациональнее разделить

систему на два контура. Первый контур будет проходить через радиаторы, и в нем следует использовать пропиленгликоль. Во втором контуре, проходящем через систему кондиционирования воздуха и аккумулятор

холода, будет использоваться вода.

Пример схемы с двумя контурами, совмещенной с системой отопления, можно увидеть на следующем рисунке.



АК1 – расширительный бак; АТ1 – теплообменник; Б1 – аккумулятор холодной воды; Б2 – аккумулятор горячей воды; В1, В2 – воздухоохладители; ВН1, ВН2 – вентили; ДР1 – дроссель; Н1, Н2, Н3 – насосы; КП1, КП2 – предохранительные клапаны; ВС1, ВС2 – соленоидные вентили; УНВ – устройство нагрева воды; Р1, Р2, Р3, Р4, Р5 – гидрораспределители; РД1 – радиаторы.

Рисунок 8 - Двухконтурная ХСИЭИ

В системе используются два бака-аккумулятора. В ночное время идет охлаждение жидкости в баке Б1. Днем нагревается вода в баке Б2.

Ночью система работает следующим образом. Включается насос Н2 и начинает прокачивать хладоноситель последовательно через узлы Р1, РД1, Р1, Р4 в теплообменник, расположенный в баке Б1. Если охлаждения, создаваемого радиатором РД1 недостаточно, включается насос Н1 и начинает прокачивать жидкость из аккумулятора Б1 в теплообменник АТ1, где происходит её охлаждение за счет работы обычной холодильной машины (на рисунке не показана).

В дневное время, когда имеется необходимость в охлаждении воздуха, нагрев воды циркулирующей в теплообменнике бака Б2 и по контуру Р2, Н2, Р1, РД1, Р1, Р4.

В холодное время года система используется исключительно для отопления помещений. При этом, если вода в дневное время в баке Б2 нагрелась недостаточно, включается устройство нагрева воды УНВ.

Другие варианты применение ХСИЭИ

ХСИЭИ способны создавать охлаждение на 5-10 °С ниже средней ночной температуры наружного воздуха. При этом возможно их применение в качестве основного источника холода в системах кондиционирования.

При использовании в системах кондиционирования жилых помещений такие системы способны обеспечивать летнее охлаждение воздуха, а также производить теплую воду для бытовых нужд. Зимой такая система может использоваться для отопления здания.

Ранее была рассмотрена возможность использования ХСИЭИ для хладоснабжения открытых катков [6, 7]. В этом случае роль радиатора для ночного охлаждения выполняет поверхность катка. Необходимость в установке дополнительных радиаторов полностью отсутствует.

Рассматривается возможность применения таких систем в фрукто-, овощехранилищах и камерах хранения некоторых продуктов. В таком варианте система способна самостоятельно поддерживать требуемую

температуру (от 0 до + 4 °С) в осенне-весенний период времени, когда средняя ночная температура не превышает 10 °С. В зимний период времени, система будет обеспечивать отопление, а также производить теплую воду для бытовых нужд. Летом для достижения требуемых параметров в камерах потребуются использование обычной холодильной установки, а ХСИЭИ может использоваться для предварительного охлаждения воздуха, поступающего в камеры.

Выводы

Характеристики современных ХСИЭИ для кондиционирования воздуха в жилых помещениях:

- Удельная холодопроизводительность радиаторов: 50-100 Вт/м² в зависимости от температурного режима;
- Расход жидкости: 18-60 л/мин на 1 м² радиатора в зависимости от его конструкции;
- Отношение площади радиаторов к площади охлаждаемых помещений: от ¼ до ½;
- Емкость аккумулятора холода: 6-8 м³ на 100 м² помещения;
- Холодильный коэффициент: 10-18.

Основываясь на анализе данных, полученных при испытании перечисленных выше систем, можно выделить следующие особенности ХСИЭИ.

Преимущества ХСИЭИ:

1. При их использовании значительно сокращается потребление электроэнергии (по различным данным от 30 до 90 % в зависимости от климата), необходимой для системы кондиционирования помещений;
2. Экологическая безопасность подобных систем (не используют вредных, опасных или озоноразрушающих веществ, не выделяют парниковые газы);
3. Если сравнивать системы, использующие эффективное излучение, с испарительными охладительными установками (градирнями), преимущество первых окажется сокращение расхода воды, используемой для создания охлаждения.

Недостатки ХСИЭИ

1. Для получения наибольшей эффективности подобной системы зачастую требуется особая конструкция здания, так как радиаторы занимают большую площадь;
2. Возможны ситуации, когда они не могут обеспечить требуемую холодопроизводительность, из-за чего зачастую требуется установка дополнительной холодильной машины обычного типа.

Перспективы совершенствования ХСИЭИ

На данный момент очевидным недостатком систем данного типа является большая требуемая площадь для установки радиаторов. Связано это с тем, что их удельная холодопроизводительность пока остается достаточно низкой.

Остальные элементы таких систем являются стандартными, и не требуют каких-либо значительных доработок.

Литература:

1. Stephen C. Baer & David C. Harrison. Temperature Control in Electronics/ Zomeworks Corporation, – Albuquerque, 2008
2. Mark Chalom, Bristol Stickney. Potentials of night sky radiation to save water and energy in the state of New Mexico / Governor Richardson's water innovation fund, – New Mexico, 2006;
3. David Houghton. Radiant Night-Sky Heat Rejection and Radiant Cooling Distribution for a Small Commercial Building. Resource Engineering Group, Inc. – Santa Fe, 2006;
4. Richard C. Bourne, Marc A. Hoeschele. Applying Natural Cooling to Slab Floors. /Davis Energy Group, Inc, – Davis, 1999;
5. Michael Bendewald, Jennilee Harrison, Alok Pradhan. Factor Ten Engineering Case Study // Rocky Mountain Institute. – 2011. – February. Global Ecology Center at Stanford University Stanford. – 2011;
6. Цой А.П., Бараненко А.В., Мачуев Ю.И. Исследование влияния охлаждающего эффекта небосвода на ледовое поле открытого катка // V Межд. научно-техн. Конф. «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» 23-24 ноября 2011 г., СПбГУНиПТ, г. Санкт-Петербург.
7. Цой А.П., Бараненко А.В., Эглит А.Я. Использование эффективного излучения в холодильной системе открытого ледового катка // Вестник МАХ. - 2013. - № 4. - С. 8-11

Поступила 25 июля 2013 г.

ЭКОЛОГИЯ

УДК 54-44:579.6.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАКЕТНЫМ ТОПЛИВОМ

Жубатов Ж.К., Бисариева Ш.С., Кабулова Г.К., Бекешев Е.А.
РГП «Научно-исследовательский центр «Фарыш-Экология» НКА РК, Алматы
e-mail: infracos-kaz@mail.ru

Проведена детоксикация почв методами каталитического и микробиологического разложения гептила. Установлено, что при детоксикации полностью нейтрализуется несимметричный диметилгидразин, нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен.

В числе проблем по обеспечению экологической безопасности при эксплуатации ракетно-космической техники наиболее остро стоит проблема ликвидации последствий проливов токсичных компонентов ракетного топлива (КРТ) в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей и на территориях аварийных проливов. Основную экологическую угрозу для здоровья населения и окружающей среды представляют токсичные компоненты жидких ракетных топлив – несимметричный диметилгидразин (НДМГ, гептил) – вещество 1-го класса опасности и азотный тетраоксид (АТ) – вещество 2-го класса опасности [1].

Поиск эффективных путей деструкции НДМГ в почвах к настоящему времени продолжает быть актуальным, поскольку предложенные технологии немногочисленны и имеют определенные серьезные недостатки [1,2]. Перспективными направлениями для отработки новых технологий являются методы, основанные, как на окислении НДМГ с образованием простейших и малотоксичных продуктов разложения, так и методы, подразумевающие связывание НДМГ в прочные и малотоксичные производные.

Решение задачи затруднено тем обстоятельством, что при попадании в почву НДМГ способен сохраняться длительное время, переходя в растения, окисляясь до более токсичных соединений, например, до нитрозодиметиламина (НДМА).

Целью работы является разработка эффективных экологически безопасных методов и технологий детоксикации почв, загрязненных токсичными КРТ и продуктами

их трансформации на основе системы катализатор-окислитель и способа микробиологической ремедиации.

Экспериментально-методическая часть

В исследованиях использовались катализатор – гомогенная система «водный раствор комплексоната железа и водный раствор гидроперита» и биопрепарат, включающий культуры микроорганизмов *Micrococcus sp. 7*, *Bacillus sp. 15*, *Rhodococcus sp. 26*, *Acinetobacter sp. 29*.

Испытания каталитического и микробиологического методов проводились на песчаной (пл.31) и серо-бурой (пл.196) пустынных почвах.

Испытания обоих методов проводилась при двух исходных концентрациях НДМГ:

1) 0,17-0,18 г/кг (1750-1800 ПДК) – соответствует максимальной концентрации НДМГ, обнаруживаемой на местах падения первых ступеней РН «Протон» в штатных районах падения отделяющихся частей ракет-носителей;

2) 1,1-1,4 г/кг (11000-14500 ПДК) – соответствует максимальной концентрации НДМГ, обнаруженной на месте аварийного пролива НДМГ в Улытауском районе Карагандинской области при аварийном пуске РН «Протон-М» с космодрома «Байконур» 6 сентября 2007 года.

Испытания указанных методов проведены одновременно на 8 площадках для последовательного испытания каталитического и микробиологического методов и технологий.

Для определения НДМГ и продуктов его трансформации был использован газовый

хроматограф с масс-селективным детектором (ГХ-МС) «Agilent-7890А» (Фирма «Agilent Technologies», США) в комплекте с ПК и соответствующим программным обеспечением.

Результаты и обсуждение

Проведена детоксикация почв комбинированным раствором катализатора и окислителя на экспериментальных площадках. После детоксикации почвы на всех 8-ми площадках отобраны пробы почвы с помощью почвенного бура до глубины 40-60 и 60-80 см через 12 ч и 3, 10, 20, 30 суток для оценки степени очистки почвы при естественной трансформации (контрольные площадки) и с использованием каталитического метода (экспериментальные площадки).

Результаты экспериментов показывают, что на песчаной почве содержание гептила в первые 12 часов резко снижается с 174,18 мг/кг до 0,32 мг/кг. Это указывает на высокую реакционную активность гептила. При увеличении нагрузки гептила до 1085 мг/кг происходит более медленное разложение и после 12 часов его содержание составляет 128,5 мг/кг. Следует отметить, что основное количество гептила находится в поверхностном слое (0-20 см). Каталитическая детоксикация существенно снижает содержание гептила (почти в 2 раза) и действие катализатора практически не зависит от исходной нагрузки гептила на почву. Так, содержание гептила на контрольной площадке составляет 0,32 мг/кг, а на экспериментальной – 0,16 мг/кг. При исходной нагрузке в 1100 мг/кг эти значения составляют 128,5 и 61,00 мг/кг.

Таким образом, обработка каталитической системой Fe(ЭДТА) – гидроперит позволяет снизить содержание гептила в 2 раза по сравнению с окислением гептила под действием атмосферного кислорода.

Наиболее существенным и важным результатом обработки почвы катализатором является недопущение проникновения гептила в более глубокие слои почвы. Практически весь гептил под действием катализатора нейтрализуется в верхнем слое (0-20 см) и к третьим суткам при нагрузке до 2000 ПДК можно гарантировать снижение концентрации гептила до предела ниже ПДК (0,03 мг/кг и ниже) в первые 72 часа. При высоких концентрациях пролива (аварийные проливы) до 11000 ПДК каталитическая детоксикация позволяет не допустить загрязнение нижних слоев почвы (40-60 см), а содержание гептила в верхних слоях (0-40 см) снизить до 23-70 ПДК к 40-м суткам.

Показано, что тип почвы существенно влияет на процесс разложения гептила. Глинистые почвы по сравнению с песчаными медленнее нейтрализуют гептил. В то же время, в этом случае тоже обнаружено важное свойство каталитической детоксикации – недопущение загрязнения нижних слоев почвы (40-60 см) и уже к 12 часам в этих слоях содержание гептила составляет меньше 0,01 мг/кг. Причем это свойство катализатора проявляется даже в случае высоких нагрузок на почву гептила (до 16000 ПДК). В верхних же слоях почвы содержание гептила под действием катализатора снижается до 10-100 ПДК при исходной нагрузке в 1808 ПДК и 30-260 ПДК при нагрузке в 16000 ПДК к 40-м суткам.

В целом, анализ по каталитической детоксикации, загрязненных гептилом почв показывает, что во всех случаях на экспериментальных площадках наблюдается меньшее содержание как самого гептила, так и его производных. Исключение составляют данные по формальдегиду (ФА), в случае площадок обработанных катализатором наблюдается большее его содержание, чем в контроле. Это связано с действием комплексного катализатора, как на сам НДМГ, так и на его продукты трансформации: под действием катализатора происходит окисление органических продуктов с выделением формальдегида. Полученные результаты детоксикации каталитическим методом подтверждают необходимость проведения дополнительных мер по доочистке загрязненной почвы.

С целью доочистки остаточных количеств гептила и его продуктов трансформации на десятые сутки после проведения каталитической детоксикации осуществлена микробиологическая обработка экспериментальных площадок. До микробиологической детоксикации концентрация гептила на 10 сутки после проведения каталитической детоксикации составляет от 0,05 до 29,25 и от 30,00 до 492,00 на песчаной пустынной почве и серо-бурой пустынной почве, соответственно.

На 10, 20 и 30 сутки после микробиологической детоксикации проведен анализ проб в сравнении с контрольными и экспериментальными площадками.

Учитывая, что к настоящему времени в Республике Казахстан среди КРТ установлены ПДК в почве для самого НДМГ (0,1 мг/кг), а из продуктов трансформации для НДМА (0,01 мг/кг) и тетраметилтетразена – ТМТ (0,1 мг/кг), основное внимание при анализе эффективности

каталитического и микробиологического методов детоксикации уделено на эти токсичные соединения.

Результаты анализов показывают, что для полного удаления ТМТ в почве оказывается достаточным применение разработанного катализатора, чего не наблюдалось при детоксикации другими методами, и уже к 10 суткам ТМТ в обоих типах почвы практически не обнаруживается.

В случае самого гептила, при исходной нагрузке до 2000 ПДК катализатор позволяет снизить содержание НДМГ до 0,5 ПДК на песчаной почве и до 300 ПДК на глинистой почве. Эти цифры указывают на недостаточность применения только каталитического метода. Применение штаммов микроорганизмов активно усваивающих гептил позволило снизить содержание НДМГ до уровня ниже ПДК и составляет 0-0,2 ПДК в почвах к 40 суткам. Существенное увеличение нагрузки НДМГ до 16000 ПДК соответственно влияет на остаточное содержание после каталитической детоксикации. К 10 суткам на песчаной почве содержание НДМГ составляет 162,5 ПДК и 2160 ПДК на глинистой почве. Как и при нагрузке до 2000 ПДК и в этом случае действие катализатора эффективнее на песчаной почве. Применение микробиологического метода детоксикации позволило снизить содержание НДМГ в почве до допустимых значений 0-1,1 ПДК. Таким образом, комбинированное применение каталитического и микробиологического методов гарантирует полное обезвреживание почв от НДМГ.

При нагрузках до 2000 ПДК микробиологический метод также оказывается эффективным и позволяет снизить содержание НДМА до приемлемых 1-13 ПДК с исходных 78-112 ПДК. Сложнее картина становится при нагрузке до 16000 ПДК. В этом случае снижение НДМА в почве происходит до 30-36 ПДК. Несмотря на эти относительно высокие значения, все же применение микробиологического метода является оправданным, так как снижение по НДМА происходит почти в 30 раз на обоих типах почвы. Такая динамика снижения концентрации НДМА в почвах позволяет спрогнозировать снижение НДМА к 3-му месяцу до уровня ниже ПДК.

Количественный химический анализ после обработки катализатором и биопрепаратом загрязненных гептилом почв на 40 сутки показывает, что во всех случаях на экспериментальных площадках наблюдается

меньшее содержание ПДК НДМГ и ТМТ, а также меньшее содержание других токсичных производных гептила, как НДМА, диметилформамид (ДМФА), метилтриазол (МТ), диметилтриазол (ДМТ), диметилгидразон формальдегида (ДМГФА) и ФА в 30 раз по сравнению с контрольными площадками.

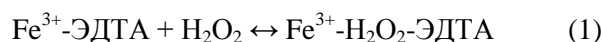
Проведен отбор проб почвы спустя год для определения остаточного количества НДМГ и его производных после каталитической и микробиологической детоксикации.

Как видно из рисунков 1, 2 спустя 12 месяцев после детоксикации почв в пределах чувствительности метода газовой хроматографии с масс-селективным детектором НДМГ, НДМА и ТМТ не обнаружены. Уровень ФА ниже ПДК и составляет 0,19-2,20 мг/кг.

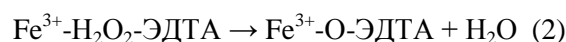
Использование комбинированного метода для детоксикации гептила приводит к ускорению трансформации НДМГ в менее токсичные и опасные химические соединения, таких как МТ и ДМФА. В экспериментальных пробах песчаной и серой-бурой почвы концентрация ДМФА и МТ находится в пределах от 0,01 до 6,75 мг/кг.

В случае внесения каталитической системы Fe^{3+} -ЭДТА- H_2O_2 в почву, загрязненную НДМГ, протекает процесс окисления НДМГ активным кислородом. Говоря о механизме активации H_2O_2 ионами Fe^{3+} необходимо упомянуть о пероксидазе и каталазе – природных ферментах. Оба эти фермента служат для удаления из живых организмов перекиси водорода: каталаза – путем каталитического разложения H_2O_2 , пероксидаза – путем восстановления H_2O_2 до воды.

Опираясь на общие сведения о ферментах и данные по взаимодействию H_2O_2 в аква-ионами железа, можно представить активацию перекиси водорода комплексом Fe^{3+} -ЭДТА следующим образом. На первой стадии происходит замещение H_2O на H_2O_2 :



На второй стадии происходит разрыв связи О-О перекиси водорода в комплексе:



Таким образом, при таком разложении образуется синглетный кислород, то есть метастабильное состояние молекулярного кислорода с более высокой энергией, чем в основном состоянии [3].

Такая активация H_2O_2 позволяет с большей вероятностью разложить гептил по схеме

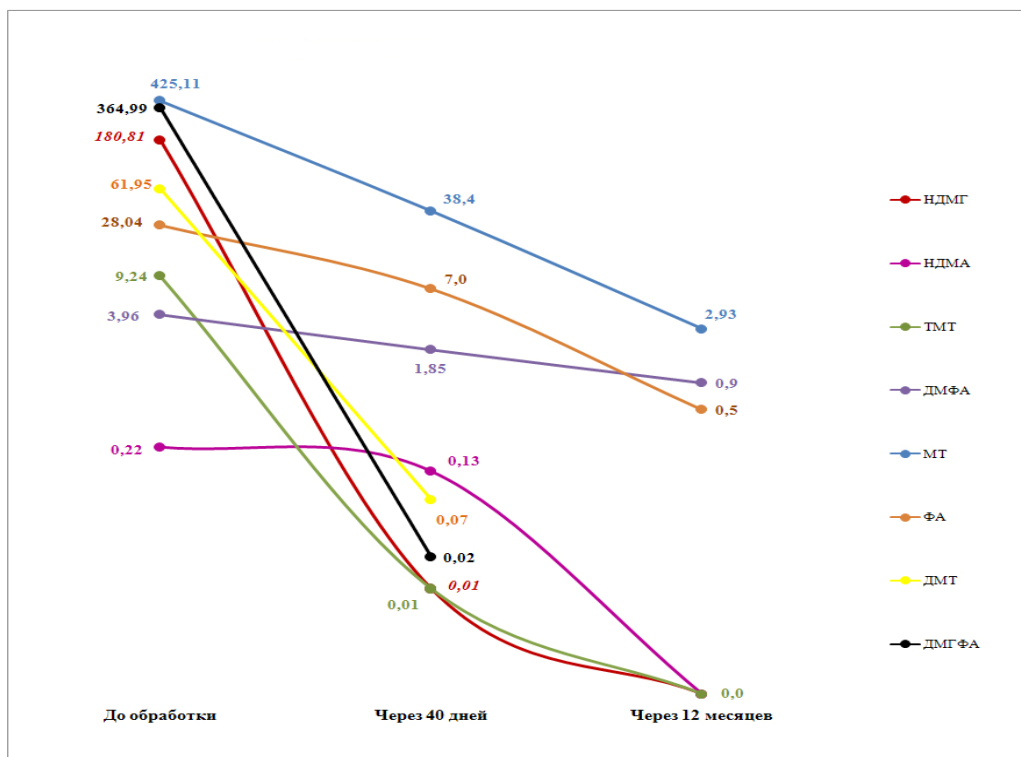


Рисунок 1 – Результаты детоксикации серо-бурых пустынных почв на пл. 196

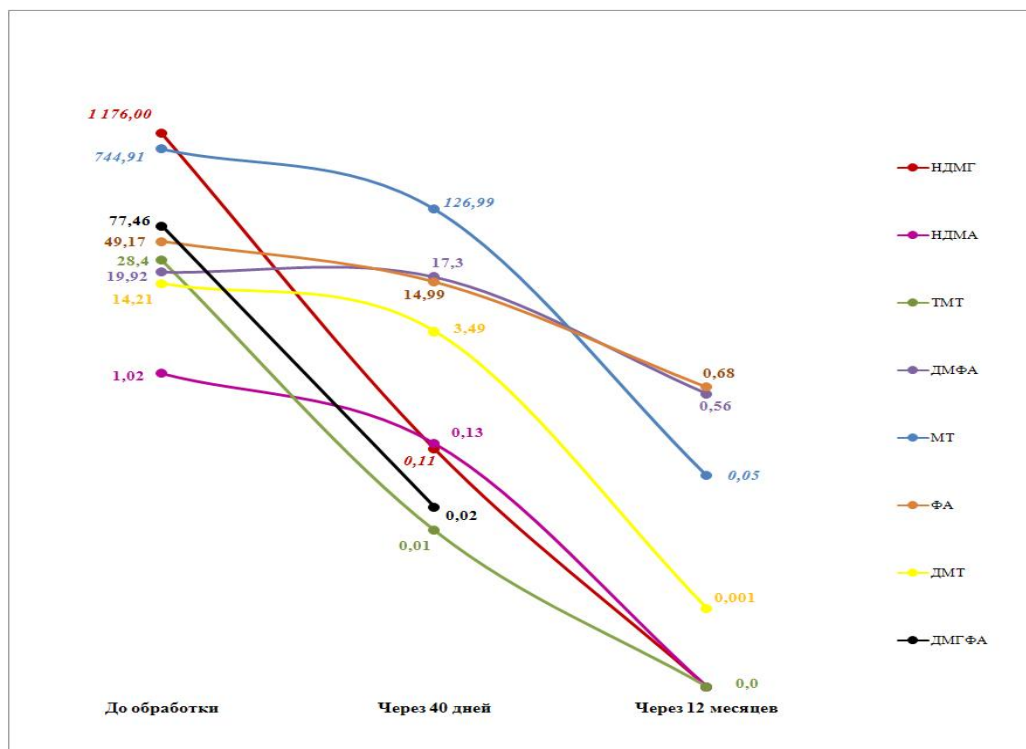
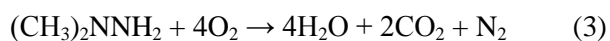


Рисунок 2 – Результаты детоксикации песчаных пустынных почв на пл. 31

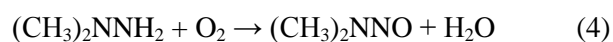
полного окисления:



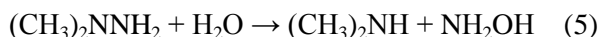
Обнаружение на 10-е сутки после обработки почв катализатором таких продуктов, как НДМА, ДМФА, МТ и формальдегида указывает

на параллельное протекание неполного окисления НДМГ.

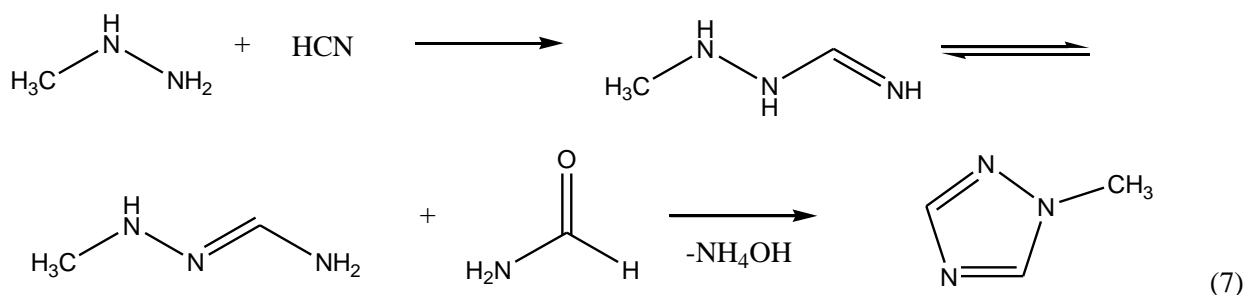
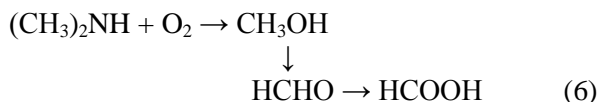
В частности, при внедрении О по связи N-N образуется НДМА:



Внедрение кислорода по связи N-N и гидролиз связи под действием воды приводит к образованию диметиламина и гидроксиламина:



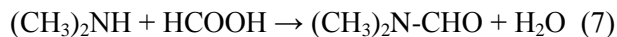
Окисление метильных групп диметиламина приводит к значительному образованию метанола, формальдегида и муравьиной кислоты, через ряд последовательных процессов окисления:



Таким образом, под действием каталитической системы Fe^{3+} -ЭДТА- H_2O_2 несимметричный диметилгидразин подвергается полному окислению до воды, оксида углерода и азота. Наличие формальдегида и метилтриазола через 1 год после проведения каталитической и микробиологической системами объясняется высокой устойчивостью МТ и окислением как продуктов распада НДМГ, так и окислением органических веществ почвы под действием перекиси водорода и внесенных микроорганизмов.

Полученные результаты с использованием комбинированного метода детоксикации почв, показали перспективность данного метода по сравнению с ранее разработанными и используемыми в настоящее время методами детоксикации почв, загрязненных НДМГ, в частности, перманганатом калия. При этом после микробиологической доочистки почвы

Именно таким рядом превращений объясняется образование в значительных количествах формальдегида и диметилформамида, который образуется конденсацией диметиламина и муравьиной кислоты:



И наконец, как самый стабильный продукт разложения НДМГ в больших количествах накапливается МТ. Его образование протекает через ряд сложных превращений показанных на данной схеме (7):

практически полностью удается реабилитировать загрязненные почвы от гептила. Использование биологического метода способствует быстрому восстановлению почвенной микрофлоры.

Литература:

- 1 Товасаров А.Д. Методы детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива и продуктами их трансформации // Сб. статей Международной научной конференции «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане» - Алматы, 2009. - С.290-294.
- 2 Жубатов Ж.К., Товасаров А.Д., Алексеева Д.С., Бисариева Ш.С., Наурызбаев М.К. Анализ методики технологий детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива // Вестник КазНТУ им. К.И.Сатпаева. - 2010. - № 1 (77). - С. 186-191.
- 3 Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. - Кишинев: ШТиница, 1983. - 272 с.

Поступила 25 июля 2013 г.

РЕФЕРАТЫ

ХИМИЯ

Ақжолов Е.М., Бурашева Г.Ш.

РАПС ТҰҚЫМЫН ЖОҒАРҒЫ КРИТИКАЛЫҚ ФЛЮИДТІ СО₂- МЕН ЭКСТРАКЦИЯЛАУ

Жұмыстың мақсаты: Қара түсті, ірі майдаланған, Қостанай облысында өсірілген рапс тұқымына компонентті сараптау жүргізу.

Шикізаттың ылғалдылығы анықталған, ол 5,5%-ті құрайды, жалпы күлділік -6,51%, экстракцияланушы заттар мөлшері - 9,52%, кверцетин негізінде және абсолютті кепкен шикізатқа есептегенде флавоноидтар мөлшері -0,52%, А витаминінің мөлшері -3,5 мг/100 г, Е витамині – 7,3 мг/100 г, С витамині – 0,4 мг/100 г, сонымен қатар аминқышқылды және май қышқылды құрамы белгілі болды.

Рапс тұқымын жоғарғы критикалық флюидті СО₂- экстракциялау жұмысы қарқынды жүргізілуде, себебі бұл бағыттың болашағы зор деп есептейміз.

Agzhulov Y. M., Burasheva G.Sh.

OVERCRITICAL FLUID CO₂- EXTRACTION OF SEED OF RAPE

Aim of work: Realization of component analysis of seed of rape, raw material of black, rough grade grown in Kustanay of area.

Certain humidity of raw material, making 5,5%, general ash-content 6,51%, maintenance of extractive substances 9,52%, maintenance of flavonoids in a count on Quercetinum and absolutely dry raw material 0,52%, maintenance of vitamin of A 3,5 mgs/of a 100 g, vitamin of E 7,3 mgs/of a 100 g, vitamin of C 0,4 mgs/of a 100 g, amino acid and fat acidic composition of raw material.

Work proceeds on the selection of parameters and terms of process of OCF CO₂- extraction, because this direction has wide and real prospects in the nearest future.

Батырбеков Е.О., Исмаилова А.Б.

ТАБИҒИ ПОЛИСАХАРИДТАР НЕГІЗІНДЕ ЦИПРОФЛОКСАЦИН ПРЕПАРАТЫНЫҢ ПОЛИМЕРЛІК ТУРЛЕРІ ӨЗІРЛЕУ

Табиғи полисахаридтар негізінде ципрофлоксацин препараттың жаңа полимерлік дәрілік турлері алынды. Тенестіру диализдың әдісімен ципрофлоксацин пектинның және альгын қышқылының натрий тұздарымен әрекеттесуі зертелді. Препараттың физиологиялық ерітіндісіне болініп шығу динамикасы зерттелді. Табиғи полисахаридтың ципрофлоксациннің эсер ету уақытысын созыру үшін қолдануға болатындығы корсетлді.

Батырбеков Е.О., Исмаилова А.Б.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ ЦИПРОФЛОКСАЦИНА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Разработаны новые полимерные лекарственные формы ципрофлоксацина на основе природных полисахаридов. Методом равновесного диализа изучено взаимодействие ципрофлоксацина с натриевыми солями пектовой и альгиновой кислот. Исследована динамика высвобождения препарата в физиологический раствор. Сделано заключение о возможности использования природных полисахаридов для пролонгирования действия ципрофлоксацина.

Жармағамбетова А.К., Заманбекова А.Т., Әуезханова А.С

АЦЕТИЛЕН СПИРТТЕРДІ СЕЛЕКТИВТІ ГИДРЛЕУГЕ АРНАЛҒАН ПАЛЛАДИЙ ЖӘНЕ МЫСҚА НЕГІЗДЕЛЕГЕН КАТАЛИЗАТОРЛАР

Жұмсақ жағдайда ацетилен спирттерін селективті гидрлеуде мырыш оксидінің бетіне бекітілген және полиэтиленгликольмен (ПЭГ) модифицирленген палладий, мыс және мыс-палладий

катализаторлары жасалды және зерттелінді. 1%Pd-ПЭГ/ZnO катализаторы осы процесс үшін оптималды жүйе болып саналады. Электрондық микроскопия әдісі арқылы ПЭГ-мен модифицирленген мырыш оксидінің бетінде өлшемі 3-5 нм палладий нанобөлшектерінің қалыптасуы көрсетілген. Екі металдың қосынды құрамы 1% және компоненттердің арақатынасы Cu:Pd=3:1 мыс-палладий катализаторы күрделі құрылысы бар ацетилен спирттерін олефин туындыларына дейін селективті гидрлеу үшін перспективті болып табылатындығы анықталды. Аталған катализатор 9- и 11-гексадецинолды гидрогендеу процесінде жоғары белсенділік, тұрақтылық және селективтілікті көрсетеді.

Zharmagambetova A.K., Zamanbekova A.T., Auyezkhanova A.S.

CATALYSTS BASED ON PALLADIUM AND COPPER FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF ACETYLENIC ALCOHOLS

Modified with polyethylene glycol (PEG) supported on zinc oxide palladium, copper and copper-palladium catalysts were developed and studied in the selective hydrogenation of acetylenic alcohols under mild conditions. 1%Pd-ПЭГ/ZnO catalyst is the optimal system for this process. The formation of palladium nanoparticles of 2-3 nm size on the surface of zinc oxide covered with PEG was shown by electron microscopy. It is identified that the palladium-copper catalyst with the total content of both metals of 1% and ratio of components of Cu: Pd = 3:1 is promising for the selective hydrogenation of complex acetylenic alcohols into olefin derivatives. This catalyst shows high activity, stability and selectivity in the hydrogenation of 9- and 11-hexadecyn-1-ols.

Ихсанов Е.С., П. Визуэтэ Кастро, Литвиненко Ю.А., Бурашева Г.Ш.

ЖКФ СО₂ - ЭКСТРАКЦИЯСЫМЕН АЛЫНҒАН КАСПИЙЛІК ҚАРАБАРҚАР (*HALOSTACHYS CASPIA*) ТҮНДЫРЫНДЫСЫН ЗЕРТТЕУ

Бұл мақалада Алабұта (*Chenopodiaceae*) тұқымдас, каспийлік қарабарқардың (*Halostachys caspia*) жер үсті бөлігінен жоғарғы критикалық флюидті СО₂ - экстракция әдісімен алынған тұндырынды құрамын зерттеу нәтижелері көрсетілген. Алынған тұндырындағы биологиялық белсенді заттар құрамы хромато-масс-спектрометрия әдісімен анықталған.

Ихсанов Е.С., П. Визуэтэ Кастро, Литвиненко Ю.А., Бурашева Г.Ш.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТА СОЛЯНОКОЛОСНИКА ПРИКАСПИЙСКОГО (*HALOSTACHYS CASPIA*), ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СКФ СО₂-ЭКСТРАКЦИЕЙ

В данной статье представлены результаты исследования извлечения, полученного методом сверхкритической флюидной СО₂-экстракцией из надземной части солянокососника прикаспийского (*Halostachys caspia*) семейства Маревые (*Chenopodiaceae*). Исследование методом хромато-масс-спектрометрии выявило значительное количество БАВ в полученном извлечении.

Казьяхметова Д.Т., Кузьменко Н.А., Кузьменко В.А., Сейлханов Т.М.

КУМАРИН МЕН 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИННІҢ ЖАҢА ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗИ ЖӘНЕ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕЛУІ

Осында кумарин мен 3-карбэтоксикумариннің металл гидроксидтері және хлорлы фенилдиазониймен қосарланған қосылу реакцияларын зерттеуге бағытталған жұмыстардың нәтижелері көрсетілген.

Kazyakhmetova D.T., Kuzmenko N.A., Seilkhanov T.M.

ABOUT SYNTHESIS AND PHYZIKAL-CHEMICAL RESEARCH ON NEW DERIVATIVES OF COUMARIN AND 3-ETHOXYCARBONYLCOUMARIN

This paper presents the results of research aimed at studying reactions involves attaching a Coumarin and 3-Etoxy carbonylcoumarin with Fenildiazoni Chloride and Metal Hydroxide.

Муслимова Д.Н., Бурашева Г.Ш., Рахимов Қ.Д., Әбілов Ж.Ә.

ЖАНТАҚТЫҢ ҚЫРҒЫЗДЫҚ (*Alhagi kirgisorum schrenk*) ТҮРІНЕН ҚҰРҒАҚ ЭКСТРАКТ АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФАРМАКОЛОГИЯЛЫҚ АКТИВТІЛІГІ

Жантақтың қырғыздық (*Alhagi kirgisorum schrenk*) түрінен құрғақ экстракт алу жолдары қарастырылды және оның фармакологиялық белсенділігі анықталды. ЖКФ CO₂ – экстракция үдерісінің параметрлері мен шарттарын сұрыптау жұмыстары жалғастырылуда, себебі берілген бағыт жақын болашақта зор мүмкіншіліктер береді.

Muslimova D.N., Burasheva G.Sh., Rahimov K.D., Abilov J.A.

THE WAY OF OBTAINING THE DRY EXTRACT FROM *ALHAGI KIRGISORUM SCHRENK* AND ITS PHARMACOLOGICAL ACTIVITY

A search of obtaining the dry extract from *Alhagi kirgisorum schrenk* and its pharmacological activity is studied. The selection of parameters and conditions of process of SCF CO₂ - extraction continues, as this line has a wide and actual prospects in the near future.

Поплавская Н.В., Жумабаева С.Е., Поплавский Н.Н.

¹H ЯМР-ЖЕМІСТІ ЖӘНЕ ЖИДЕКТІ ӨСІМДІКТЕР СЫҒЫНДЫСЫНЫҢ СИПАТТАМАСЫ

Аталмыш мақалада ¹H ЯМР –Солтүстік Қазақстанның жабайы өсетін жеуге жарамды жемістерді-дала шиесі, қарапайым таңқурай, орман жидегі, қара қарақат; интродуцивті өсімдіктерді-киіз шиесі, дөңгелек жапырақты ирга; шеттен әкелінетін – қарапайым өрік, үй қара өрігі, мәдени жүзімді спектрлі түрде зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Poplavskaya N.V., Zhumabaeva S.E., Poplavskiy N.N.

¹H NMR-CHARACTERISTIC OF FRUIT AND BERRY PLANTS

Results are given in this article ¹H of a NMR-spectral of studying of fruits of wild-growing food plants of Northern Kazakhstan - *ribes nigrum* L., *rubus idaeus* L., *cerasus fruticosa* Mill, *fragaria vesca* L.; introdutsirovanny plants - *cerasus tomentosa* Wall , *amelanchier rotundifolia* Med.; the imported - *prunus domestica* L., *armeniaca vulgaris* Lam., *vitis vinifera* L.

Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Қозыбакова Э.Б., Исахова М.М.

ПИЯЗ ЕГІСТІГІНДЕ ҚҰРАМЫНДА ФОСФОРЫ БАР ЖАҢА БИОТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ҚОЛДАНУДЫҢ ТИІМДІЛІГІ

Бұл жұмыста, құрамында фосфоры бар биотыңайтқыштардың және құрамында фосфор мобилизациялаушы бактериялары және биопрепараттары бар Қаратау фосфориті негізінде алынған композициялардың тиімділігі пияз егістігінде зерттелді, олардың егісті жинап алғаннан кейін топырақ құрамындағы гумуска және құнарландыратын элементтер жиынтығына әсері анықталды.

Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Baybashaeva Sh., Kozybakova E.B., Isakhova M.M.

EFFICIENCY OF APPLICATION OF NEW PHOSPHORUS-CONTAINING BIOFERTILIZERS ON ONIONS CROPS

In the work was investigated agrochemical efficiency of phosphorus-containing biofertilizers and compositions on the basis of Karatau's phosphorites and the biological products, containing phosphorus-mobilizing bacteria on onions crops, was defined their influence on the maintenance of a humus and accumulation of nutritive elements in the soil after harvesting.

Ю В.К., Пірәліев Қ.Ж., Зазыбин А.Г.

ЖАҢА ФАРМАКОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ МОНО- ЖӘНЕ БИЦИКЛДЫ ПИПЕРИДИНДЕРДІҢ БАҒЫТТЫ СИНТЕЗІ

Моно- және бициклды пиперидин-4-ондардың химиялық модификациясының жолдары көрсетілген және фармакологиялық белсенділік көрсетуіне енгізілген құрылымдық

фрагменттердің әсері бағаланған. Анықталған «құрылым-белсенділік» корреляциялары биологиялық әсердің белгілі типтегі заттарды бағытты синтетикалық іздеуде сенімді құрал болып табылады.

Ю В.К., Прашев К.Д., Зазыбин А.Г.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОНО- И БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПИПЕРИДИНОВ

Показаны пути химической модификации моно- и бициклических пиперидинов-4 и оценен вклад вводимых структурных фрагментов в проявление фармакологической активности. Выявленные корреляции «структура-активность» являются надежным инструментом в направленном синтетическом поиске веществ с заданным типом биологического действия.

Югай О.К., Михайловская Т.П., Воробьев П.Б.

V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ ҮШТІК ЖҮЙЕДЕГІ КОМПОНЕНТТЕРДІН ТИТАН ҚОС ТОТЫҒЫНЫҢ ПОЛИМОФТЫ АЙНАЛУЫНА ӘСЕРІ

V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ жүйелерінде V₂O₅ және ZrO₂ мөлшеріне байланысты анатаздың рутилге полиморфты айналу тәуелділігі зерттелінді. Зерттелініл отырған үштік жүйеде температура мен термоөңдеу уақытының анатаз тұрақтылығына әр ететіндігі анықталынды. ZrO₂ анатаздың рутилге полиморфты айналуын бәсеңдететіні, ал V₂O₅ жылдамдататыны көрсетілді.

Yugay O.K., Mikhailovskaya T.P., Vorobyov P.B.

EFFECT OF COMPONENTS OF Triple V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ SYSTEM ON POLYMORPHIC TRANSFORMATION OF TITAN DIOXIDE

An effect of ZrO₂ on the polymorphic transformation of anatase to rutile in the V₂O₅-TiO₂-ZrO₂ systems has been investigated. It is shown that the temperature and duration of the heat treatment influence on the anatase stability in the investigated binary and ternary systems. It is established that ZrO₂ inhibits the phase change and V₂O₅ accelerate the polymorphic transformation of anatase to rutile.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Аманжолова С.Т., Костюченко А.И.

БӨЛМЕДЕГІ АКУСТИКАЛЫҚ АҚПАРАТТЫҢ АҒЫП КЕТУІН БОЛДЫРМАУДЫҢ ӘМБЕБАП ТЕХНИКАЛЫҚ ӘДІСТЕРДІҢ ҚОЛДАНУ ТӘЖІРИБЕСІ

Бұл мақалада акустикалық ақпараттың жабық бөлмеден ағып кетуінің зерттеу әдістері қарастырылады. Жабық бөлмедегі ақпаратты алудың рұқсат етілмеген әдістерін болдырмау түрлері қарастырылған. Заңды емес закладқаларды табатын арнайы құрылғыны қолданудың іс-шаралар кешені ұсынылған.

Amanzholova S.T., Kostyuchenko A.I.

PRACTICE OF UNIVERSAL TECHNICAL EQUIPMENT TO PREVENT LEAKAGE OF ACOUSTIC INFORMATION FROM THE ENCLOSED SPACE

This article discusses the research methods of acoustic information leaks from enclosed spaces. Ways to prevent unauthorized removal of information of their private space. We propose a complex of measures with the use of specialized equipment to detect illegal stowing devices.

Бекмухамедов Б.Э., Калшабекова Ж.А.

КАСПИЙ ТЕҢІЗ АЙЛАҒЫНДАҒЫ МҰНАЙ ЛАСТАНУЫНЫҢ ЫҒЫСУ ЖӘНЕ ТРАНСФОРМАЦИЯ МОДЕЛІ

Теңіздегі мұнай дағының таралуы қоршаған ортаның күйі мен заттың қасиеттеріне тәуелді болатын көп факторлы өте күрделі үдеріс екені белгілі. Бұл жұмыстың негізгі мақсаты мұнаймен ластану динамикасының имитациялық модельдеу бағдарламасының зеттемесі болып табылады.

Bekmukhamedov B.E., Kalshabekova Zh.A.

**MODEL OF MOVEMENT AND TRANSFORMATION
OF OIL POLLUTION IN THE CASPIAN SEA**

It is known that the spread of oil slicks at sea depends on a number of factors that determine both the environment and the properties of the substance itself is a very complex process. The main objective of this work is to develop a program of simulation of the dynamics of the oil contamination.

Ким А.С., Құрманов Б.К., Мукашева С.Н., Нұрғалиева Қ.Е., Соколова О.И., Бурлаков Г.В.

**2012 ЖЫЛДЫҢ СӘУІРІНІҢІ НЕН 18 НЕ ДЕЙІНГІ АРАЛЫҚТАҒЫ
СОЛТҮСТІК ТЯНЬ-ШАНЬДАҒЫ СЕЙСМИКАЛЫҚ АКТИВТІЛІК КЕЗІНДЕГІ
ГЕОМАГНИТ ӨРІСІНІҢ САРАЛАНУЫ**

Жұмыста 2012 жылдың сәуірінің 1-нен 18-не дейінгі аралықтағы Солтүстік Тянь-Шаньдағы сейсмикалық активтілік кезіндегі «Алма-Ата» геомагнит обсерваториясының өлшем нәтижелері бойынша геомагнит өрісінің параметрлерінің саралау келтірілген. Магнитудасы 4.1 и 5.1 жерсілкіністері алдында байқаланатын сейсмо-магнит эффекттері айқындалған.

Kim A.S., Qurmanov B.K., Mukasheva S.N., Nurgaliyeva K.E., Sokolova O.I., Burlakov G.V.

**ANALYSIS OF THE GEOMAGNETICAL FIELD VARIATIONS FOR THE PERIOD
OF SEISMIC ACTIVITY 1-18 APRIL 2012**

In this work were analyzed the geomagnetical field variations according to the data of Geomagnetic observatory "Alma-Ata" during the period of seismic activity 1-18 April 2012 in the Northern Tjan-Shan. There were revealed the seismic-magnet effects before the earthquakes of magnitude 4.1 and 5.1.

Ольшанский А. П., Ольшанский И. Ю.

МҰНАЙДЫ ҮСТІНГІ ЭЛЕКТРОМАГНИТТІК ӨРІСТІҢ КҮШІМЕН ӘЗІРЛЕУ

Тартылыс пен электрлік бейтарап диэлектрлік денені тебу күшіне ие үстіңгі электромагниттік өріс (ҮЖМӨ) мұнайды механикалық қоспалар мен судан тиімді тазартатынын көрсетті. Тазалау барысы екі құрылғымен дәйекті жүзеге асырылады, үстіңгі өріс әртүрлі деңгейдегі сумен жүктелген. Көмірсутегі газын бөліп шығарумен бірге жүретін жеңіл фракцияда ауыр мұнайды түрлендіру әсері анықталды.

Olshansky A.P., Olshansky I. Yu.

OIL TREATMENT BY THE SURFACE ELECTROMAGNETIC FIELDS

It is shown that the surface electromagnetic fields (SEF) possessing attracting and repulsion forces of electrically neutral dielectric bodies effectively refine oil from mechanical impurities and water. The refining process is consistently realized by two appliances which surface field is loaded by water to a variable degree. The transformation effect of heavy oil to light fractions followed by liberation of hydrocarbon gases is found.

Цой А.П., Грановский А.С., Цой Д. А.

**АУА ТАЗАРТУ ҮШІН ҒАРЫШТЫҚ КЕҢІСТІГІНДЕ ТИІМДІ СӘУЛЕЛЕНУДІ
ПАЙДАЛАНАТЫН ТОНАЗЫТҚЫШ ЖҮЙЕЛЕРДІ ҚОЛДАНУ**

Мақалада тиімді шағылысуды қолданатын суыту жүйелері қарастырылады. Бұл түрдегі жүйелердің кестелері мен сынақ нәтижелері қарастырылды. Ауа-райының тез өзгеретін аумақтарға арналған жүйелер кестесі берілген. Қолданыстағы жүйелердің артықшылықтары мен кемшіліктері қарастырылды.

Tsoy A.P., Granovskiy A.S., Tsoy D.A.

**APPLICATION OF THE REFRIGERATING SYSTEMS, WHICH ARE USING THE EFFECTIVE
RADIATION INTO SPACE, IN THE CONDITIONING AREA**

In the article refrigerationsystems usingthe effective radiation are discussed. Currently knownsystems of

this type of scheme are reviewed. Also the review of the results of their tests is presented. A scheme of the system, designed for use in extreme continental climate is presented, as well as the advantages and disadvantages of the existing systems are stated.

ЭКОЛОГИЯ

Zhubatov Zh. K., Bissariyeva Sh.S., Kabulova G.K., Bekeshev E.A.

ECOLOGICALLY SAFE TECHNOLOGY OF THE DETOXICATION OF THE SOILS POLLUTED BY ROCKET FUEL

The detoxication of soils by methods of catalytic and microbiological decomposition heptyl is carried out. It is established that at a detoxication it is completely neutralized asymmetrical dimethylhydrazine, nitrosodimethylamine and tetramethyltetrazine.

Жұбатов Ж.Қ., Бисариева Ш.С., Кабулова Г.Қ., Бекешев Е.А.

ЗЫМЫРАН ОТЫНЫМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТАРДЫ ЗАЛАЛСЫЗДАНДЫРУДЫҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ҚАУІПСІЗ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

Гептилді каталитикалық және микробиологиялық ыдырату әдістерімен топырақтарды залалсыздандыру шаралары жүргізілді. Залалсыздандыру кезінде симметриялы емес диметилгидразин, нитрозодиметиламин мен тетраметилтетразеннің толықтай бейтараптандырылатыны анықталды.

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

20 мая исполнилось **70 лет** активному члену НТО «КАХАК» **Ким Николаю Хваеновичу**



Ким Николай Хваенович

кандидат математических наук,
доцент, профессор

Ким Николай Хваенович родился 20 мая 1943 г. в селе Ровное Свердловского района Джамбулской области. В 1969 г. окончил механико-математический факультет Казахского государственного университета им. С.М. Кирова по специальности «математика».

С 1964 по 1978 г.г. работал в Казахском политехническом институте им. К. Сатпаева, пройдя путь от старшего лаборанта до старшего научного сотрудника. В 1976 г. Николай Хваенович успешно защитил кандидатскую диссертацию. В 1978-2001 г.г. работал в Казахской Академии транспорта и коммуникаций в должностях ассистента, доцента и профессора кафедры «Высшая математика». В 2002 г. вернулся в Казахский национальный технический университет. В 2005 г. Николаю Хваеновичу присвоено академическое звание профессора по специальности «математика» КазНТУ им. К.И. Сатпаева.

Ким Н.Х. является автором монографии, а также более 80 научных и учебно-методических пособий и работ.

Награжден нагрудным знаком «Изобретатель СССР», грамотами ВДНХ КазССР, медалью ВДНХ СССР, медалью КазНТУ им. К.И. Сатпаева, грамотами Ассамблеи народа Казахстана, медалью Ассоциации корейцев Казахстана, именными часами «KOFST».

НТО «КАХАК» от всей души поздравляет с Юбилеем – 70-летием со дня рождения Ким Николай Хваеновича и желает крепкого здоровья и творческого долголетия!

24 мая исполнилось **70 лет** активному члену НТО «КАХАК» **Ким Светлане Николаевне**



Ким Светлана Николаевна

кандидат химических наук, доцент

Ким С.Н. родилась 24 мая 1943 г. в г. Якутск; является выпускницей химического факультета Казахского государственного университета имени С.М. Кирова (1965 г.), который закончила с отличием. В 1968 г. ею успешно защищена кандидатская диссертация, выполненная в Московском институте стали и сплавов.

Трудовая деятельность Ким С.Н. началась в студенческие годы (1964-1965 гг.) в КазГУ, продолжилась в МИСиС (1965-1968 гг.), затем – в СоюзДорНИИ (1968-1971 гг.), в Тюменском университете нефти и газа (1971-1984 гг., тогда же ей присвоено учёное звание доцента), в КазПИ и КазГУ (1984-1992 гг.); с 1992 года по сегодняшний день Ким С.Н. работает в Институте ядерной физики НЯЦ РК.

Область научных интересов и разработок Ким С.Н. охватывает газовую хроматографию, нефтехимию, электрохимию, химию плазмы. В последние годы Ким С.Н. занимается разработкой вакуумных магнетронных технологий получения плёночных покрытий и фольг: металлических и нитридных декоративных, защитных, упрочняющих, интерметаллидных и оксидных сверхпроводниковых, участвует в выполнении международных проектов.

Основные результаты научной работы Ким С.Н. опубликованы в более 60 научных публикаций, включая авторские свидетельства и патенты, в том числе:

1. Размывание фронтов в хроматографии без газа-носителя. – Журнал физической химии, т. 47, №2, 1973.
2. Изучение адсорбционного обогащения природного газа гелием. – «Нефть и газ» Известия вузов, №4, 1979.
3. Электровосстановление кислорода на катализаторе из двойного оксида Pt и Pb. – Электрохимия, №12, 1989.
4. Устройство для получения нитридных, карбидных и карбонитридных покрытий. Патент РК №2675, 1997.
5. Установка для нанесения покрытий на ленту. Патент РФ №99111869, 1999.

НТО «КАХАК» от всей души поздравляет Ким Светлану Николаевну с Юбилеем и желает крепкого здоровья и новых научных свершений!!!

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

Требования к оформлению рукописей

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

Шрифт Times New Roman (Сур) 11 pt. Интервал 1. Поля: верхнее - 2.0 см, нижнее - 2.0 см, левое – 2 см, правое – 2.0 см. Абзац – красная строка – 0,5 см.

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

Образец оформления статьи:

УДК

РАЗРАБОТКА ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА

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

Научно-исследовательский ветеринарный институт

saule.daugalieva@mail.ru

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

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

Литература:

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

DEVELOPMENT OF THE CHEMOTHERAPEUTIC PREPARATION

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

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

ХИМИОТЕРАПИЯЛЫҚ ПРЕПАРАТТЫ ӨНДЕУ

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

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Подписано в печать 15.10.2013 г.

Печать трафаретная. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная № 1.

Тираж 500 экз.