

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК
АТАЙЫН ЧЫГАРЫЛЫШ
SPECIAL ISSUE

ISSN 0002-3221

КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН
УЛУТТУК ИЛИМДЕР АКАДЕМИЯСЫНЫН

КАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

БИШКЕК



2018

ilimbasma@mail.ru

**ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

Журнал основан в 1966 г.

Выходит 4 раза в год.

ISSN 0002-3221

Редакционно-издательская коллегия:

*академик М.С. Джуматаев (главный редактор);
член-корреспондент О.А. Тогусаков (зам. главного редактора);*

Б.М. Дженбаев (отв. секретарь);

академик А.А. Акматалиев

академик Ж. А. Акималиев

академик А.А. Борубаев

академик Ш. Ж. Жоробекова

академик К. М. Жумалиев

академик А. Ч. Какеев

академик Т. К. Койчубев

академик М. М. Мамытов

академик Д.К. Кудаяров

академик Ж. Ш. Шаршеналиев

академик А.Э. Эркебаев

член-корреспондент И.А. Ашимов

член-корреспондент К.Ч. Кожогулов

член-корреспондент Р.З. Нургазиев

Р.Э. Конурбаева (директор информационно-издательского центра «Илим»)

Мурзубраимов Б.М. Национальной академии наук Кыргызской Республики - 75 лет.....8
 КР Улуттук Илимдер академиясынын Химия жана фитотехнология институтуна – 75 жыл
 Institute of chemistry and phytotechnology - 75 years

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Иманакунов Б.И., Намазова Б.С., Гуцалюк Н. В., Султангазиева Т., Ниязалиева Ж. Биологическая деструкция цианидов содержащихся в отходах золотоизвлекательной фабрики Кумтор.....19
 Кумтор алтын алуучу фабрикасынын таштандыларындагы цианиддерди биологиялык жол менен ажыратуу
 Biological destruction of cyanides containing wastes of gold-factory factory Kumtor

Иманакунов Б.И., Намазова Б. С., Байдинов Т. Б., Савина Т. А., Мурадова С.Ф. Извлечение золота из хвостов золотоизвлекательной фабрики Кумтор.....22
 Кумтор алтын алуучу фабрикасынын таштандыларынан алтынды алуу
 Extraction of gold from tails of gold-factory factory Kumtor

Иманакунов Б.И., Шаршенова Ж., Мамбетова Ж.С. Исследование растворимости концентрата месторождения Кумтор в соляной кислоте при комнатной температуре.....26
 Кумтор кенинин концентратын бөлмө температурасындагы туз кислотасында ээригичтигин изилдөө
 Study of the solubility of Kumtor’s concentrate in hydrochloric acid at room temperature

Мурзубраимов Б.М., Кочкорова З.Б., Шаршенбек к. А, Калчаева Б.Ш., Б.Б. Исследование возможности разложения каолиновой глины после ее спекания в присутствии серной кислоты.....32
 Күкүрт кислотасы менен күйгүзүлгөндөн кийин каолин топурагынын ажыроосун изилдөө
 Study of the decomposition possibility of kaolin clay after the sintering in the presence of sulfuric acid

Мурзубраимов Б., Балбаев М. К., Жаснакунов Ж. К., Бекболот к. Б., Турдубай к. А. Азотнокислотные разложения нефелиновых сиенитов месторождения Сандык.....38
 Сандык нефелин сиениттерин азот кислотасы менен ажыратуу маселесине карата
 The question on nitrogen acid decomposition of “Sandyk” nepheline syenites

Маймеков З.К., Самбаева Д. А., Тунгучбекова Ж.Т., Исматиллаев С.П., Маймеков М.К. Укелеева А.З. Деструкция сурьмяного кека и прогнозирование образования оксидов сурьмы в газовой фазе.....47
 Сурьманын кек катуу калдыгын ажыратуу жана газ фазасында сурьманын кычкылдарынын пайда болушун ачыктоо
 Destruction of antimony cake and prediction of the formation of antimony oxides in the gas phase

Самбаева Д.А., Шайкиева Н.Т., Маймеков У.З., Маймеков З.К., Сыдыков Ж. Д. Физико-химическое моделирование системы: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и расчет равновесных концентраций компонентов и частиц в растворе при широких спектрах изменения температуры.....57
 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ системасын физика-химиялык моделдөө жана компонент, бөлүкчөлөрдүн тең салмактуулук концентрациясын эритменин температурасынын кеңири өзгөрүүсүндө эсептөө
 Physicochemical modeling of the system: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ and calculation of equilibrium concentrations of components and particles in solution under wide temperature variation spectra

| | |
|--|-----|
| Абдуллаева М.П., Абдуллаева М.Д., Арзиев Ж. Исследования физико-химических свойств теплоносителя «асол-к» с добавкой трансформаторного масла..... | 66 |
| Трансформатордук май кошулган асол-к жылуулуку ташыгычынын физика-химиялык касиеттерин изилдөө | |
| Investigations of the physico-chemical properties of the «asol-k» thermal solvent with the additive of transformer oil | |
| Мамбетжанова Н.На., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А., Жоробекова Ш.Ж. Синтез гуминовых нанокмозитов, содержащих наночастицы гидроксида железа и неодима..... | 72 |
| Неодим менен темирдин гидроксидинин анобөлүкчөлөрүн камтыган гуминдик нанокмозиттерди синтездөө | |
| Synthesis of humic nanocomposites containing nanoparticles of iron hydroxide and neodymium | |
| Тыныбеков А.К. Химически активные струи в сверх и гиперзвуковом потоке..... | 79 |
| Жогорку жана гиперүндүү агымындагы химиялык активдүү суюктуктун дикриеп агышы | |
| Chemically active jet in SUPER AND HYPERSONIC flow | |
| Баймырзаев К.М., Канаев А.Т., Канаева З.К., Токсеит Д.Е., Бекебаева М.У. Аккумуляция тяжелых металлов эндемичными..... | 89 |
| Каратoo кыркасынын эндемикалык өсүмдүктөрү менен оор металлдарын аккумуляциялоо растениями хребта Каратау | |
| Accumulation of heavy metals by endemic plants of Karatau ridge | |
| Тихонов В.В., Виноградов Н.В., Тузова О.Л., Виноградов В.В. Окислительное разложение пирита безавтоклавным способом..... | 96 |
| Пиритти автоклавдик эмес жол менен кычкылдандырып ажыраттуу | |
| Pyrite oxidative decomposition by the non-autoclave method | |
| Орозбаева Н.О., Осмонова С.С., Дубанаева К.Д. Исследование системы хлорид самария-глицин-вода при 250с методом растворимости..... | 100 |
| Глицин, суу, самарий хлориди системасын 250с да эригичтик ыкмасы менен изилдөө | |
| Investigation the system with chloride samarium – glycin-water at 250csolubility method | |
| Мурзабекова Э.Т., Сулайманкулова С.К., Умралиева Н., Алиева Э.М. Features of formation of nanomaterials by impulse plasma in liquid..... | 106 |
| Особенности формирования наноматериалов в импульсной плазме в жидкости | |
| Импульстук плазмада, суюктукта наноматериалдарынын калыптаныш өзгөчөлүгү | |
| Малабаева А.М., Шыйтыева Н., Аламанова Э.А., Бердалиева Ж.И., Дуйшонбаева А., Арзыбаев М.А., Бекенова Г.К. Комплексообразование имидазола с хлоридами бивалентных металлов..... | 112 |
| Биваленттүү металлдардын хлориддери менен имидазол комплексинин пайда болуусу | |
| The complexation of imidazole with the chlorides of bivalent metals | |
| Аламанова Э.А., Шыйтыева Н., Бердалиева Ж.И., Малабаева А.М., Дуйшонбаева А., Саматов И.Б. Новые металлохелаты имидазола с нитратом цинка (II)..... | 122 |
| Цинк (II) нитратынын имидазол менен болгон жаңы металлхелаты | |
| New metallochelates based on nitrate zinc (II) with imidazol | |
| Калчаева Б.Ш, Кочкорова З.Б, Мурзубраимов Б.М, Бообекова С.Б. Кочкор аймагындагы жаратылыш тузун иштетүүдөн кайнатма тузду алуу..... | 130 |
| Переработка природной соли кочкорского месторождения на поваренную соль | |
| Processing of natural salt of the kochkor deposit for the baked salt | |

Абдуллаева М.Д., Алтыбаева Д.Т., Аматава Н. С., Каримов А., Таалайбек к. У. Минералогические исследования пегматита керамического месторождения “Терек” Токтогульского района Кыргызстана.....135

Кыргызстандын Токтогул районундагы “Терек” кен байлыгынын керамикалык пегматитине минералогиялык изилдөөлөр

Mineralogical studies of the pegmatite of the Terek ceramic deposit in the Toktogul District of Kyrgyzstan

Алиясова Э, Сулайманкулова С.К, Мурзабекова Э.Т. Теплоизоляционные краски с микросферами.....139

Микросфералардын негизинде иштелип чыккан жылуулоо сырлары

Heat-insulating paints with microspheres

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Jorobekova Sh., Kydralievа K.A., Khudaibergenova E.M., Serikova L.V. Evaluation of significant for biomedical applications properties of high purity pectin substances.....142

Жогорку сапатта тазаланган пектин заттарынын биомедицианда колдонууда маанилүү касиеттерине баа берүү

Оценка важных для биомедицинского применения свойств высокоочищенного пектина

Пишугин Ф.В., Шалпыков К.Т., Тулебердиев И.Т. Квантово-химическая оценка реакционной способности и биологической активности продуктов взаимодействия пиридоксаль гидрохлорида с L- α-аспарагином.....151

Пиридоксаль гидрохлориддин L-α-аспарагин менен кошулуудан алынган продуктуларынын реакцияга жөндөмдүүлүгү менен биологиялык активдүүлүгүнүн квантово-химиялык жол менен бааланышы

Quantum-chemical assessment of the reactivity and biological activity of the reaction products of pyridoxal hydrochloride with L-asparagine

Джуманазарова А. З., Матаипова А.К. Методы исследования состава и структуры супрамолекулярных комплексов глицирризиновой кислоты и ее моноаммонийной соли (глицирама).....156

Глицирризин кислотасынын жана анын моноаммоний тузунун (глицирамдын) супрамолекула-лык комплекстерин изилдөө ыкмалары

Methods of investigation of composition and structure of supramolecular complexes of glycyrrhizic acid and its salts monoammonium (gliciram)

Турдумамбетов К.Т., Эрназарова Э. Э., Джорупбекова Ж., Гончарова Р. А. Пектиновые вещества из отходов растений *Arctium*162

Уйгак өсүмдүгүнүн калдыгынан алынган пектин заттары

Pectin substances from plant waste *Arctium Leiospermum*

Турдумамбетов К. Т., Эрназарова Э. Э., Жорупбекова Ж., Гончарова Р. А. Фруктозаны из корней *A. Leiospermum*.....166

A. Leiospermum тамырындагы фруктозандар

Fructozans from the roots of *A. Leiospermum*

Бабекон А.У., Мурзубраимов Б.М. Исследование химического состава сложных эфиров Ферулы перистонервной.....169

Перистонервон Феруласынын татаал эфирлеринин химиялык курамын изилдөө

Investigation of the chemical composition of *Ferula* esters.

Сартова К.А., Сарымсаков Ш., Арапбаева Г.М. ЭПР спектры парамагнитных эфиров в качестве модели в идентификации бензолкарбоновых кислот в угольном оксидате.....172

Көмүр оксидатындагы бензолкарбонкислоталарын идентификациялоодо модель катары колдонулуучу парамагниттик эфирлердин ЭПР спектрлери

Electron paramagnetic resonance spectra of paramagnetic ethers as a model for benzene carboxylic acid identification in carbon (or coal) oxidate

Касымакунова А.М., Мажитова А.Т. Определение меламина в сухих молочных продуктах с помощью высоко эффективной жидкостной хроматографии.....178

Кургак сүт азыктарындагы меламинади жогорку эффективдүү суюктук хроматография методу менен аныктоо

Determination of melamine in dry milk products by High Performance Liquid chromatography

Нишанов А.А., Кенешов Б.М. Кыргызстанда өскөн айрым өсүмдүк түрлөрүн химиялык изилдөөдөгү жыйынтыктар жана келечеги.....185

Перспективы и результаты химических исследований некоторых видов растений произрастающих в Кыргызстане

Perspectives and results of chemical investigations some of species of plants occurring in Kyrgyzstan

Бакирова А.А., Эрназарова Б.К. Синтез и изучение физико-химических свойств углеводных производных никотиноила.....193

Никотиноил углевод туундуларынын физико-химиялык касиеттерин үйрөнүү жана синтездөө
Synthesis and study of physical and chemical properties hydrocarbon derivatives of nicotinol

Ашымбаева Б.А., Калмурзаева А.Ш. Синтез и изучение фосфор и селен органических соединений.....199

Фосфор жана селендин органикалык кошулмаларын синтездөө жана изилдөө
Synthesis and study of phosphorus and selenium organic compounds

Бечелова А.Т., Эрназарова Б. К. Синтез производных аминокислот с углеводными фрагментами.....205

Углевод фрагменти менен аминокислоталардын туундуларын синтездөө
Synthesis of amino acid derivatives with carbohydrate fragments

Шапакова Ч.К., Касимова С.М. Перспективы применения оптически активных α - аминокислот.....210

Оптикалык жактан активдүү α - аминкислоталарын колдонуунун келечеги
The prospects applications of optically actives of α - aminoacids

ФИТОТЕХНОЛОГИЯ

Шалпыков К. Т., Рогова Н. А., Измайлова Э. О. , Доломбаков А. К. Сырьевые запасы аконита белоустого (*Aconitum leucostomum* Worosch.) и солодки уральской (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.), произрастающих в Иссык-Кульской котловине.....213

Ысык-Көл ойдуңунда өскөн ак темгилдүү уу коргошундун (*Aconitum leucostomum* Worosch) жана кызыл мыянын (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch) сырьёлук өлчөмдөрү

Raw materials of aconite (*Aconitum leucostomum* Worosch.) and licorice of the Urals (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.), which grow in the Issyk-Kul region

Шалпыков К. Т., Султанов Н.А., Мусуралиев К.Т., Тадаши Шимудзи. Первые сведения по интродукционному изучению Алтайских сортов облепихи в Кыргызстане.....221

Чычырканактын Алтай сортторун Кыргызстанга интродукциялоо иштери боюнча биринчи маалыматтар

The first information on introductory study of the Altai sea-buckthorn varieties in Kyrgyzstan

| | |
|---|-----|
| Баймырзаев К.М., Канаев А.Т., Канаева З. К., Бекебева М.О. Антропогенная трансформация растительности в зоне влияния промышленных объектов г. Кентау..... | 228 |
| Кентау шаарынын өнөр-жай аймагындагы өсүмдүктөргө антропогендүү трансформациянын таасири. | |
| Anthropogenic transformation of vegetation in the zone of influence of industrial objects of Kentaу | |
| Тургунбаев К.Т., Шалпыков К.Т., Тадаши Шимизу, Султанов Н.С., Мусуралиев К.Т., Алымкулов Б. Б. Размножение и выращивание саженцев яблони на клоновых подвоях..... | 235 |
| Клондук кыйыштыруу көчөтүн көбөйтүү жана клондук тамырларга алма көчөтүн өстүрүү | |
| Reproduction of clonal stocks and cultivation of saplings of an apple-tree on clonal stocks | |
| Акималиев А. А., Жумалиева Н. Ж., Джапаров А. А., Хабибрахманов Ш. Н. Тритерпеновые гликозиды ворсянки лазоревой (<i>Dipsacus azureus</i>) и скабиозы джунгарской (<i>Scabiosa Songorica</i>) семейства ворсянковых (<i>Dipsacaceae</i>)..... | 242 |
| Топчу баш тукумуна (<i>Dipsacaceae</i>) кирген көГүлтүр топчу баш (<i>Dipsacus azureus</i>) жана жунгар бешилик (<i>Scabiosa Songorica</i>) чөп өсүмдүктөрүнүн тритерпен гликозиддери | |
| Triterpen glycosides of <i>Dipsacus azureus</i> and <i>Scabiosa Songorica</i> of <i>Dipsacaceae</i> family | |
| Измайлова Э. О., Шалпыков К. Т., Рогова Н. А., Бакытбек к. М. Особенности онтогенеза календулы лекарственной (<i>Calendula officinalis</i> L.) в условиях интродукции в Чуйской долине..... | 252 |
| Чүй өрөөнүндө байырлаштыруу шарттарында календула (<i>calendula officinalis</i> l.) гүлүнүн онтогенез өзгөчөлүктөрү | |
| Features of the ontogeny of <i>calendula officinalis</i> (<i>Calendula officinalis</i> L.) under conditions of introduction | |
| Адылмырзаева К.А., Дуйшеналиев Ж.Б., Шалпыков К.Т., Исаев А.С., Досматов О.Ж. Биоэкологический мониторинг под карантинного вредителя персиковой плодовой жоржки <i>Carposina niponensis</i> Wlsg. 1900, проведенный по южному региону Кыргызстана..... | 258 |
| Шабдаалы мөмө жегич карантиндик зыянкеч <i>Carposina niponensis</i> Wlsg 1900 куртунун түштүк Кыргызстанда жүргүзүлгөн биоэкологиялык мониторинги | |
| Bioecological monitoring under the quarantine pest of peach moth <i>Carposina niponensis</i> Wlsg. 1900 in the southern region of Kyrgyzstan | |
| Табылдиева Ч.Т., Чолпонбаев К. С., Дооталиева С.Ч., Исмаилов М.В. Исследование факторов, влияющих на процесс экстрагирования травы полыни зеленой (<i>Artemisia viridis</i> Willd.)..... | 264 |
| Мамыр чөптүн экстракциялануу процессине тийгизген факторлордун изилделиниши | |
| Research factors, which influence on the yields of extractive wormwood green herb (<i>Artemisia viridis</i> Willd.) | |
| Султаналиева Г.Б. Тоолуу кара топурактуу жер кыртышынын нематоддору..... | 268 |
| Нематоде горных черноземовидных почв | |
| Nematodes of mountain chernozemlike soils | |
| Тыныбеков А.К., Азаматов Н.А., Кыдыралиев И.М. Определение биомассы озера Иссык-Куль..... | 271 |
| Ысык-Көл көлөмүнүн биомассасын аныктоо | |
| Determination of lake Issyk-Kul biomass | |

УДК 54; 001.38

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович,
академик НАН КР,
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией переработки
минерального и органического сырья



Институту химии и фитотехнологий

**НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ - 75 ЛЕТ**

Анотация: Статья посвящена истории развития научных исследований в Химическом институте Академии наук Кыргызстана с 1943 г. по 2018 г.

Ключевые слова: наука, неорганическая химия, органическая химия, научные исследования, научные направления, технология, физико-химический анализ и др.

**КР УЛУТТУК ИЛИМДЕР АКАДЕМИЯСЫНЫН ХИМИЯ ЖАНА
ФИТОТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТУНА – 75 ЖЫЛ**

Анотация: Макалада Кыргызстандын Илимдер академиясынын химия институтунун илимий-изилдөө жана өнүгүү тарыхы (1943-жылдан 2018-жылга чейинки) баяндалат.

Негизги сөздөр: илим, органикалык эмес химия, органикалык химия, физика-химиялык анализ, илимий-изилдөө, илимий багыттар, технология ж-б

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND PHYTOTECHNOLOGY - 75 YEARS

Abstract: The article is devoted to the history of the development of scientific research in the chemical sciences of the Academy of Sciences of Kyrgyzstan from 1943 to 2018.

Key words: science, inorganic chemistry, organic chemistry, scientific researches, scientific directions, technology, physic-chemical analysis et al.

Химия – это, безусловно, мир удивительных вещей и веществ, проникших во всю нашу жизнь. Химические вещества и химические явления – всюду и они окружают нас. В познание химических веществ и химических явлений, окружающих нас и заключается притягательность этой науки. В знаменитом труде «Слово

о пользе химии» М. Ломоносов писал: «Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие...». С тех пор прошло около 300 лет, эти слова актуальны и сейчас. С успехами химии связан новый виток развития цивилизации, улучшение качества жизни. Так или иначе, в целом «Химия – это наша жизнь, наше будущее». Потому

что все процессы вокруг нас имеют химическую природу. И без понимания их мы не сможем преобразить мир.

Киргизский филиал АН СССР. Химический институт

Учитывая огромное значение и важность науки, в частности химической науки, в освоении природных богатств республики, в тяжелые годы Великой Отечественной войны Совет Народных Комиссаров Союза ССР 5 января 1943 г. принял Постановление об организации Киргизского филиала АН СССР. Филиал объединил научно-исследовательские учреждения Комитета Наук СНК Киргизской ССР – Институт языка, литературы и истории, лаборатория прикладной химии, биологический отдел для изучения природных богатств, содействия развитию экономики, культуры, внедрению важнейших научных и технических достижений. *Первым председателем президиума Киргизского филиала АН СССР был академик К.И. Скрябин.*

Химический институт КирФАН возглавляли с 1943 по 1944 гг. канд. хим. наук В.П. Вендт, с 1944 по 1945 гг. докт. биол. наук И.И. Иванов, с 1945 по 1948 гг. докт. хим. наук В.М. Левченко, с 1948 - 1952 гг. канд. хим. наук З.В. Хакимов.

Химический институт в годы Великой Отечественной войны решал вопросы, связанные с изучением химических и физико-химических свойств местного сырья. Особое внимание уделялось тематике по разработке упрощенной технологии получения дефицитных химикатов и разработке методов химического передела угля сланцев, торфа, химическому анализу минерального и растительного сырья. Ведущие темы института *в период 1943-1945 гг.* связаны с Джелды-Суйским солевым комплексом и использованием Джергаланских и Согутинских углей, а также с разработкой методов использования электролитического хлора, исследованием каталитического действия органических (биологических) катализаторов на реакции между CO_2 и H_2O , исследованием условий расщепления некоторых белков с целью использования продуктов расщепления для приготовления моющих препаратов, комплексным применением пирогенетического растворения и гидрогенизации к химической переработке твердого топлива, синтезом тиаминокислот и изучением зависимости между их строением и свойствами, лиофильностью коллоидных систем, исследованием химических свойств панкластитов.

В 1946-1950 годы научно-исследовательские работы Киргизского филиала АН СССР, в соот-

ветствии с Законом о пятилетнем плане восстановления и развития народного хозяйства, направлены на эффективное освоение и изучение природных богатств республики, на активное соединение науки и производства в области геологии, химии, гидрологии. Химический институт продолжил развивать основные направления работ по изучению химических и физико-химических свойств природных богатств республики.

В 1946 г. по решению редакционно-издательского совета Киргизского филиала Академии наук СССР результаты научных исследований сотрудников института по различным темам химии, оформленные в виде статьи, стали публиковать отдельным изданием в научном журнале «Труды Химического института».

С 1952 по 1954 гг. Первым директором Химического института Киргизского филиала Академии наук СССР работал доктор химических наук Дружинин Иван Георгиевич, и он также стал первым академиком химиком Академии наук Киргизской ССР. Иван Георгиевич считается основателем школы физико-химического анализа, его ученики почти все химики-неорганики Кыргызстана.

Институт имел в своем составе лаборатории: аналитической химии, неорганической химии, физико-коллоидной химии, горючих ископаемых, силикатов и минерального сырья.

Основными объектами исследования были минеральное и металлургическое сырье, соли, горючие ископаемые и строительные материалы. Свою научно-исследовательскую работу Институт химии тесно связывал с производственными организациями. В 1953 г. заключены договоры о творческом содружестве со Сталинградгидростроем, Фрунзенским Облпромсоюзом, Ак-Тюзским рудоуправлением и другими производственными организациями. Наиболее интересные результаты исследовательских работ были переданы на внедрение в производство. Разработаны эффективный метод повышения выхода металла при полиметаллургическом переделе руд и концентратов, экспресс-метод количественного определения цинка. Научными сотрудниками также изучены соли основных месторождений Киргизии и даны рекомендации по их использованию.

Результаты выполненных экспериментальных работ служили основанием и методическим руководством при внедрении их в практику. На заводе им. П.Л. Войкова (г. Москва) внедрено в производство получение глутамината кобальта; на Фрунзенской биофабрике выпускались антигельминтные препараты.

Создание Академии наук Киргизской ССР. Институт химии

С момента своего создания (1943-1954 гг.) Киргизский филиал вырос в крупнейшее научно-исследовательское учреждение республики, объединивший шесть институтов, три отдела, три музея, научную библиотеку, ботанический сад, опытные станции. Филиалом выполнены научные исследования в области геологии, химии, ботаники и растениеводства, зоологии и паразитологии, водного хозяйства и энергетики, почвоведения, геофизики, экономике, языкознания, литературы, истории Киргизской ССР. Количество сотрудников филиала по сравнению с 1943 годом, увеличилось более чем в 4 раза (в нем трудились свыше 500 сотрудников); работали 14 докторов наук, 52 кандидата наук, 112 младших научных сотрудников. В аспирантуре обучались 6 докторантов и 33 аспиранта.

В 1954 г. Совет Министров СССР принял предложение Совета Министров Киргизской ССР и Президиума Академии наук СССР об организации в городе Фрунзе Академии наук Киргизской ССР. Новая Академия создана на базе Киргизского филиала Академии наук СССР и ряда республиканских научно-исследовательских учреждений (Постановление Совет Министров СССР № 1742 от 17 августа 1954 г.). Для оказания научным учреждениям Академии систематической помощи в подготовке кадров установлен ежегодный контингент аспирантов, командируемых Академией наук Киргизской ССР в центральные институты Академии наук СССР. *Первым президентом Академии наук Киргизской ССР был избран академик, доктор медицинских наук, профессор Ахунбаев Иса Коноевич.*

Постановлением Совета Министров Киргизской ССР № 546 от 16 сентября 1954 г. Химический институт преобразован в Институт химии Академии наук Киргизской ССР. Научно-исследовательские работы института **с 1954 по 1960 гг.** были направлены на решение задач, стоящих перед народным хозяйством республики, на развитие науки в области химии, изыскание путей использования минеральных ресурсов, развитие угольной промышленности и цветной металлургии, производства строительных материалов и химической переработкой растительного сырья. В Институте разрабатывались следующие темы: освоение минеральных ресурсов Кыргызстана; исследование сульфатно-хлоридных солей Киргизии; физико-химическое изучение патоки и соков сахарных заводов Киргизии в целях разработки путей повышения выхода сахара; химия и технология твердого топлива; разработка новых методов анализа минерального и органи-

ческого сырья изучение местных строительных материалов; интенсификация существующих и изыскание новых металлургических процессов. *В эти годы руководство Института возглавил кандидат химических наук Блешинский Станислав Владимирович.*

Создание новых научно-исследовательских учреждений АН Киргизской ССР. Институт неорганической и физической химии и Институт органической химии.

В мае 1960 г. для ознакомления с деятельностью Академии наук Киргизской ССР и изучения на месте перспектив ее дальнейшего развития в г. Фрунзе была направлена специальная Комиссия ученых Академии наук СССР во главе с академиком Д.И. Щербаковым. На основании предложения Комиссии ученых Академии наук СССР были рекомендованы в 1960-1961 гг. в системе Академии наук Киргизской ССР по открытию следующих научных учреждений: Института горного дела и металлургии, Института автоматики, Института органической химии, Института физики, механики и математики, а также планировалась организация в ближайшие годы Института почвоведения и мелиорации.

На основании Постановления ЦК КП и Совмина Киргизии от 4 июня 1960 г. № 13/9-Б и Приказа Президиума АН Киргизской ССР № 192 от 29 июля 1960 г. в целях дальнейшего развития химической науки были созданы два института: Институт неорганической и физической химии и Институт органической химии, что позволило значительно расширить тематику исследований.

Научные работы Института неорганической и физической химии **в 1960 по 1962 годы** были направлены на получение солей, кислот, щелочей, минеральных удобрений из местного сырья; электрохимию (производство металлов, едких щелочей, тяжелой воды, водорода, хлора и его производных); разработку минеральных красителей; получение редких, редкоземельных элементов, химических реактивов, фармацевтических препаратов; производство стекла, минеральной ваты, керамики, цемента и других вяжущих веществ. *Институтом неорганической и физической химии в это время руководил кандидат химических наук Блешинский Станислав Владимирович.*

Институтом неорганической и физической химии АН Киргизской ССР и Всесоюзным научно-исследовательским Институтом металлургии (ВНИИГ) была разработана принципиальная схема получения чистых поваренной соли и сульфата натрия из солей Кочкорского месторождения, основанная на методе противоточно-

го выщелачивания и кристаллизации и выявлена экономическая эффективность этого процесса.

С 1962 г. по 1965 гг. Институт неорганической и физической химии возглавил доктор технических наук, академик АН Киргизской ССР *Деменев Николай Васильевич*. Сотрудниками института получены данные, доказывающие возможность получения цинковых, молибденовых, хромовых, марганцевых, магниевых, титановых и других микроудобрений из отходов обогатительных фабрик Киргизии. Для получения высоких урожаев в почве обычно не хватает азота, фосфора, калия. Однако для нормального роста растений и животных необходимы так называемые микроэлементы, которые должны быть в растениях и животных в сотых, тысячных и меньших долях процента. К таким элементам относятся медь, цинк, марганец, кобальт, молибден, бор, йод и другие. Предложен способ производства глинозема из шихты, содержащей нефелиновые сиениты, глауберит, уголь. Было предложено на основе отходов и продукции ртутных и сурьмяных предприятий, организовать производство таких важных ядохимикатов, как мышьяковистого кальция и натрия, хлорной ртути (инсектициды, зооциды).

В период 1965-1975 гг. директором Института был кандидат химических наук *Кыдынов Молдокерим Кыдынович*. В институте до 1975 г. подготовлено 95 кандидатов наук, из которых в системе Академии работали 35 человек, в вузах и научных учреждениях республики – 17, в других республиках – 34. Сотрудниками защищено 9 докторских диссертаций.

Научно-исследовательская работа института сосредоточена на следующих основных научных направлениях: направленный синтез и строение неорганических соединений с заданными свойствами; физико-химическая механика материалов и дисперсных структур.

Всего внедрено 14 предложений. Институтом неорганической и физической химии даны подробные проработки о возможностях и перспективах развития химической промышленности в Киргизии, а также предложение и обоснование строительства азотнотукового завода в Киргизии. Завод должен выпускать аммонийную селитру, используемую в качестве удобрения.

За достигнутые высокие показатели в социалистическом соревновании в честь 50-летия СССР коллектив института в 1972 г. награжден юбилейной Почетной Грамотой ЦК КП Киргизии, Президиума Верховного Совета Киргизской ССР, Совета Министров Киргизской ССР и Киргизсовпрофа.

В 1975 по 1989 годы директором института работал доктор химических наук Иманакунов Бейшен Иманакунович. В период его работы в институте работали 4 академиков – Н.В. Деменев, К.Ш. Шатемиров, К.С. Сулайманкулов, У. Асанов, 2 члена-корреспондента АН Киргизской ССР – Б.И. Иманакунов, С.В. Блешинский, 9 докторов и 46 кандидатов наук.

Выездной научной сессией Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов АН СССР, проходившей в г. Фрунзе в 1978 г., были одобрены основные научные направления института: химия и технология редких, цветных металлов и освоение минерального сырья республики; разработка физико-химических основ получения новых соединений, биологически активных комплексов, конструкционных материалов, катализаторов.

На основе теоретических исследований разработан и внедрен в производство способ разложения редкоземельных руд методом спекания с минерализующими добавками с последующим разложением спека. Метод позволил повысить извлечение полезных компонентов и ликвидировать выбросы вредных газов в атмосферу. Экономический эффект от внедрения этой технологии составил более одного миллиона рублей в год. Авторам работ С.В. Блешинскому, Е.П. Чаловой, С.А. Качкимбаевой, Т.П. Осиповой присуждена Государственная премия Киргизской ССР в области науки и техники за 1980 г.

Проведены исследования в области химии и технологии сурьмы и ее соединений (член-корреспондент М.У. Усубакунов, канд. хим. наук А.Т. Батюк). Изучены ионообменные и другие свойства ряда комплексных соединений сурьмы, и на основе полученных результатов предложен метод получения особо чистой сурьмы марки «Су-экстра», внедренный на Кадамджайском сурьмяном комбинате, который дает большой экономический эффект. С применением щелочно-калиевого электролита предложен новый способ очистки сурьмы (электролитическое рафинирование), экономический эффект от внедрения которого составил 200 тыс. руб. с 1 т выпускаемого металла.

За достигнутые высокие показатели в социалистическом соревновании коллективу института в 1979 г. вручено переходящее Красное Знамя ЦК КП Киргизии, Совета Министров Киргизской ССР, Киргизсовпрофа и ЦК ЛКСМ Киргизии.

С 1989 по 1994 гг. во главе института – академик АН Киргизской ССР Сулайманкулов Какин Сулайманкулович. В институте в период его руководства работали 3 академика, 2 члена-корреспондента, 8 докторов и 50 кандидатов химических наук. Как и в прежние годы, научные исследования института направлены на научное обоснование синтеза неорганических веществ, методов комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов страны, химию и технологию цветных, редких, благородных металлов. В структуре Института 18 лабораторий.

Академиком *К.С. Сулайманкуловым* развито научное направление по изучению взаимодействия карбамида с неорганическими солями. Под руководством академика *У.А. Асанова* разработано научное направление по использованию энергии искровых разрядов в химии.

Под руководством академика *К.Ш. Шатемирова* разработаны физико-химические основы пектизирующего действия кислот, щелочей и солей на коллоидно-илистые фракции карбонатных, карбонатно-глинистых грунтов, а также обоснована возможность очистки вод кожевенного и сахарного заводов адсорбционно-коагуляционным способом. Под руководством члена-корреспондента *М.У. Усубакунова* выполнены систематические исследования в области химии сурьмы. Под руководством члена-корреспондента *С.В. Блешинского* разработана технология переработки руд редких металлов. Док. хим. наук *М.К. Кыдыновым* теоретически обоснован и доказан генезис глауберита и глауберитовых пород в континентальных соляных отложениях Тянь-Шаня.

Институт органической химии

Приказом Президента Академии наук Киргизской ССР от 30 марта 1960 г. № 55 на основании Постановления АН СССР от 31 января 1960 г. № 29 создан Институт органической химии.

С 1960 по 1975 гг. директор института – академик АН Киргизской ССР Иванов Виктор Иванович. Институт органической химии в своем составе имел 12 лабораторий, в которых работали 138 человек, 28 кандидатов и 2 доктора наук, защитивших диссертации по результатам исследований, выполненных в институте. Сотрудниками Института органической химии были обследованы сотни видов растений. Подобные исследования

позволяют рационально использовать флору Киргизии, проводить химическую трансформацию природных соединений.

На основе разработок Института органической химии предлагалось организовать в Киргизии производства ряда аминокислот, стимуляторов для животноводства и птицеводства, производства инулина, фруктозы и других углеводов на основе утилизации отходов свеклосахарного и спиртового производств, получение неотигогенина из семян томатов, создание химико-фармацевтической промышленности, расширить сырьевую базу для других отраслей. Результаты исследований института внедряются в практику одного хозяйства, в совместных работах с 12 центральными научно-исследовательскими институтами и 4 заводами. Большая группа препаратов, относящихся к различным классам соединений, проходит клиническую проверку в медицинских учреждениях страны.

Руководство института с 1975 по 1989 гг. возглавил член-корреспондент АН Киргизской ССР Афанасьев Виталий Аркадьевич. В составе института 20 лабораторий, работали 1 академик, 2 члена-корреспондента, 8 докторов и 50 кандидатов химических наук. Приоритетные направления института – это разработка вопросов теории строения, реакционной способности и катализа реакций углеводов и полисахаридов; изыскание новых видов синтетических и природных физиологически активных веществ; разработка практических рекомендаций по рациональному освоению природных органических ресурсов Киргизии. Исследования института ориентированы на развитие в республике индустрии малой химии, в первую очередь химико-фармацевтической и микробиологической промышленности.

С целью поиска и выявления природных и синтетических соединений, обладающих лечебным и профилактическим свойствами, разработки способов получения из них лекарственных средств против заболеваний сельскохозяйственных животных изучены свойства физиологически активных соединений.

В условиях кислотно-основного и нуклеофильного катализа разработаны теоретические основы оптимизации процессов гликозилирования и эффективные методы синтеза карбамидов сахаров, гликозилпиразолонов и других глюкозидов,

которые внедрены на Шосткинском заводе химреактивов.

Быстрые экспресс-методы прямого определения пектиновых веществ внедрены на некоторых сахзаводах Киргизии, переданы для внедрения в производство на предприятия союзных республик. Эти методы нашли широкое применение в исследованиях при переработке растительного сырья. Разработаны новые методы получения биополимеров, разнообразных ионитов кислой и амфотерной природы.

В области химической технологии аминокислот разработаны промышленные способы получения глутаминовой и пирролидонкарбоновой кислот и ацидола медицинского и реактивного назначения, а из бросовых отходов – жидкие и гранулированные биостимуляторы для повышения продуктивности сельскохозяйственных животных и птиц.

Результаты исследований углей месторождений Киргизии с целью их комплексной переработки были использованы в разработке научно-генетической классификации углей и создании ГОСТа «Угли СССР. Классификация».

Совместно с Харьковским НИХФИ Минздрава СССР разработана технология экстракционного производства морфина и других алколоидов из опийного мака. Учитывая неэффективность экстракционного получения алколоидов мака диффузионным способом была начата разработка ультразвуковой экстракционной технологии переработки опийного мака. Впервые была разработана ультразвуковая технология экстракционного получения опийных алколоидов мака.

По заданию правительства была разработана и предложена комплексная утилизация отходов табака, была создана опытно-экспериментальная база Института органической химии в п.г.т. Ивановка для проверки опытно-экспериментальных разработок в полупромышленных условиях.

С 1989 по 1994 гг. директор института – доктор химических наук Шаршеналиева Зарыл Шаршеналиевна. В институте работали 2 члена-корреспондента АН Киргизской ССР, 5 докторов и 61 кандидат наук. В структуре института 25 лабораторий. Основные фундаментальные исследования института ориентированы на освоение природных ресурсов, развитие в республике индустрии малой химии, в первую очередь химико-

фармацевтической и микробиологической промышленности.

Биостимуляторы и кормовые добавки из отходов производства аминокислот прошли широкую проверку в птице- и овцеводческих хозяйствах Министерство сельского хозяйства Киргизской ССР. Установлена их высокая эффективность в повышении продуктивности животных и птиц

В 1990-1991 гг. совместно с ИОКЭ АН Казахстана и КазНИИ Онкологии и радиологии, Госкомитетом по науке и технике поставлены новые направления исследований по созданию противоопухолевых (ПО), химиосенсибилизирующих опухоль (ХСО) соединений.

Разработан способ получения органических сельско-хозяйственных удобрений из углей Кыргызстана.

Внедрен динатриймонокобальтглутамината (ДНМКГ) новый аналог витамина В12 в хозяйствах Латвии, Украины, Калуги, Оренбурга с экономическим эффектом свыше 4 млн рублей (1987-1990 гг.). Исследован механизм кинетики и физико-химических закономерностей термических и окислительных превращений, который изменил взгляд на структуру углей.

Создание Национальной академии наук Кыргызской Республики. Институт химии и химической технологии. Институт химии и фитотехнологии

В 1993 году в интересах укрепления государственной независимости КР, повышения роли Академии наук в решении неотложных задач экономического, социального и культурного подъема страны, а также усиления социально-правовой защиты научных работников был подписан указ Президентом Кыргызской Республики о придании Академии наук КР нового статуса. В августе этого же года Правительство КР приняло постановление № 386 от 18 августа 1993 г. о преобразовании Академии наук КР в Национальную академию наук КР (НАН КР), и придании ей статуса высшего государственного научного учреждения. Данное решение повышало роль Академии наук Кыргызской Республики в решении неотложных задач экономического, социального и культурного подъема страны, а также усиления социально-правовой защиты научных сотрудников. Был утвержден состав организационного комитета

по преобразованию Академии наук КР в Национальную академию наук КР

Институт химии и химической технологии

22 февраля 1994 г. издано постановление Президиума НАН КР № 14 о создании Института химии и химической технологии НАН КР на базе Института неорганической и физической химии и Института органической химии. *С 1994 по 2003 гг. директор института – доктор химических наук, профессор Жоробекова Шарипа Жоробековна.* Важным аспектом исследования стала разработка новых рациональных процессов комплексной переработки природных ресурсов республики с извлечением ценных компонентов для многих задач машиностроения, электроники, энергетики, а также получения новых биологически активных и лекарственных препаратов.

Были разработаны способы получения новых пролонгированных форм протеолитических препаратов полимерной природы, новой группы биоактивных веществ – разнолигандных полимерных металлокомплексов; способы использования ингибиторных свойств гуминовых кислот в биотехнологических процессах.

В области углехимии сотрудниками института изучены химико-технологические характеристики углей 7 месторождений Кыргызстана, как промышленных пластов, так и пластов окисленных углей. Проведена наработка опытной партии гуминового удобрения с включением элементов питания растений и испытание на опытных полях. На основе полученных данных спроектирован и изготовлен новый генератор плазмы, отличительной особенностью которого является возможность работы, как в дуговом, так и в магнетронных режимах. Показана перспективность полученных материалов для многих задач машиностроения, электроники, энергетики. Изучено кислотообразование в отвалах золотоизвлекающей фабрики Кыргызстана и микробиологический способ обезвреживания цианидных стоков этих фабрик.

Разработаны технологии получения металлического селена особой чистоты и чистого оксида вольфрама, не содержащих молибден. Синтезированы неорганические ионообменники, пригодные для извлечения сурьмы и других цветных металлов из

промышленных вод Хайдарканского сурьмяного комбината.

Развивается направление химии биополимеров, в частности получение полиуронидов, которые могут быть получены из отходов свеклосахарного производства.

Разработаны принципиальные научные основы способов синтеза и получения сорбентов и ионитов на основе пектинов и их производных. Создан новый класс нетоксичных, высокоэффективных противоопухолевых, химиосенсибилизирующих соединений и частично запатентованы.

Многие синтетические физиологические активные вещества (ФАВ) не используются в медицинской практике из-за ряда побочных воздействий на организм, высокой токсичности и слабой водной растворимости. В связи с этим актуальным представляется поиск путей модификации молекулярной структуры известных ФАВ, или их отдельных структурных фрагментов, позволяющих сохранить полезные терапевтические свойства препаратов и одновременно снизить неблагоприятное воздействие на живые организмы. Созданы научные основы и принципы прогнозирования, очистки, нейтрализации, утилизации основных компонентов системы топливо (ж) – вода – воздух. Разработана экологически безопасная и ресурсосберегающая технология на основе модифицирования жидкого топлива, которая внедрена в четырнадцать топливных комплексах промышленных производств республики и соседних регионов по СНГ. Внедрена принципиальная технологическая схема снижения диоксида углерода органического сырья на АО «Салкын».

Разработаны новые физико-химические подходы к получению аморфных сплавов в виде тонкодисперсных порошков на основе фосфидов металлов с применением метода искровой эрозии и окислительно-восстановительных фосфидизирующих реагентов.

С марта 2003 по 2009 гг. директор института – академик НАН КР Сулайманкулов Какин Сулайманкулович. В институте работали 11 докторов наук, в том числе 3 академика, 4 члена-корреспондента, 2 почетных академика. В своем составе институт имел 16 лабораторий в которых работали 125 человек. Основные исследования института направлены на химию и технологию природных и синтетических биологически активных соединений; химию

и технологию комплексной переработки металлосодержащих руд и минерально-сырьевых ресурсов; углехимию и технологию получения гумусовых удобрений и препаратов; химию и технологию органических и неорганических веществ; химию и экологию (конверсия органического сырья).

Поведены исследования по синтезу кристаллов новых координационных соединений солей металлов с карбамидом и изучение их физических свойств с целью использования в новой технике, промышленности и сельском хозяйстве. Получены новые биологически активные препараты и материалы на основе природных полимерных соединений, а также исследованы молекулярные механизмы действия биопрепаратов. Проведены опытно-промышленные испытания на стоке Макмальского золоторудного комбината установки для проведения обработки процесса деструкции цианидов бактериями в цианосодержащих стоках. Разработаны основы теоретического и практического анализов сурьмы и редких металлов с целью получения продуктов высокой чистоты. Проведены исследования по использованию светочувствительных свойств гетерополисоединений вольфрамата и молибдата сурьмы, разработан способ получения чистого оксида вольфрама.

Разработаны теоретические основы направленного синтеза соединений и производных оптически активных аминокислот с заданными свойствами и их рациональное использование.

Изучены вопросы моделирования химически превращений углеводов, полисахаров, аминокислот, под действием витаминов С и В6. Проведены исследования медицинских препаратов путем введения в их структуру углеродных остатков за счет кислотоустойчивых N-гликозиламидных связей.

Разработан управляемый синтез аддуктов из компонентов гумусовых кислот бурых углей с мономерными органическими веществами заданной структуры с целью получения новых физиологически активных веществ и биостимуляторов широкого спектра действия, для использования в медицине и сельском хозяйстве. Разработаны способы получения лекарственных веществ глюкофруктонатов, фруктозных сиропов, глюкоманнана, сексвитерпеновых лактонов, настойки

девясила, малокалорийного диетического продукта ИХТАН, облепихового масла и диетической халвы из грецкого ореха.

Исследованы физико-химические свойства наноматериалов из импульсной плазмы в жидкости. Получены кластерные и ультрадисперсные частицы ряда переходных металлов в плазме НИЭВ. Велись исследования по химическому моделированию аморфных и мелкодисперсных сплавов переходных металлов. Разрабатываются электрофизические и другие технологии получения микропорошковых сплавов, проводится комплексная оценка их свойств.

С 2009 по 2012 гг. директором института работал академик НАН КР Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович. В институте работали 115 сотрудников, 11 докторов наук, в том числе 4 академика, 3 члена-корреспондента, 2 почетных академика и 29 кандидатов наук. В своем составе институт имел 8 лабораторий.

Институтом выполнялся научно-исследовательский проект «Разработка технологических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья Кыргызской Республики с целью создания новых материалов». Основные направления научной деятельности: разработка технологии переработки природного и техногенного минерального сырья Кыргызстана; получение новых высокоэффективных стимуляторов роста и средств защиты растений, органических и органо-минеральных удобрений; разработка биотехнологических способов обогащения золотоносных руд и обезвреживания цианидных растворов; создание новых материалов на основе высоких технологий.

Наиболее значимые научные и инновационные результаты: разработаны способы получения физиологически и биологически активных веществ на основе амидов кислот, природных полимеров, углеводов, α -аминокислот и витаминов; получены стимуляторы роста и средства защиты растений, удобрения из продуктов биотрансформации органического сырья; получены полукокк и связующие компоненты для брикетирования некондиционных угольных отходов; разработаны биотехнологические способы обогащения золотоносных руд и обезвреживания цианидных растворов; разработаны технологии получения сурьмы, мышьяка и их соединений из руд и отходов сурьмяных производств; получены фуллерены

С60 из импульсной плазмы в жидкости для применения в электронной, нефтехимической, угольной промышленности и др.; получены новые многокомпонентные аморфные сплавы с улучшенными физико-химическими характеристиками для применения в органическом катализе, технике.

Разрабатывалась кинетическая модель и условия конверсии различных субстратов в биотопливо на пилотных установках и лабораторных емкостях в термофильном и мезофильном режимах. Исследован состав метанового эффлюента и даны рекомендации по его использованию в качестве стимулятора роста. В хозяйствах Чуйской области проведены испытания по использованию метанового эффлюента в качестве стимулятора роста растений. Разработаны способы получения эффективных сорбентов путем химического активирования глин Кызыл-Суйского, Кара-Ункюрского и кремнеземистой породы Балыкчинского месторождений, которые могут быть использованы для регенерации технических масел (трансформаторное и моторное масла).

В связи с избранием Б.М. Мурзубраимова председателем Ассамблеи Народов Кыргызстана с апреля 2012 по 2016 гг. исполняющим обязанности директора Института возложены на академика Жоробекову Шарипу Жоробековну. Основные исследования Института направлены на развитие технологии переработки природного и техногенного минерального сырья Кыргызстана; биотехнологический способ обогащения золотоносных руд и обезвреживание цианидных растворов; поиск и создание высокоэффективных стимуляторов роста и средства защиты растений, биологически активные соединения, органических и органоминеральных удобрений; новые материалы на основе высоких технологий.

Получены новые биологически активные препараты и материалы на основе природных полимерных соединений. Изучение особенностей химико-технологических свойств углей Кыргызстана и поиск рациональных путей их переработки в ценные продукты.

Проведены исследования по разработке технологий получения новых материалов из минерального сырья республики; исследования координационных соединений нитратов РЗЭ, хлоридов бивалентных металлов

с бензимидазолом, оротовой кислотой и определение их физико-химических свойств.

Осуществлена деструкция сульфидов благородных металлов в забалансовых рудах на основе химических и микробиологических методов. Созданные коллекции выделенных штаммов микрофлоры из природных объектов могут быть использованы для выщелачивания тонкодисперсного золота.

Разработаны пилотная пиролизная установка для переработки растительных отходов, способ получения топливных брикетов на основе растительного сырья и способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи. Разработан способ получения нанопроводов металлического кадмия, оксида и гидроксида кадмия, используемых в нанoeлектронике. разработан способ получения силикагеля, используемый для получения цеолита, сорбента и силикатов.

Изучены реакционные способности витаминов, аминокислот, биоаминов в зависимости от структуры и условий проведения реакций; определены оптимальные условия синтеза и химических превращений, углеводов, аминокислот, аминов под действием коферментов, на модельных соединениях установлен ряд закономерностей химических превращений аминокислот и аминов, впервые определена роль фосфатных групп в реакциях конденсации.

Проведены исследования создании биомедицинской основы для разработки нанопрепаратов, как для лечения периодонтита и герпеса, так и профилактики других инфекционных осложнений. На основе наноструктур алюминия из импульсной плазмы разрабатывается технология получения нанопроволок для создания костных имплантов и перевязочных материалов, мазей и гелей для лечения гнойных ран, ожогов.

Разработаны технологии получения микропорошков аморфных фосфористых сплавов никеля и порошков латуни для применения в композитных паст и матричных связующих в порошковой металлургии. Они могут быть применены для утилизации отходов и лома металлов и сплавов. качестве высокотемпературных припоев, фабрикации.

Инновационный центр фитотехнологий НАН КР

Организация профильного научного учреждения – Инновационного центра

фитотехнологий (ИЦФ) в структуре Национальной академии наук КР знаменовало собой значительное событие (Постановление Президиума НАН КР №31 от 03.07.2007г.) Директором ИЦФ был избран кандидат биологических наук Шалпыков Кайыркул Тункатарович.

Возрастающий спрос на лекарственное сырье, как источника новых лекарственных средств, диктует необходимость разработки новых технологий комплексной переработки сырья, глубокого химического исследования и физико-химических свойств биологически активных веществ сырья, а также совершенствование методов оценки его качества, что является актуальной проблемой. Выполняя проекты ориентированных фундаментальных исследований, центр уделял большое внимание вопросам биоразнообразия, развитию инновационных технологий. Исследования ИЦФ НАН КР связаны с проблемой сохранения и поддержания разнообразия гено- и ценофонда растительного мира природных экосистем республики и являются одной из приоритетных фундаментальных проблем современности, ключевой при поиске путей преодоления экологического кризиса биосферы, устойчивого человеческого развития. ИЦФ являлся координирующим центром по исполнению комплексной программы ОХТМБиСХН НАН КР по изучению, рациональному использованию и переработки лекарственных растений Кыргызстана. Такие исследования представляют важную часть усилий, осуществляемых в стране по охране и рациональному использованию природных ресурсов.

По направленности исследований ИЦФ НАН КР существенно отличался от родственных ему ботанических учреждений. Основное направление научной деятельности: научные исследования по определению запасов (биологических, эксплуатационных) полезных и лекарственных растений в естественных условиях произрастания, технологии выращивания и размножения лекарственных, эфиромасличных и полезных растений в условиях культуры, создание биокомпозитов, продуктов частичной обработки растительного сырья (порошки, гранулы, капсулы и т.д.), продуктов глубокой обработки (физиологически активные и биологически активные соединения), скрининг и компьютерное моделирование биоактивных соединений.

Конкретизируя эти научные направления, следует отметить, что в центре осуществлялись исследования в области изучения закономерностей формирования, динамики и охраны флоры и растительности, экологии и физиологии растений. Эти направления отражают всестороннее комплексное изучение растений на уровне экосистемы, фитоценоза, популяции.

В структуре центра имелось 5 лабораторий, 1 группа и опытно-производственный цех по разработке и выпуску настоек и экстрактов растительного происхождения. Всего в ИЦФ НАН КР трудились 62 сотрудника, из них 6 - докторов наук, 10 - кандидатов наук, 35 - научных сотрудников.

Институт химии и фитотехнологии

В 2016 г. в целях оптимизации структуры НАН КР в результате объединения Института химии и химической технологии НАН КР и Инновационного центра фитотехнологий создан Институт химии и фитотехнологий НАН КР (Приказ Президиума НАН КР от 14 ноября 2016 г. № 137).

С ноября 2016 г. – и.о. директора, а в мае 2018 г. избран директором доктор биологических наук Шалпыков Кайыркул Тункатарович.

Институт химии и фитотехнологии НАН КР – центр химической и биологической науки Кыргызстана. В Институте проводятся исследования в области неорганической, органической, физической химии, нанотехнологий, технологий комплексной переработки растительных ресурсов для применения в медицине, ветеринарии, химико-фармацевтической и пищевой промышленности.

Основные научные направления исследований института: новые материалы на основе инновационных технологий; получение новых высокоэффективных стимуляторов роста и биологически активных соединений; переработка природного минерального и техногенного сырья Кыргызстана с целью создания новых материалов и защиты окружающей среды; научные исследования по определению запасов (биологических, эксплуатационных) полезных и лекарственных растений в естественных условиях произрастания; технологии выращивания и размножения лекарственных, эфиромасличных и полезных растений в условиях культуры; создание биокомпозитов, продуктов частичной

обработки растительного сырья (порошки, гранулы, капсулы и т.д.), продуктов глубокой обработки (физиологически активные и биологически активные соединения); скрининг и компьютерное моделирование биоактивных соединений.

В настоящее время в структуре Института 14 научно-исследовательских лабораторий. Кадровый потенциал – 4 академика, 1 член-корреспондент, 23 доктора наук, 43 кандидата, 105 научных сотрудников. В Институте функционирует: докторантура и аспирантура; диссертационный совет по защите докторских и кандидатских диссертаций по специальностям – неорганическая химия, органическая химия, физическая химия. В настоящее время соискатели степени доктора наук составляют 6 человек, степени кандидата наук – 16 человек, в очной аспирантуре обучаются 4 аспиранта, в заочной – 4 аспиранта. В Институте функционирует Совет молодых ученых. Удельный вес молодых ученых (до 35 лет) составляет 28%.

За все годы с 1943 по 2018 гг. в институтах химии Академии наук (Институт химии, Институт неорганической и физической химии, Институт органической химии, Институт химии и химической технологии, Институт химии и фитотехнологии) работали 10 академиков – И.Г. Дружинин, В.И. Иванов, Н.В. Деменев, К.Ш. Шатемиров, А.А. Алтымышев, К.С. Сулайманкулов, У.А. Асанов, Б.И. Иманакунов, Б.М. Мурзубраимов, Ш.Ж. Жоробекова; 6 членов-корреспондентов – С.В. Блешинский, В.А. Афанасьев, М.У. Усубакунов, З.Б. Бакасова, Дж.К. Оторбаев, Ф.В. Пищугин и два почетных академика – Г.Б. Аймухамедова, М.К. Кыдынов. В настоящее время работают 4 академика – Б.И. Иманакунов, У.А. Асанов, Б.М. Мурзубраимов, Ш.Ж. Жоробекова и 1 член-корреспондент – Ф.В. Пищугин.

Государственными премиями в области науки и техники удостоены: А.А. Алтымышев, А.А. Акбаев, С.В. Блешинский, Е.П. Чалова, С.А. Качкимбаева, В.Г. Бабенко, Т.П. Осипова, М.У. Усубакунов, А.Т. Батюк, К.С. Сулайманкулов, У.А. Асанов, Ш.Ж. Жоробекова, К.А. Кыдралиева, Б.М. Мурзубраимов, Б.И. Иманакунов. **Академической премии имени И.К. Ахунбаева – М.У. Усубакунов, Б.И. Иманакунов. Премии Ленинского комсомола Киргизии – Ш.Ж. Жоробекова, З.М. Пулатова, Г.А. Турсунова, А. Молдогазиева, В.Ф. Назаров.**

Важной задачей для ученых Института остается рациональное освоение и использование таких природных богатств, как золото, редкоземельные металлы, ртуть-, сурьма-, железо-, алюминий-, вольфрам-, висмут-, серебро-, медь-, свинец- и олово-содержащие руды, соляные и угольные месторождения, лекарственные растения и др. Разработка прорывных технологий, внедрение, использование, создание принципиально новых видов продукции – это будущее науки.

Литература

1. Киргизский филиал академии наук / ответственный редактор Власенко В.И. – Киргизгосиздат, 1943. – 53 с.
2. Хроника деятельности Киргизского филиала АН СССР за 1952 и 1953 годы // Известия Академии наук Киргизской ССР. – 1954. – Вып. 2-12. – С. 96-97.
3. Об организации Академии Наук Киргизской ССР // Вестник АН СССР. – 1954. – № 12. – С. 64.
4. Обсуждение деятельности Академии наук Киргизской ССР // Вестник АН СССР. – 1960. – № 9. – С. 92-96.
5. Блешинский С.В., Дружинин И.Г. и др. О некоторых перспективах развития химической промышленности в Киргизии // Известия АН Киргизской ССР. – Серия ест. и техн. наук. – Т. II. – В. 3. – 1960.
6. Обсуждение деятельности Академии наук Киргизской ССР // Вестник АН СССР. – 1964. – № 5. – С. 11-18.
7. Скрябин К.И. Моя жизнь в науке / Худож. С.Н. Сергеев. – М.: Политиздат, 1969. – 464 с. – (О жизни и о себе).
8. В.И. Иванов, К.К. Кошоев, Г.Б. Аймухамедова. Исследование органического сырья республики – путь к его рациональному использованию // Перспективы использования природных ресурсов Киргизии для развития химических производств. – Фрунзе, 1973. – С. 3-7.
9. О вкладе ученых в социально-экономическое развитие Кыргызстана. – Бишкек, 2001. – 12 с.
10. Мурзубраимов Б.М. Состояние и перспективы химической науки в Кыргызстане // Вестник Ошского государственного университета. Специальный выпуск. 2017. – С. 31-37.

УДК 546. 267:661.664.8 (575.2)(04)

Иманакунов Бейшен Иманакунович,
д.х.н., профессор, академик НАН КР,
Намазова Батима Сабыровна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Гуцалюк Наталия Васильевна,
старший научный сотрудник,
Султангазиева Токтобубу,
младший научный сотрудник,
Ниязалиева Жамийла,
младший научный сотрудник

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦИАНИДОВ СОДЕРЖАЩИХСЯ В ОТХОДАХ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ КУМТОР

Аннотация. Обезвреживание простых и комплексных цианидов в донном осадке в хвостах после цианирования осуществлено с использованием бактерий-деструкторов, относящиеся к роду *Pseudomonasfluorescens* B5040, *Pseudomonasfluorescens*sp., *Micrococussp.*, *Bacillus*sp.

Ключевые слова: обезвреживание, цианиды простые и комплексные, бактерии-деструкторы.

КУМТОР АЛТЫН АЛУУЧУ ФАБРИКАСЫНЫН ТАШТАНДЫЛАРЫНДАГЫ ЦИАНИДДЕРДИ БИОЛОГИЯЛЫК ЖОЛ МЕНЕН АЖЫРАТУУ

Аннотация. Жөнөкөй жана комплекстик цианиддерди зыянсыздандыруу циандашыруудан кийин калган таштандылардын чөкмөсүнөн *Pseudomonasfluorescens* B5040, *Pseudomonasfluorescens*sp., *Micrococussp.*, *Bacillus*sp ажыратуучу бактерияларды колдонуу менен ишке ашырылган.

Негизги сөздөр. жөнөкөй жана комплекстик цианиддер, зыянсыздандыруу, бактериялар

BIOLOGICAL DESTRUCTION OF CYANIDES CONTAINING WASTES OF GOLD-FACORY FACTORY KUMTOR

Abstract: Neutralization of simple and complex cyanides in the bottom sediment in the tail after cyanidation was carried out using bacterium-destructors related to the genus *Pseudomonasfluorescens* B5040, *Pseudomonasfluorescens*sp., *Micrococussp.*, *Bacillus*sp.

Key words: Neutralization, cyanides are simple and complex, bacteria-destructors.

Во всем мире, без исключения ЗИФ Кыргызстана в качестве растворителя золота применяют цианид. В процессе цианирования обогащенного концентрата наряду с цианидным комплексом золота с остаточными количествами реагента образуются простые и комплексные соединения цианидов сопутствующих ионов металлов. Последние долго сохраняются в донных отложениях хвостохранилищ.

Обезвреживание цианид содержащих отходов предприятий является одним из основных

задач. Известно, что в золотоизвлекательных фабриках деструкция цианидов проводится с использованием гипохлорита, сернистого газа или растворенного сульфита соли в присутствии воздуха и соединений меди [1]. Однако в литературе отсутствуют сведения о деструкции цианидов, содержащихся в донных остатках.

Наиболее приемлемым, экологически чистым и экономичным методом деструкции цианидов является бактериальное разрушение.

Большинство микроорганизмов деструкторов цианида развиваются при pH 7,0-8,0 [2]. В течение 2003-2005 г.г. в рамках проекта МНТЦ проводились научно-исследовательские работы по обезвреживанию от цианидов промышленных вод золотоизвлекательной фабрики «Макмалзолото» с помощью микрофлоры [3].

Исходя из выше изложенного нами ставилась задача исследовать возможность разложения простых и комплексных цианидов в донном осадке в хвостах после цианирования месторождения Кумтор с использованием бактерий-деструкторов.

Экспериментальная часть

Для осуществления поставленной цели проводились лабораторные модельные опыты в следующих вариантах:

I. Донный осадок хвостохранилища + ассоциация штаммов (питательная среда + вода).

II. Донный осадок хвостохранилища + питательная среда.

III. Донный осадок хвостохранилища + вода

Объектом исследования был донный осадок хвоста после цианирования. Соотношение твердой фазы к жидкой фазе составляло 1:4. Исходные значения pH 6,85 (I); 6,80 (II) и 7,4 (III). Температура комнатная 20°C. Концентрация цианид-ионов CN^- составляла 3,41%. В объекте исследования содержится 0,882 мг/л меди и 2,4691 мг/л общей железа, что позволяет микробиологическую обработку.

В качестве деструкторов цианидных комплексов металлов использованы объединенные в ассоциацию штаммы, относящиеся к роду *Pseudomonasfluorescens* B5040, *Pseudomonasfluorescens* sp., *Micrococussp.*, *Bacillus* sp. Количественный учет микроорганизмов устанавливался методом высева РПА. Определение цианид-ионов CN^- проводился аргентометрическим методом, Fe^{3+} -трилометрическим, Fe^{2+} перманганатометрическим и Cu^{2+} - иодометрическими методами.

Таблица 1. Результаты исследования

| Варианты опыта | Время, в сутках | pH | В растворе | | | | В твердом остатке | | |
|---|-----------------|------|------------|----------|----------|---------------------|---------------------|----------|--------------|
| | | | CN^- в % | Cu, мг/л | Fe, мг/л | Кол-во Клеток (КОЕ) | Σ CN^- в % | Cu, мг/л | Fe, общ мг/л |
| Донный осадок + ассоциация микроорганизмов, питательная среда (I) | 0 | 6,85 | - | - | - | $778 \cdot 10^6$ | 3,41 | 0,882 | 2,4621 |
| | 1 | 7,05 | 3,31 | 0,143 | - | $106 \cdot 10^7$ | 0,5 | 0,738 | 2,4691 |
| | 8 | 7,6 | | 0,387 | - | $795 \cdot 10^8$ | 0,1 | 0,495 | 2,4691 |
| Донный осадок + питательная среда (II). | 0 | 6,8 | - | - | - | - | 3,41 | 0,882 | 2,4691 |
| | 1 | 6,8 | - | 0,105 | - | - | 3,41 | 0,777 | 2,4691 |
| | 30 | 7,55 | 3,05 | 0,156 | - | - | 0,36 | 0,726 | 2,4691 |
| | 60 | 7,85 | 3,27 | 0,320 | - | - | 0,14 | 0,562 | 2,4691 |
| Донный осадок + вода (III) | 0 | 7,4 | - | - | - | - | 3,41 | 0,882 | 2,4691 |
| | 1 | 7,75 | - | - | - | - | 3,41 | 0,882 | 2,4691 |
| | 30 | 8,3 | - | - | - | - | 3,41 | 0,882 | 2,4691 |
| | 60 | 8,55 | - | - | - | - | 3,41 | 0,882 | 2,4691 |
| | 90 | 8,6 | - | - | - | - | 3,41 | 0,882 | 2,4691 |
| | 120 | 8,3 | 0,36 | 0,079 | - | - | 3,05 | 0,803 | 2,4691 |

На основе данных эксперимента (табл.1) в варианте опыта XXX+ микроорганизмы + питательная среда (I) выявлено постепенное понижение концентрации цианид-ионов в твердом остатке. Через сутки после постановки опыта цианид-ионы снижались на 85,34%, а через восемь суток еще на 11,73%, т.е. за выше указанное время степень обезвреживания достигает до 97,07%. Одновременно с химическим анализом проводилось микробиологическое исследование. Количество клеток в опыте за 9 дней увеличивается с $778 \cdot 10^6$ до $795 \cdot 10^8$ кл/мл.

Во втором варианте опыта XXX+питательная среда (II) потери концентрации цианид-ионов в донном осадке обнаружено через 30 суток и составляло 89,44% относительно исходного, а через 60 дней детоксикация достигало до 97,50%.

Процесс детоксикации цианидов при участии микроорганизмов, по-видимому, связано ферментативному превращению цианидов в формамид, который затем переходит в формиат и аммоний. Последний используется в качестве источника азота. Формиат под действием дегидрогеназы переходит в диоксид углерода CO_2 .

Следует отметить, что при деструкции цианидов в модельных опытах (I) и (II) происходит подщелачивание. pH раствора повышается от 6,80 и 6,85 до 7,6 и 7,85 соответственно. Вероятно, происходит образование NH_4OH .

В случае водной среды XXX+ H_2O (III) также наблюдается деструкция цианидов в твердом остатке. За 120 суток обезвреживается на 10,55%. По-видимому, удаление цианидов из

исследуемого объекта связано с гидролитическим разложением растворимых цианидов в воде, который сопровождается щелочной реакцией $\text{CN}^- + \text{HON} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$, что и наблюдается в (III) модельном опыте. pH пульпы смещается от 7,4 до 8,6.

В ходе исследования процесса деструкции цианидов наблюдается выщелачивание меди из донных остатков. Так в (I), (II) и (III) вариантах опытов через 9, 60 и 120 суток выщелачивается 43,87%, 36,28% и 8,98 % меди соответственно.

Из выше изложенного следует, что ассоциация микроорганизмов при pH 7,05-7,6 оказывает активное действие на ускорение процесса деструкции цианидов и на выщелачивание меди из донного осадка.

Литература

1. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. Книга 2. – М.: Руда и металлы. 2005. – 391 с.
2. Шлегель Г. Общая микробиология. – М.: Мир. 1987. 567 с.
3. Иманакунунов Б.И. Микробиологические методы извлечения мелкодисперсного золота из руд, отходов и обезвреживание сточных вод золотоизвлекающих предприятий Кыргызстана. Изв. НАН Кыргызской Республики №1, 2010. – С.7-8.

УДК 546.593(575.2)(04)

Иманакунов Бейшен Иманакунович,
д.х.н., профессор, академик НАН КР,
Намазова Батима Сабыровна,
к.х.н., старший научный сотрудник,
Байдинов Туратбек Байдинович, к.х.н., доцент,
Савина Татьяна Александровна, ведущий инженер,
Мурадова Садагат Фамиль гызы, магистр

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ХВОСТОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ КУМТОР

Институт химии и фитотехнологий НАН Кыргызской Республики Кыргызский национальный университет им. Ж.Баласагына

Аннотация. Извлечение золота из золотосодержащих отходов осуществлена концентрированием хвостов после цианирования биологическим вскрытием мелкодисперсного золота и тиокарбамидным выщелачиванием.

Ключевые слова: золото, биологическое вскрытие, тиокарбамидное выщелачивание.

КУМТОР АЛТЫН АЛУУЧУ ФАБРИКАСЫНЫН ТАШТАНДЫЛАРЫНАН АЛТЫНДЫ АЛУУ

Аннотация. Курамында алтын калган таштандылардан алтынды бөлүп алуу циандаштыруудан кийин таштандылардагы өтө майда алтындын концентрациясын биологиялык жол менен жогорулатып, тиокарбамид менен эритмеге өткөрүү аркылуу ишке ашырылган.

Негизги сөздөр: алтын, биологиялык жол менен ачуу, тиокарбамид менен эритмеге өткөрүү.

EXTRACTION OF GOLD FROM TAILS OF GOLD-FACTORY FACTORY KUMTOR

Abstract. The extraction of gold from gold containing waste was carried out by concentrating the tailings after cyanidation by a biological autopsy of finely divided gold and by thiocarbamide leaching.

Key words: Gold, biological autopsy, thiourea leaching.

Задачи по комплексному использованию минеральных ресурсов могут быть успешно решены при развитии и внедрении прогрессивных технологических процессов комбинированных производств, исключаящих или существенно снижающих вредные воздействия на окружающую среду. Одним из таких отраслей для Кыргызстана является горнорудное производство, в частности, золото добывающие ком-

бинаты. Все они сосредоточены высоко в горах ледниковых зон, где в основном формируются источники питьевой воды.

Переработка минерального сырья и извлечение благородного металла порождает большое количество отходов, загрязняющих окружающую среду. В технологии переработки руд заложен экологически опасный цианидный метод извлечения.

Известно, что в месторождении Кумтор золото в руде преимущественно тонкодисперсное, связано с сульфидами (Fe, As, Cu и др.), легко подвергается флотационному обогащению.

Для обнажения золота необходимо измельчать руду до 0,074 мм. В этом случае золото остается заключенным в минералах. Метод цианирования для сульфидных минералов недостаточно эффективный. Золото, заключенное в сульфидах переходит в хвосты. Следовательно, это вынуждает поиска метода разрушения кристаллической решетки сульфида железа и альтернативного растворителя удовлетворяющий экологические требования.

Одним из подходов к решению экологических вопросов является использование достижений биотехнологии.

Биотехнология – это наука об извлечении металлов из руд, концентратов, горных пород, из растворов под воздействием микроорганизмов и их метаболитов. Одной из новых тенденций в развитии биотехнологии является биологическая деструкция кристаллов с помощью микроорганизмов, в частности, возможность применения последнего для высвобождения золота из кристаллической решетки сульфида железа [1-3].

В качестве конкурентно способного заменителя цианистого растворителя были использованы растворы тиокарбамида. Тиокар-

бамидное выщелачивание применялось для извлечения золота из сурьмянистых, углерод содержащих глинистых, мышьяк содержащих руд. В Кыргызстане тиокарбамидная технология изучалась на концентратах упорных золото содержащих рудах месторождения Терексай и Долпран. Необходимым условием для растворения металлического золота в водных растворах тиомочевин является кислая среда и участие окислителя.

Учитывая выше изложенное, целью данного исследования являлось извлечение золота из золотосодержащих отходов месторождения Кумтор посредством не цианидного химико-микробиологического способа.

Объектом для исследования был взят хвост месторождения Кумтор с крупностью 0,074 мм, содержанием золота 1,08 г/т. Количество золота анализировалась атомно-абсорбционным методом. Концентрации железа (II) и железа (III) определялись перманганометрическим и комплексонометрическим методами соответственно. pH пульпы устанавливалось с серной кислотой и измерялось универсальным иономером ЭВ-74. В качестве деструктора обогащенного хвоста служил микроорганизм *A. Ferrooxidans*, а нецианидного реагента использован тиокарбамид. Флотацию проводили бутиловым ксантогенатом и пихтовым маслом. Полученные данные приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1. Содержание полезных компонентов

| | | Fe | Cu | As | Sb | Au г/т |
|---|---|------|----|-----|------|-----------|
| 1 | В хвосте после цианирования | 1551 | 12 | 1,4 | 5,8 | 1,08 |
| 2 | В флотоконцентрате хвоста (I стадии) | 2734 | 20 | 2,4 | 12,2 | - |
| 3 | В флотоконцентрате хвоста (II стадии) | 2404 | 49 | 3,9 | 19,9 | - |
| 4 | В флотоконцентрате хвоста (I и II стадии) | 5138 | 69 | 6,3 | 32,1 | 1,68 |

Выщелачивание золота осуществлялось лабораторным модельным опытом. Он состоялся из трех стадий: концентрирование хвостов после цианирования; изучение процесса окисления сульфид содержащих компонентов в обогащенном хвосте с микроорганизмом *A. Ferrooxidans*; выщелачивание золота из децентрированного обогащенного хвоста с не-

цианидным растворителем.

Хвосты после цианирования концентрировали методом флотации. Деструкцию подвергался сульфид содержащий выделенный флотоконцентрат (табл. 1) с помощью химико-микробиологического окисления с $Fe_2(SO_4)_3$ и *A. Ferrooxidans* соответственно (табл.2).

Таблица 2. Результаты химико-микробиологического окисления сульфид содержащего флотоконцентрата хвостов

| Время, час | pH пульпы | Fe^{3+} , в % | Fe^{2+} , в % |
|-------------|-----------|-----------------|-----------------|
| Начало | 1,7 | 6,56 | 3,05 |
| Через 24 ч | 1,7 | 7,66 | 3,00 |
| Через 72 ч | 1,7 | 22,40 | 10,0 |
| Через 96 ч | 1,75 | 45,4 | 21,4 |
| Через 120 ч | 1,65 | 40,2 | 22,2 |
| Через 144 ч | 1,7 | 45,08 | 20,8 |
| Через 168 ч | 1,65 | 45,4 | 36,8 |

Следует отметить, что микроорганизмы адаптированы к условиям, предусмотренным к проведению опыта. В добавляемой суспензии содержится $Fe_2(SO_4)_3$ в известной концентрации, что благоприятствует протеканию химического и микробиологического окисления сульфидов, и для создания кислой среды. Деструкцию сульфидов можно обнаружить по концентрацию выщелоченной железа.

Модельный опыт по деструкции обогащенного концентрата хвоста после установления кислотности пульпы pH=1,7 продолжался 168 часов. За это время содержание общей железа и трехвалентной железа возросло на 8,6 и 6,9 раз соответственно. pH пульпы не изменялось и было 1,65-1,75. Увеличение Fe^{3+} указывает на

бактериальное окисление сульфидных минералов. В случае химического окисления выщелачивается Fe^{2+} .

Выше полученные результаты в растворах составляли одним из условий для выщелачивания золота, т.е. для проведения исследования растворения последнего нет необходимости добавления окислителя и H_2SO_4 .

Извлечение золота, высвобожденного из сульфидов осуществлялось нецианидным способом, применением тиокарбамида при pH = 1,7 (табл.3). Для этого в пульпу было добавлено ступенчато по 0,3 г тиокарбамида и перемешивался в течении 24 часа. Через каждые 8 часов отделялся жидкая фаза и проводился количественный анализ на содержание золота.

Таблица 3. Результаты тиокарбамидного выщелачивания золота

| Время, ч | pH пульпы | Fe мг/л | Cu мг/л | As мг/л | Sb | Извлечение золота, % |
|-------------|-----------|---------|---------|---------|------|----------------------|
| Через 8 ч. | 1,7 | 5114 | 344 | 9,3 | 0,22 | 5,11 |
| Через 16 ч. | 1,7 | 951 | 28 | 1,9 | 0,05 | 2,69 |
| Через 24 ч. | 1,7 | 663 | 17 | 1,3 | 0,05 | 3,99 |

Растворение золота в тиомочевине в присутствии $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в кислой среде идет по реакции $\text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{Fe}^{3+} = [\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^+ + \text{Fe}^{2+}$.

Тиокарбамидный комплекс золота устойчив в кислой среде. Окисляющая роль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ связана с образованием комплекса

$[\text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^{3+}$ или $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^{2+}$, тогда

$\text{Au} + n(\text{CS}(\text{NH}_2)_2) + [\text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^{3+} = [\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^+ + [\text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_n]^{2+}$

Следует отметить, что при тиокарбамидном выщелачивании флотоконцентрата хвоста кросе золота в раствор переходит в значительном количестве Fe, Cu, As, Sb.

Из деструктурированного флотоконцентрата хвоста после цианирования месторождения Кумтор тиокарбамидным выщелачиванием можно извлекать золото. Для повышения выхода ценного компонента необходимо проведение дальнейших исследований по выщелачиванию.

Литература

1. Адамов Э.В. Разработка научных основ биотехнологии чанового процесса бактериального выщелачивания сульфидных концентратов: Автореф. дис. докт. техн. наук. - М. 1989.
2. Иманакунов Б.И. Перспективы развития биотехнологии для переработки золото-содержащего сырья в Киргизии. Изв. АН Кирг. ССР, химико-техн. и биол. науки. №2, 1990. – С.3-6.
3. Биотехнология металлов. Практическое руководство. – М.: 1989. – 375 с.

УДК:546,59:546.131(575.2)(04).

Иманакунов Бейшен Иманакунович
академик НАН КР, д.х.н.,
Шаршенова Жаркын, к.х.м.,
Мамбетова Жазира Суюновна, м.н.с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУМТОР В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Аннотация. Проводилось исследование кислотного выщелачивания флотационного концентрата СС-2 ЗИФ Кумтор в соляной кислоте при комнатной температуре различной длительности: час, три часа и семь суток. Установлено, что концентрат при этом условии растворяется в течение семи суток. Процесс осуществляется напрямую вскрытием золотосодержащих сульфидов (арсенопирита, пирротина и других сульфидов кроме пирита). Это приводит к частичному растворению золота и позволяет повысить извлечение мелкодисперсного золота.

Ключевые слова: концентрат, золота, растворение, соляная кислота, сульфиды.

КУМТӨР КЕНИНИН КОНЦЕНТРАТЫН БӨЛМӨ ТЕМПЕРАТУРАСЫНДАГЫ ТУЗ КИСЛОТАСЫНДА ЭЭРИГИЧТИГИН ИЗИЛДӨӨ

Аннотация. Кумтөр алтын өндүрүүчү фабрикасынын флотацияланган СС-2 концентратынын бөлмө температурасында ар кандай убакытта контактагы бир, үч сааттагы жана жети күндөгү эригичтиги изилденди. Негизинен СС-2 концентрат белгиленген шартта, жети күн ичинде эригичтиги жакшы экени аныкталды. Процессин жүрүшү негизинен түздөн түз майда алтыны бар сульфиттердин (арсенопирит, пирротин жана башка сульфиттер, пириттен башкасы) эриши менен байланыштуу. Бул майда алтындардын алынышына жана ээришине алып келет.

Негизги сөздөр: концентрат, алтын, туз кислотасы, сульфиттер, эригичтиги.

STUDY OF THE SOLUBILITY OF KUMTOR'S CONCENTRATE IN HYDROCHLORIC ACID AT ROOM TEMPERATURE

Abstract. The acid leaching of the flotation concentrate СС-2 ZIF Kumtor in hydrochloric acid at room temperature of various duration: hour, three hours and seven days was carried out. It is established that the concentrate under this condition dissolves within seven days. The process is carried out directly by opening gold-bearing sulfides (arsenopyrite, pyrrhotite and other sulfides except pyrite). This leads to a partial dissolution of gold and makes it possible to increase the recovery of finely divided gold.

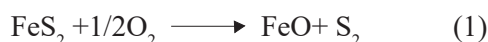
Key words: concentrate, gold, hydrochloric acid, sulfides, dissolution.

Проводилось исследование кислотного выщелачивания флотационного концентрата СС-2 ЗИФ Кумтор в соляной кислоте при комнатной температуре различной длительности: час, три часа и семь суток. Установлено, что концентрат при этом условии растворяется в течение семи суток. Процесс осуществляется напрямую вскрытием золотосодержащих сульфидов (арсенопирита, пирротина и других

сульфидов кроме пирита). Это приводит к частичному растворению золота и позволяет повысить извлечение мелкодисперсного золота.

Согласно литературным данным [1], в золотосодержащих сульфидных концентратах основными минералами являются: пирит (FeS_2), пирротин (Fe_3S_4), арсенопирит (FeAsS), халкопирит (CuFeS_2) и другие сульфидные минералы. В концентрате значительная часть золота

находиться в тонкодисперсном состоянии, как в пирите так и в других сульфидных минералах. По технологическим свойствам, руды и концентрат ЗИФ Кумтор, относятся к упорным для цианирования. Поэтому, требуется предварительное вскрытие золотоносных сульфидов диспергированием или механическим измельчением в мельнице. Пирит при измельчении в ступке начинает окисляться при комнатной температуре [2], а механическое измельчение в мельнице приводит к окислению пирита в процессе диспергирования и после него образуется элементарная сера [3,4]. Причина образования элементарной серы исследована в работе [12,13]. Это связано с окислением пирита молекулярным кислородом. Кислород может атаковать атомы железа и атомы серы, по следующим реакциям:



По – видимому, когда при механическом активировании пирита доминирует окисление в 1-ой реакции, то образуется сера. В работе [5] установлено, что после механического измельчения серы, она восстанавливается до сероводорода молекулярным водородом и водой при комнатной температуре в бескислородной среде по следующим реакциям:



В исследовании продуктов, образующихся при диспергировании [11] установлено, что после диспергирования сульфида железа и пирита в воде в течение 30 минут в атмосфере реактора обнаружено 21,52 и 5,65 об. % водород соответственно, а фильтры показали низкий рН.

По всей вероятности, при механохимическом диспергировании, кристаллические решетки сульфидных минералов в концентрате, способствуют окислению и эффективности выщелачивания металлов.

Однако, нежелательным в процессе диспергирования руды и концентратов для извлечения благородных металлов, является присутствие мышьяка. Арсенопирит (FeAsS), содержащий мышьяк в руде и концентрате при механическом воздействии легко окисляется при ударе молотком (или при механическом воздействии)

и образуется трехокись мышьяка,

(As_2O_3) обладающая чесночным запахом и является ядовитым веществом [6]. В процессе окисления зона выветривания арсенопирита сравнительно быстро разлагается, при этом образуется скордит ($\text{Fe}^{+3} [\text{As}_3\text{O}_4] 2\text{H}_2\text{O}$) малотоксичное соединение мышьяка. Хорошо растворяется в соляной кислоте, в растворе окрашенном в бледно-желтый цвет с грязно зеленым оттенком, а при присутствии гидроокиси железа (III) приобретает бледно коричневый с грязно зеленым тоном. Из соединения мышьяка чесночный запах дает также арсин (AsH_3), бесцветный очень ядовитый газ.

Из вышеизложенного следует, что поисковые эксперименты в лабораторных условиях по химическому выщелачиванию с соляной кислотой, после механического измельчения концентратов способствуют растворению и деструкции сульфидных минералов в упорных концентратах, приводящих к растворению тонкодисперсного золота. Это вызывает определенный интерес в технологии.

Целью исследования является растворение концентратов СС-2 из месторождения Кумтор в соляной кислоте при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Для опыта использован флотационный концентрат СС-2 ЗИФ Кумтор. Исходный концентрат измельчается в шаровых мельницах до крупности – 0,074 мм., основные содержания класса – 0,074 мм., составляют 80-85%. Навески взяты методом квартования [8], плотность пульпы составляет [Т:Ж = 1:10 и 1:25].

Использованные реактивы: соляная кислота (HCl) марки (х.ч.), плотность $d_{\text{HCl}} = 1,19 \text{ гр/дм}^3$, 1% водный раствор (AgNO_3) марки (х.ч.), ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки (ч.д.а.) и раствором

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ приготовили из фиксонала. Длительность процесса протекает от одного и трех часов до семи суток. Эксперимент проводился при комнатной температуре в колбах Эрленмейера с притертой пробкой. Встряхивание проводилось в течении планированного времени, после чего проводилось разделение фаз фильтрованием через бумажный фильтр.

После фильтрования, фильтраты жидкой фазы забирали для количественного и качественного анализа. Твердые фазы без промывания, заново ставили для выщелачивания на 3 часа. В тех же условиях поставили опыт про-

должительностью на семь суток при плотности пульпы (Т:Ж = 1:25) строго под тягой.

После окончания каждого эксперимента в запланированном времени вскрыли крышку и в горлышко быстро внесли полоску индикаторной бумаги, смоченной 1% водным раствором нитрата серебра. В присутствии сероводорода (H_2S) индикаторная бумага темнеет в течении трех минут, а присутствие ионов SO_4^{-2} определяли помутнением раствора $BaCl_2$ и весовым методом [9]. (см. табл. 1).

Капельная реакция исследуемых растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ была положительной. Следовательно, присутствуют ионы железа (Fe^{+2}) и (Fe^{+3}). Количественный анализ Fe^{+2} был проведен фотометрическим методом с 1,10 – фенантралином [9], а определение Fe^{+3} комплексометрическим методом [6]. Количественное определение золота (Au) на атомно-абсорбционном спектрометре ThermoS2, мышьяка (As) и замер общего содержания железа

($E.Fe_{общ.}$) проводились на атомно-эмисионном спектрометре с индивидуально-связанной плазмой ICP-AES OPTIMA 5300 DV.

Результаты исследования солянокислот-

ного выщелачивания концентрата СС-2 ЗИФ Кумтор приведены в таблицах 1 и 2.

Результаты и их обсуждение

Из полученных результатов видно, что при растворении в соляной кислоте концентрата СС-2 ЗИФ месторождения Кумтор при комнатной температуре обнаружено присутствие в фильтратах опытов № 2, 3 образование сероводорода, ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} , а также ионов SO_4^{-2} .

Присутствие сероводорода возможно связано с процессом измельчения концентрата, сопровождающимся, образованием серы, по реакциям (3 и 4) в бескислородной среде и приводит к образованию сероводорода.

По нашему мнению, именно это является следствием взаимодействия активированной механическим способом пиритной серы соляной кислотой с выделенным H_2S , а не взаимодействие пирита с соляной кислотой непосредственно. Также в фильтрате обнаружено и определено железо (II), железо (III) валентного и сульфат ионы (SO_4^{-2}). Это свидетельствует о том, что в концентрате присутствуют окисленные минералы.

Таблица 1. Результаты качественного и количественного анализа определения продуктов при солянокислотном выщелачивании концентрата СС-2 ЗИФ Кумтор

| № | Варианты опытов | Продолжительность Опыта (час, сутки) | Продукты растворения и цвет раствора | | | | | Цвет раствора |
|----|---|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|
| | | | H_2S | Fe^{+2} мг/л | Fe^{+3} мг/л | $УFe_{об}$ мг/л | SO_4^{-2} мг/л | |
| 1) | Контроль Концентрат+ H_2O Опыт-1 | час | (-) | (+) 0,053 | (+) 0,030 | 0,083 | (+) 0,080 | Прозрачный |
| 2) | Концентрат+ $HCl(1:1)$ разб. Опыт-2 | час | (++) | (+) 0,079 | (+) 0,034 | 0,113 | (+) 0,092 | Светло-желтоватый оттенок |
| 3) | Концентрат+ HCl (конц.) | час | (+++) | (+) 0,081 | (+) 0,039 | 0,120 | (+) 0,087 | Светло-желтоватый зеленый оттенок |
| 4) | Контроль Концентрат+ H_2O | 3 часа | (-) | (-) 0,051 | (-) 0,031 | (-) 0,082 | (-) 0,083 | Прозрачный |
| 5) | Опыт-1 Концентрат+ $HCl(1:1)$ разб. | 3 часа | (++) | (+) 0,090 | (-) | 0,090 | След. | Слегка желтоватый |

| | | | | | | | | |
|----|--|---------|--|---------------|---------------|--------------|--------------|--|
| 6) | Опыт-2 Концентрат+ HCl (конц.) | 3 часа | (++) | (+) 0,097 | (-) | 0,097 | След. | Светло-желто- ватый зеленый |
| 7) | Контроль Концентрат+ H ₂ O | 7 суток | (-) | (+) 0,50 | (+) 0,032 | (+) 0,082 | (+) 0,070 | Прозрачный |
| 8) | Опыт-1 Концентрат+ HCl(1:1) разб. | 7 суток | (++) *Чес- ноч. | (+) 58,00 | (+) 14,00 | 72,00 | 08,8 | Светло-желто- ватый грязно зеленый |
| 9) | Опыт-2 Концентрат+ HCl (конц.) | 7 суток | запах (+++) Силь- но *Чес- ноч- ный запах | (+) 209,60 | (+) 425,40 | 635,00 | (+) 18,5 | Светло-корич- невый грязно зеленый |

* – Чесночный запах появляется при повышении t°C фильтрата.

Примечание:

- 1) (+) реакция положительная.
- 2) (-) реакция отрицательная.
- 3) 3) (+) – слабый.
- 4) 4) (++) – средний.
- 5) 5) (+++) – сильный.

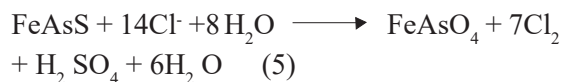
При повторном анализе через 3 часа, отсутствие иона железа (III) и (SO₄⁻²) сульфата свидетельствует, что все окисленные минералы растворились в соляной кислоте и отделены. А присутствие двух Fe (II) в анализе в опытах № 5, 6 свидетельствует что в концентрате присутствует пирротин.

Растворение пирротина в соляной кислоте исследовано Мамырбаевой Г.К. [10]. Установлено, что растворение проходит в двух ступенях в зависимости от концентрации соляной кислоты. Сперва растворение высоко сернистого пирротина сопровождается с образованием элементарной серы, а после этого остается более железистый пирротин. Далее растворение в концентрированной соляной кислоте проходит с образованием пирита. Проведен фазовый анализ до и после выщелачивания концентрата СС-2 ЗИФ Кумтор. Отбирали пробы исходных и твердых фаз из опыта №9 после выщелачивания. Результаты анализа показывают, что содержание пирита составляет 26,9% и 27,6% соответственно. Повышение концентрации пирита после выщелачивания видимо объясняется вышеизложенным растворением пирротина в соляной кислоте.

Последующими исследованиями при длительном выщелачивании в растворе (HCl + H₂O 1:1) и в концентрированной соляной кислоте в опытах №8 и 9 в данных анализах (табл. 1) наблюдается повышение концентрации железа (III). Проявления чесночного запаха при повышении температуры фильтрата жидкой фазы указывает, что в концентрате СС-2 присутствует мышьяк. Цвет раствора становится светло-желтым, с зеленоватым оттенком при разбавленной соляной кислоте, а в концентрированной кислоте становится светло-коричневым с грязно зеленым оттенком.

На основе анализа и увеличения концентрации железа (III) и по изменению цвета раствора можно предположить, что арсенопирит в соляной кислоте окисляется с образованием скордита.

Исходя из проведенных исследований литературных данных и опыта работы можно предполагать, что окисление арсенопирита в соляной кислоте протекает по следующим реакциям:



С образованием скордита, малотоксичного соединения мышьяка. При окислении арсенопирита по реакции (5) и последующему разрушению матрицы арсенопирита, основным фактором оказывающим влияние на эффективность процесса выщелачивания золота из упорных концентратов, являются диффузия

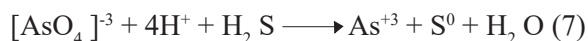
хлора к месту высвобождению из сульфидных минералов золота. Видимо хлор, из уравнения (5) в концентрированной соляной кислоте, находящейся в момент выделения в непосредственном соприкосновении с хлорируемым веществом, становится более активен, чем газообразный вводимый в систему, состоящий из жидкой фазы и упорного сырья.

В результате этого процесса происходит растворение золота, о чем свидетельствуют результаты ICP анализа (см. табл. 2).

Таблица 2.

| № | Вариант опыта | Au мг/л | As мг/л | Fe мг/л |
|---|-----------------------------|---------|---------|---------|
| 1 | Контроль Концентрат СС-2 | 0,0005 | - | 0,84 |
| 2 | Опыт №9 | 0,246 | 12,00 | 680,00 |

При экспериментальных наблюдениях (см. табл. 1.) при повышении температуры в растворе фильтрата (опыты №8 и 9) проявляется чесночный запах. Это видимо связано с появлением в растворе ионов мышьяка при высокой кислотности и температуры [6]. При повышении температуры в реакции с сероводородом происходит частичное восстановление As^{+3} :



Соединение трех валентного мышьяка обладает чесночным запахом.

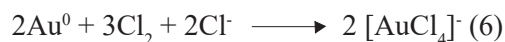
Следует отметить, что в процессе выщелачивания в соляной кислоте при комнатной температуре в флотационных концентратах СС-2 ЗИФ Кумтор осуществляется напрямую вскрытие золотосодержащих сульфидов (а именно арсенопирита и пирротина) и создают условия для частичного освобождения золота. Это позволит повысить извлечение мелкодисперсного золота.

На основании результатов экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1) При комнатной температуре в концентрате СС-2 пирит не растворяется в соляной кислоте, а образование сероводорода связано с результатом механического измельчения с образованием серы и растворением серы в бескислородной среде.

2) В концентрате СС-2 ЗИФ Кумтор с основным минералом пиритом присутствует арсенопирит, пирротин и другие сульфиды. Золото в

Окисление сульфидных минералов сопровождающее вскрытием тонко дисперсного золота и его растворением может протекать предположительно в следующей реакции:



Данные атомно-абсорбционного анализа выщелачивания соляной кислотой концентрата ЗИФ Кумтор (опыт № 9).

концентрате СС-2 также частично приурочена в арсенопирите и пирротине как в пирите.

3) После механического измельчения концентрата СС-2 предварительное кислотное выщелачивание при комнатной температуре позволит повысить вскрытия и извлечение золота.

Литература

1. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. и др. Металлургия благородных металлов. – М: Металлургия, 1987. – 432 с.
2. Гиленбранд В.Ф., Лендель Г.Э. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Госхимиздат, 1967. – 1112 с.
3. Аввакумов Е.Г., Болдырева В.В., Кособудский И.Д. Изв.СоААН СССР. Сер.хим.наук., 1972, вып. 4, № 9. – с. 45.
4. Аввакумов Е.Г. Болдырев В.В. и др. Изв.СоААН СССР. Сер.хим.наук.,1973, вып. 5. № 12, – с. 132.
5. Павелко Г.Ф. Журнал неорганической химии. – 2008. Том 53. № 7. – С. 1061–1067.
6. Файнберг С.Н. Анализ руд цветных металлов. – М., 1963. – 320 с.
7. Бетехтин А.П. Курс минералогии. – М.: Мир, 1985. – 480 с.
8. Коравайко Г.И., Росси Д.Ж., Агашие А. и др. Биотехнология металлов. Практическое руководство. – М. Центра международных проектов ГКНТ, 1989. – 375 с.

9. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия пром. сточ. воды. – «Химия», 1984. – 350 с.
10. *Мамырбаева Г.К.* Гидрометаллургическая переработка окисленных и медных руд. Автореферат. – Казахстан: Алмата, 2012.
11. *Гусев Г.М. Молчанов В.И.* Механические явления при сверхтонком измельчении. сбор. ст. ред. *Кляровский В.М. и Молчанов В.И.* – Новосибирск. СоАНН СССР 1971. – 55 с.
12. *Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В. Кособудский И.Д.* // Изв. СоАНН СССР. Сер. хим. наук., 1972, вып 4, № 9. – с. 46.
13. *Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В. Кособудский И.Д.* // Изв. СоАНН СССР. Сер. хим. наук., 1973, вып 5, № 9. – с. 97.

УДК 546.623÷591.272

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович,
д.х.н, академик НАН КР,
Кочкорова Зарипа Бекмырзаевна,
к.х.н., в.н.с.,
Шаршенбек кызы Айнагуль,
аспирант, м.н.с.,
Калчаева Бурулкан Шаршеналиевна, н.с.,
Маразыкова Бермет Бейшембаевна,
к.т.н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ КАОЛИНОВОЙ ГЛИНЫ ПОСЛЕ ЕЕ СПЕКАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Проведено исследование возможности спекания каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения в присутствии серной кислоты и последующего выщелачивания спекшей массы раствором кислоты. Установлено, что при спекании каолиновой глины в присутствии серной кислоты концентрация кислоты должна быть не меньше 75 %, температура спекания 550°C и время спекания в печи не меньше 90 минут.

Ключевые слова: каолиновая глина, спекание, кислотная и термическая обработка, серная кислота, разложение.

КҮКҮРТ КИСЛОТАСЫ МЕНЕН КҮЙГҮЗҮЛГӨНДӨН КИЙИН КАОЛИН ТОПУРАГЫНЫН АЖЫРООСУН ИЗИЛДӨӨ

Чоко-Булак аймагындагы каолин топурагын күкүрт кислотасы менен күйгүзүп күйгүзүлгөн массаны кислотанын эритмеси менен шакардоону изилдөө жүргүзүлдү. Каолин топурагын күкүрт кислотасы менен күйгүзүүдө кислотанын концентрациясы 75% дан кем эмес экендиги, күйгүзүү температурасы 550°C жана мештеги күйгүзүүнүн убактысы 90 мүнөттөн төмөн болбоосу аныкталды.

Негизги сөздөр: каолин топурагы, күйгүзүү, кислоталык жана термикалык иштетүү, күкүрт кислота, ажыроо.

STUDY OF THE DECOMPOSITION POSSIBILITY OF KAOLIN CLAY AFTER THE SINTERING IN THE PRESENCE OF SULFURIC ACID

A study on the sintering possibility of the Choko-Bulak deposit kaolin clay in the presence of sulfuric acid and subsequent leaching of the sintered mass with an acid solution was done. It was found that in kaolin clay sintering in the presence of sulfuric acid, the acid concentration should be at least 75%, the sintering temperature 550°C and the sintering time in the furnace not lower than 90 minutes.

Key words: kaolin clay, sintering, acidic and thermal treatment, sulfuric acid, decomposition.

Одним из эффективных методов разложения высококремнистых алюмосодержащих пород является способ спекания [1-4], заключающийся во взаимодействии твердого вещества с химическими реагентами при нагрева-

нии и образование химического соединения в твердом состоянии.

В данной работе рассматриваются результаты исследований по спеканию каолиновой глины в присутствии серной кислоты и после-

дующего выщелачивания спекшейся массы раствором серной кислоты.

В качестве объекта исследования выбрана каолиновая глина Чоко-Булакского месторождения, расположенного в Тонском районе, Иссык-Кульской области [5]. Результаты рентгенографического, ИК спектроскопического и химического методов исследований, опубликованных в работе [6] показывают, что исследуемая каолиновая глина в основном состоит из каолинита, содержащего 34,87% Al_2O_3 и 49,63% SiO_2 .

Спекание каолиновой глины с серной кислотой производили в муфельной печи типа СНОЛ 1,6. 2,5.1/11-U2 следующим образом. Взятое количество каолиновой глины смешивали с серной кислотой определенной концентрации в количестве 20% от стехиометрии, необходимого для образования сернокислых солей алюминия и железа, затем полученная смесь подвергалась спеканию при заданной температуре в течение определенного промежутка времени в муфельной печи, после чего

спекшаяся масса выщелачивалась раствором серной кислоты по методике ранее опубликованной в работе [7]. В растворе, полученном после выщелачивания спекшейся каолиновой глины, определяли содержание оксида алюминия и железа методом комплексонометрии [8].

Известно [9, 10], что эффективность технологических процессов таких, как разложение, растворение, спекание и др. во многом обуславливается температурой, продолжительностью процесса, концентрацией и дозировкой используемых химических реактивов. Поэтому нами изучено влияние следующих факторов: температуры спекания (от 450 до 650°C), концентрации кислоты (от 40 до 85 %) используемой при спекании, продолжительности процесса спекания каолиновой глины с кислотой в печи (от 30 до 120 мин) на процесс спекания каолиновой глины с кислотой.

Результаты исследований влияния температуры спекания на процесс разложения каолиновой глины серной кислотой приведены на рис.1

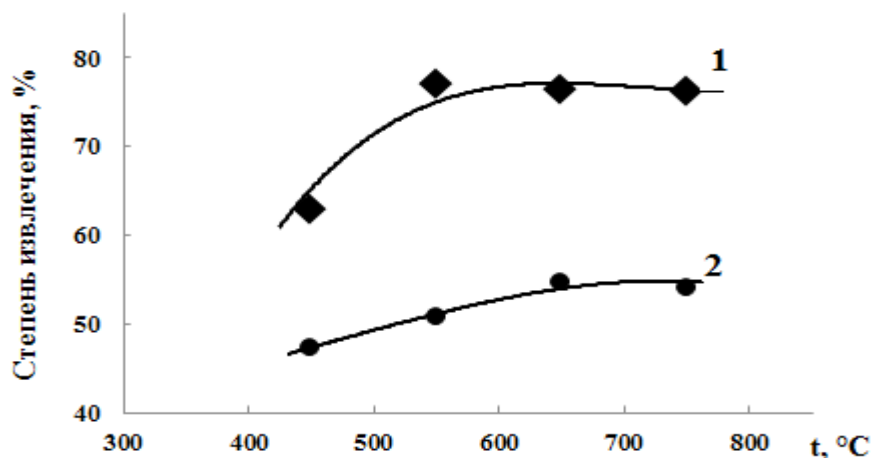


Рис. 1. Влияние температуры спекания каолиновой глины с серной кислотой на степень извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2).

Как видно из рисунка 1 температура спекания в основном влияет на извлечение Al_2O_3 из каолиновой глины. При температуре спекания 450°C степень извлечения Al_2O_3 составляет всего 62,9 %. Повышение температуры спекания до 550°C и выше приводит к заметному извлечению оксида алюминия в раствор, где степень извлечения достигает 77,4 %. Это, по-видимому, связано с тем, что с удалением структурных гидроксильных групп каолинита при температуре выше 550°C [11, 12] активизируется процесс взаимодействия составляющих

компонентов каолиновой глины с кислотой. Температура спекания не оказывает особого влияния на извлечение Fe_2O_3 в раствор. В изученном интервале температур (от 450 до 750°C) спекания степень извлечения Fe_2O_3 составляет от 47,3 до 54,7 %.

В научной литературе по вопросу концентрации серной кислоты, применяемый в процессе спекания, имеются разные точки зрения. Одни авторы [13] считают, что концентрация кислоты при спекании играет мало важную роль, а другие предлагают использовать кисло-

ту высокой концентрации [10]. В связи с этим нами проведены опыты по спеканию обожжен-

ной каолиновой глины с серной кислотой с различной концентрации, результаты исследования приведены на рис.2.

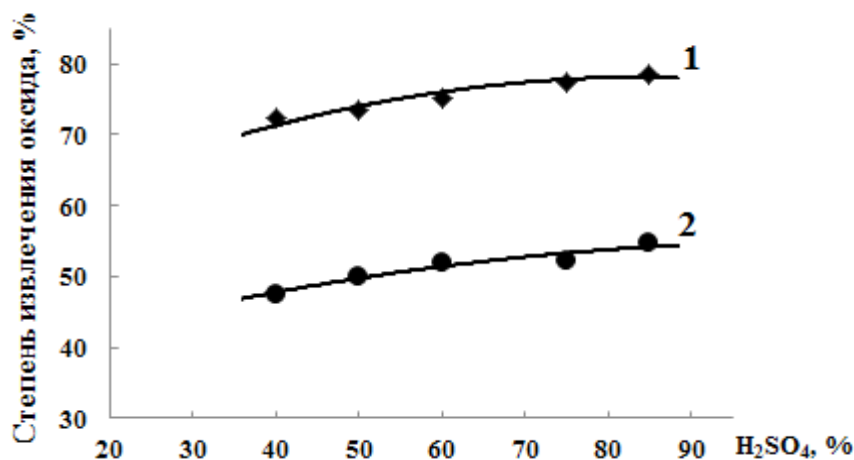


Рис.2. Влияние концентрации кислоты, используемой при спекании каолиновой глины, на степень извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2).

Как видно из данных рисунка 2 повышение концентрации кислоты в спекаемой массе приводит к постепенному увеличению содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3 в растворе и при концентрации от 75 до 85% происходит наибольшее извлечение

Al_2O_3 и Fe_2O_3 , где степень извлечения достигает до 78,5% и 54,7 %, соответственно.

На рис.3 приведена зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (1') от продолжительности спекания каолиновой глины с кислотой в муфельной печи.

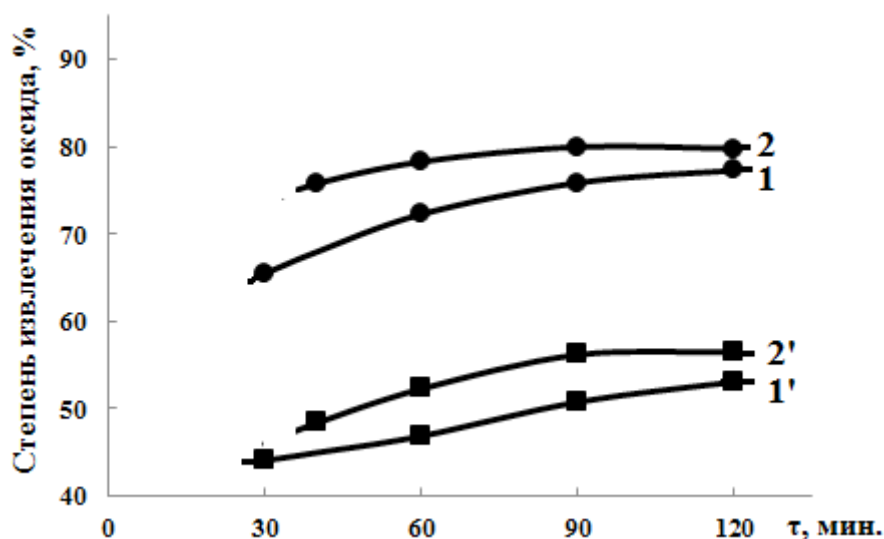


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (1') от времени спекания каолиновой глины с серной кислотой в печи и степени извлечения Al_2O_3 (2) и Fe_2O_3 (2') от продолжительности процесса кислотной обработки.

Из рисунка 3 следует, что время спекания смеси каолиновой глины с кислотой в печи в какой-то степени оказывает влияние на извлечение Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (1') из каолиновой глины. Если при спекании реакционной смеси в течение 30 мин. степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 65,0 и 44,1 %, соответственно, то после 90 минутного спекания смеси в печи степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 возрастает до 75,9 и 50,8 %, соответственно. Дальнейшее увеличение времени спекания практически не влияет на извлечение оксидов алюминия и железа в раствор.

Учитывая, что выщелачивание спекшейся массы с растворителем производится в определенных условиях, нами проведены экспериментальные работы по обработке спекшейся массы каолиновой глины при различном времени кислотной обработки, при разном весовом соотношении жидкой и твердой фазы

(Ж:Т) и при различной концентрации серной кислоты.

Результаты исследования по разложению спекшей каолиновой глины 60% - ной серной кислотой при различном времени обработки кислотой (от 30 до 120 минут) и при разных весовых соотношениях Ж:Т (от 1,9:1 до 2,6:1) приведены на рис.3 (2 и 2') и 4, соответственно. Соотношение жидкой фазы к твердой при обработке спекшей каолиновой глины в различных временах обработки составляло 2,4:1. Время обработки спекшей каолиновой глины кислотой при разных соотношениях Ж:Т была 60 минут. Как следует из рисунка 3 максимальное извлечение Al_2O_3 (2) и Fe_2O_3 (2') в растворе при обработке спекшей массы каолиновой глины при различном времени обработки происходит после 90 минутной обработки, где степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 80,0 и 56,2 %, соответственно.

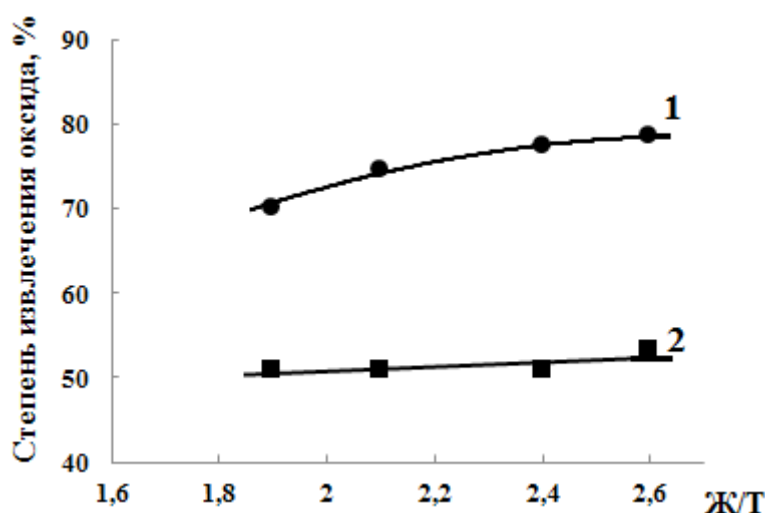


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 (1) и Fe_2O_3 (2) от весового соотношения Ж:Т при сернокислотном разложении спекшей каолиновой глины.

Весовое соотношение Ж:Т (рис.4) оказывает некоторое влияние на извлечения Al_2O_3 из спекшей массы каолиновой глины. Так, если при Ж:Т равном 1,9:1 степень извлечения Al_2O_3 составляет 72,4 %, то при Ж:Т=2,6:1 степень извлечения достигается 77,4 %. Соотношение Ж:Т практически не влияет на извлечение Fe_2O_3 в раствор.

На рис.5 представлена зависимость степени извлечения Al_2O_3 от концентрации кислоты, используемой при выщелачивании спекшей массы глины. При выщелачивании спекшейся массы каолиновой глины кислотой весовое соотношение Ж:Т в реакционной смеси составляло 2,4:1, время обработки было 60 минут.

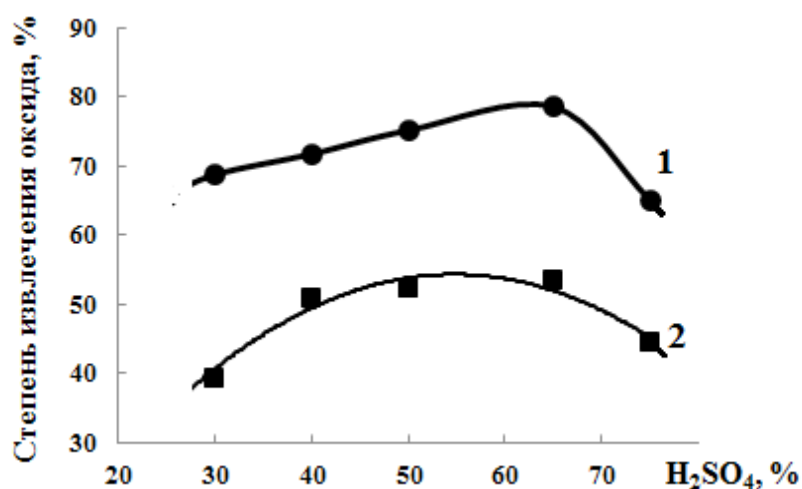


Рис.5. Зависимость степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 от концентрации серной кислоты, используемой при разложении спекшей массы каолиновой глины.

Как следует из рисунка 5 концентрация кислоты играет не мало важную роль при выщелачивании спекшей массы. Начиная с 30%-ной концентрации серной кислоты, происходит достаточное извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 в раствор, где степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 составляет 68,7 и 39,1 %, соответственно. С повышением концентрации кислоты наблюдается постепенное увеличение степени извлечения полуторных оксидов и при 60-65%-ной концентрации кислоты достигается максимальное извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 , где степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигает 78,5 и 54,5 %, соответственно. Дальнейшее повышение концентрации кислоты более 65 % приводит к резкому снижению степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 из спекшей массы, об этом свидетельствует образование труднорастворимых соединений алюминия и железа в реакционной смеси [10]. Следует отметить, что при разложении спекшейся массы каолиновой глины раствором серной кислоты степень извлечения Al_2O_3 ниже на 11,9 %, по сравнению со степенью извлечения из обожженной каолиновой глины [7]. Это указывает на то, что в процессе спекания каолиновой глины кислотой образуется более труднорастворимое соединение алюминия. Обращает на себя внимание тот факт, что процесс спекания каолиновой глины кислотой обуславливает понижение температуры обезвоживания каолиновой глины на $100^{\circ}C$ и улучшение технологического процесса фильтрации при разделении раствора от нерастворенного твердого остатка. Кроме того, в про-

цессе разложения спекшей массы кислотой не наблюдается образование затвердевшей массы, как случилось при обработке обожженной каолиновой глины.

Таким образом, на основе вышеизложенного можно заключить, что при спекании каолиновой глины в присутствии серной кислоты концентрация кислоты должна быть 75%, температура спекания $550^{\circ}C$ и продолжительность процесса не меньше 90 минут. При выщелачивании спекшейся массы каолиновой глины максимальное извлечение Al_2O_3 и Fe_2O_3 происходит при концентрации кислоты 60-65 %, при этом весовое соотношение Ж:Т и время кислотной обработки не меньше 2,4:1 и 90 минут, соответственно.

Литература

1. Мазель В.А. Производство глинозема. М.: Metallurgizdat. 1955. – 430с.
2. Комплексное использование низкокачественных бокситов / Деревянкин В.А., Кузнецов С.И. и др. М.: Metallургия. 1972. – 239с.
3. Троицкий И.А., Железнов В.А. Metallургия алюминия. 1977. – 392с
4. Абрамов В.Я., Николаев И.В., Стельмакова Г.Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. – М.: Metallургия. 1985. – 288 с.
5. Сивак А.С. Справочник. Отчет тематической партии по глинам за 1944 г. Фрунзе. 1946.

6. Шаршенбек к. А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М. . Исследование возможности получения глинозема из природной каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения // Изв.Вузов Кыргызстана. 2017. №7. – С.74-77.
7. Мурзубраимов Б.М., Кочкорова З.Б., Шаршенбек к. А., Калчаева Б.Ш. Кислотное разложение термически обработанной каолиновой глины Чоко-Булакского месторождения // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2017. №7. – С.137-139.
8. Сочеванова М.М. Ускоренный анализ горных пород с применением комплексонометрии. – М.: Наука, 1969. – 160с.
9. Производство глинозема / Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. -М.: Металлургия, 1978. – 344
10. Шварцман Б.Х. Кислотные методы переработки глиносодержащего сырья. – М.: 1964. – 82с.
11. Грим Р.Е. Минералогия глин. – М.: ИЛ, 1959. – 4 52 с.
12. Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г., Шурыгина Е.А. Рентгенограммы термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. – М.: АН СССР, 1952. – 186 с.
13. Строков Ф.Н. Кислотные методы получения глинозема //Труды ВАМИ. 1945. №28.

УДК 553.492.4

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович, академик НАН Кыргызской Республики,
Балбаев Муса Кубатович, д.х.н., профессор.
Жаснакунов Жанарбек Кубанычбекович, к.х.н., доцент КГУ им И. Арабаева
Бекболот кызы Бактыгуль, научный сотрудник
Турдубай кызы Айнур, научный сотрудник

АЗОТНОКИСЛОТНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САНДЫК

Методом химического анализа и с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICP – AES OPIMA 5300DV и масс-спектрометра EI ELAN DVR определены содержания глинозема 16,78-18,63%, кремнезема 53-57% и других компонентов в нефелин-сиенитовых рудах месторождение Сандык. Эти руды отнесены к рудам среднего качества пригодных для их комплексной переработки по производству глинозема и смешанных удобрений, редких металлов, цемента, керамических изделий и строительных материалов.

Показано, что при азотнокислотным разложением руд максимальному степени извлечению глинозема в раствор отвечает: концентрация азотной кислоты – 30-40%, соотношение Т:Ж=1:10, продолжительность времени – 30 мин, температура ~100–105°C. При соблюдении указанных условий с использованием азотной кислоты можно перевести в раствор 55–60% Al_2O_3 и 94–97% Fe_2O_3 .

САНДЫК НЕФЕЛИН СИЕНИТТЕРИН АЗОТ КИСЛОТАСЫ МЕНЕН АЖЫРАТУУ МАСЕЛЕСИНЕ КАРАТА

Сандык кендүү аймагындагы нефелин-сиенит рудаларында 16,78-18,63% -глиозём, 53-57% - кремнезем жана башка минералдар химиялык анализ жана ICP – AES OPIMA 5300DV атомдук-эмиссиондук спектрометрикалык, EI ELAN DVR масс-спектрометрикалык методдорунун жардамы менен орто сапаттагы рудаларга кирери аныкталган. Бул рудалардан глинозёмду, аралашма жер семирткичтерин, сейрек элементтерди, цементти, керамикалык буюмдарды жана глинозёмду алуу үчүн комплекстик иштетүүгө жарай тургандыгы белгиленген. Рудаларды азот кислотасы менен ажыратканда глинозёмдун эритмеге максималдуу өтүү даражасына азот кислотасынын концентрациясы - 30-40%, Т:Ж=1:10 катышы, убакытысы – 30 мин, температура ~ 100–105°C жооп берет. Бул шарттарды сактоо менен 55–60% Al_2O_3 и 94–97% Fe_2O_3 эритмеге өткөрүүгө болот.

THE QUESTION ON NITROGEN ACID DECOMPOSITION OF “SANDYK” NEPHELINE SYENITES

The contents of alumina (16.78-18.63%), silica (53-57%) and others in the nepheline-syenite ores of the Sandyk deposit were identified by the method of chemical analysis and atomic-emission spectrometer ICP – AES OPIMA 5300DV and mass-spectrometer EI ELAN DVR. The nepheline-syenite is classified as medium grade ore suitable for complex processing for the production of alumina and mixed fertilizers, rare metals, cement, ceramic products and construction materials.

With nitric acid decomposition of the ore, the maximum degree of extraction of alumina in the solution is obtained at following conditions: 30-40% of nitric acid concentration, Solid: Liquid ratio of 1: 10, duration of 30 minutes and temperature of 100-105 °C. By keeping these conditions using nitric acid it is possible to convert 55-60% Al_2O_3 and 94-97% Fe_2O_3 into a solution.

Общая характеристика. В настоящее время наша республика не имеет собственного производства глинозема – основного сырья для получения алюминия. Отсутствие собственной базы производства глинозема и рыночных условий, в которых находится страна, требует выработки инно-

важностного подхода к глубокому исследованию и выявлению промышленному освоению местных нефелин-сиенитовых руд.

По геологоразведочным данным [1-4], наша Республика располагает огромными ресурсами нефелин-сиенитовых месторождений, в Южном - Зардалек и Северном - Сандык регионах. И, эти руды оказались бедными по содержанию глинозема - 16-24%.

Однако они являются пригодными для комплексной переработки по производству глинозема и других товарных продуктов, таких как смешанные удобрения, редкие металлы, цемент, керамики и требуют дальнейших научных исследований, способствующих созданию предприятия.

Характерной особенностью нефелиновых пород месторождения Сандык является высокое содержание калиевой щелочи по сравнению с натриевой. В отличие от нефелиновых месторождений расположенных на территории СНГ, Сандыкское месторождение относится к высококремнистому сырью (54-58%) нефелин-сиенитовых пород [5,6]. Так как используемый в настоящее время способ разложения высококремнистого материала – спекание, необходимо заменить этот неэффективный и громоздкий способ на экологичный и рентабельный методом. Таким методом может служить гидрохимический способ.

В гидрохимическом способе пирометаллургическая операция одна – кальцинация гидроксида алюминия для получения безводного глинозема. Все остальные операции проводятся в водной среде [7-8].

Целью настоящего исследования является изучение возможности комплексной переработки нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения азотнокислотным способом.

Судя по совокупности материалов, характерными элементами-примесями в нефелинах Сандык можно считать рубидий, цезий и РЗМ (редкоземельные металлы), и Зардалек – рубидий. Для калиевой субформации нефелин-сиенитовой формации в нефелине Сандык установлено высокое содержание рубидия - 430 г/т и цезия - 48 г/т [5].

Таким образом, большие размеры этих массивов, значительные запасы нефелин-сиенитовых руд, повышенные концентрации в них редких металлов позволяют считать их весьма перспективными объектами, а выбранную тему актуальной.

Все это указывает на возможность попутного извлечения минералов рубидия и цезия, что, в свою очередь, улучшает экономическую характеристику нефелинового сырья.

В связи с этим, проводимые научные исследования должны быть нацелены на изучение физико-химических свойств нефелиновых сиенитов и в разработке усовершенствованных способов комплексной технологии переработки на их основе, обеспечивающих максимальное извлечение глинозема, редких металлов и получение ценных товарных продуктов.

Указывается [5] что, рудными минералами нефелиновых пород указанного месторождения являются нефелин, калиевый полевой шпат, кварц, биотит, плагиоклаз и роговая обманка, где содержание составляет 8-10, 25-30, 5-10, - 15-20 и 5% соответственно.

Институтом металлургии им. А. А. Байкова (Россия) совместно с Институтом химии (Узбекистан), ранее были изучены способы азотнокислотной переработки Ангренских каолиновых глин [5]. Конечными продуктами рекомендованной схемы являются глинозем, аммиачная селитра и кремнеземистый остаток (сиштоф), последний, может быть использован при производстве различных строительных материалов.

Методика анализа глинозема и железа. Исходным материалом служила измельченная руда пропущенная через сито, 200 меш с отверстиями с размером 0,074 мм. Полученная руда обжигается при 500-550°C в течении 1 ч и разлагается с помощью азотной кислоты.

При азотнокислотном разложении получается загрязненный соединениями железа, раствор соответствующей алюминиевой соли: $Al(NO_3)_3$, $Al(OH)(NO_3)_2$, $Al(OH)_2NO_3$. Кремнезем породы остается в осадке и отделяется от раствора фильтрацией

Для разложения пробы берется навеска в количестве - 10 г, добавляется 20 мл дистиллированной воды и 7,7 мл 39,69%-ной азотной кислоты равным 6,3 г HNO_3 в расчете на 100%-ную HNO_3 . Для перевода глинозема, железа и других компонентов в раствор, полученную смесь подвергают кипячению при температуре 100-110°C в течение 3 ч при постоянном перемешивании. После охлаждения смеси, отделяют жидкую фазу от твердой фазы фильтрованием и переводят в мерную колбу 250 мл.

Для анализа отбирают 5 мл аликвоту фильтрата, добавляют 50-60 мл воды и титруют 1 н раствором Na_2CO_3 в присутствии индикатора «конго красный». Эквивалентная точка определяется переходом сине-фиолетового цвета в красный цвет. По количеству израсходованного на титрование 1 н раствора Na_2CO_3 определяется непрореагировавшее количество азотной кислоты.

К оставшемуся фильтрату постепенно добавляют 1 н Na_2CO_3 и доводят pH до 8-8,5, нагревают и оставляют на ночь. При этом алюминий, железо, титан и другие выпадают совместно в осадок с образованием гидроксидов. Выпадение осадка бурого цвета указывает на присутствие Fe^{2+} и Fe^{3+} . В случае их отсутствия выпадает объемистый, аморфный, белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают, высушивают и прокаливают при 900-950°C до постоянного веса и взвешивают в виде Al_2O_3 .

Фильтрат, представленный в виде нитратов калия и натрия, отделяют от рубидия, цезия и щелочноземельных металлов, выпаривают досуха, взвешивают и анализируют на содержащее компоненты и направляют к использованию их в качестве удобрения. Рубидий и цезий отделяют от щелочных, щелочноземельных металлов и определяют автономно.

Отделение гидроксидов алюминия и железа. Для очистки алюминиевых солей от соединений железа предложено много методов. Укажем, прежде всего, на метод, основанный на различной растворимости некоторых алюминиевых и соответствующих железных соединений, позволяющий выделить алюминиевые соли в осадок, оставив соединения железа в растворенном виде.

Для этого высушенную твердую фазу, содержащую гидроксиды, вместе с фильтровальной бумагой переводят в 250 мл коническую колбу, обрабатывают 100 мл 0,4 н раствором NaOH , размалывают до кашеобразного состояния стеклянной палочкой. К нему добавляют 100 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и выдерживают в течение 1ч. Полученную массу отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и переводят в мерную колбу 250 мл. Содержание алюминия определяют в фильтрате, а железа в твердой массе. При этом фильтрат будет иметь сильнощелочную среду равным 12 pH. При такой среде происходит образование алюмината натрия по реакции:



К фильтрату содержащему, алюминат натрия приливают 3-3,5 мл концентрированный HNO_3 до pH=6 – 6,5. При этом алюминат натрия переходит в нитраты: $\text{NaAlO}_2 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

К полученному фильтрату с pH=6 – 6,5 добавляют 1 н Na_2CO_3 и доводят pH=8 – 8,5, нагревают при 65-70°C и оставляют на ночь. При этом выпадает аморфный, белый осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Выпавший осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отфильтровывают, промывают, высушивают при 100-110°C, прокаливают при 900-950°C до постоянного веса и взвешивают в виде Al_2O_3 . Твердую массу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прокаливают автономно при 900-950°C до постоянного веса и взвешивают в виде Fe_2O_3 .

Образующаяся, после азотнокислого разложения нефелиновых руд твердая фаза, представляет собой смесь калиево-натриевого полевого шпата, которая может служить сырьем для производства керамических изделий.

3. Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

В работе были изучены химические составы нефелин-сиенитовых руд Сандык. Для проведения анализов и экспериментальных исследований была использована технологическая проба – ТП-3 обогащенная магнитной сепарацией нефелин-сиенитовых руд.

Результаты анализов образцов были получены на атомно-эмиссионном спектрометре ICP – AES OPTIMA 5300DV и масс-спектрометре EI ELAN DRC после сплавления с боратом лития.

Химический состав технологической пробы (ТП-3) руды представлен в табл. 1 (масс. %): * Al_2O_3 - 16,78; * Fe_2O_3 - 2,92; ** SiO_2 - 52,91; CaO - 1,73; K_2O - 13,02; Na_2O - 2,77; TiO_2 - 0,522; MnO - 0,059; MgO - 0,70; Rb_2O - 0,072; Cs_2O - 0,002; PЗМ - 0,0263.

Сравнительная оценка вышеуказанных данных с литературой [7] указывает сопоставимость их по содержанию компонентов в руде (масс. %): Al_2O_3 - 18,63%; Fe_2O_3 - 1,25; SiO_2 - 52,91; FeO - 2,16; CaO - 2,90; K_2O - 15,0; Na_2O - 4,1; TiO_2 - 0,56; MnO - 0,07; MgO - 0,97; ППП – 1,33.

Таблица 1. Результаты анализов образцов на атомно-эмиссионном спектрометре ICP-AES OPTIMA 5300DV и масс-спектрометре EI ELAN DRC после сплавления с боратом лития нефелин сиенитовых руд Сандык. ТП-3(масс.%).

| Образцы | Al ₂ O ₃ | * | Fe ₃ O ₄ | CaO | K ₂ O/ Na ₂ O | TiO ₂ | MnO | MgO | Rb ₂ O/ Cs ₂ O | * |
|---------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|-------------------------------------|------------------|-------|------|---|--------|
| Исходная руда | 16,78 | 52,91 | 2,92 | 1,73 | 13,02/2,77 | 0,522 | 0,059 | 0,70 | 0,072/ 0,000005 | 0,0263 |

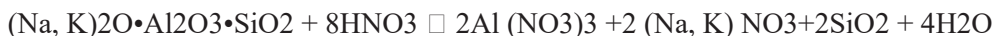
* Взята из данного химического анализа ГАГМР при Правительстве КР

** РЗМ – редкоземельные металлы.

Следует подчеркнуть, что качество нефелиновых руд и возможности их переработки, как правило, определяется содержанием кремнезёма SiO₂, глинозёма Al₂O₃ и щелочей K₂O и Na₂O. Молекулярные отношения основных компонентов обуславливают силикатный (SiO₂/Al₂O₃) и щелочной (Na₂O+K₂O)/Al₂O₃ модули. Указанные факторы являются определяющими при выборе технологической схемы переработки нефелиновой породы.

Следовательно, по содержанию глинозема (16,78%) и значению силикатного и щелочного модулей 3,15 и 0,93 нефелиновых сиенитов месторождения Сандык можно отнести к рудам среднего качества пригодных к комплексной переработке.

Процесс азотнокислотной переработки нефелиновых руд основан на следующей реакции:



Опыты показали, что щелочи извлекаются на 91-95%, количество железа, переходящего в раствор, колеблется от 17,6 до 37% (в пересчете на Fe₂O₃) и увеличивается с повышением температуры процесса. Тогда как кислотность пульпы на степени извлечения глинозема и щелочей изменение кислотности сказывается более значительно (табл. 2, рис. 1). Так, если степень извлечение щелочей в 10%-ном растворе азотной кислоты составляет 68,20%, то в 40%-ном она достигает 78,6%.

Таблица 2. Результаты анализа азотнокислотного разложения нефелинового сиенита при различной концентрации кислоты (масс.%).

| №/№ | Концентрация HNO ₃ | Извлечение | | | Нерастворимый остаток |
|-----|-------------------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | Кремнегель | KNO ₃ + NaNO ₃ | Al ₂ O ₃ | |
| 1 | 10 | 24,2 | 68,2 | 30,18 | 68,2 |
| 2 | 20 | 24,1 | 72,5 | 58,20 | 56,8 |
| 3 | 40 | 14,0 | 78,6 | 66,30 | 64,5 |
| 4 | 50 | - | 80,6 | 68,5 | - |

Такое свойство азотной кислоты более резко выражено для глинозёма. Иначе, при повышении концентрации азотной кислоты от 10 до 40% наблюдается резкий рост степени извлечения глинозёма от 30,18 до 66,30% и увеличивается более чем в 2 раза и рост составляет 36,12% (табл. 2, рис. 1).

В виду невысокой вскрываемости высушенных пород при 100-110⁰С, была сделана попытка разрушить первоначальные структуры минералов входящих в состав нефелиновых сиенитов путем предварительного обжига при 500-550⁰С. Опыты показали, что, действительно, разложение обожжённого при 500-550⁰С руда легко вступает в реакцию с азотной кислотой и приводит к повышению степени разложения нефелиновых сиенитов.

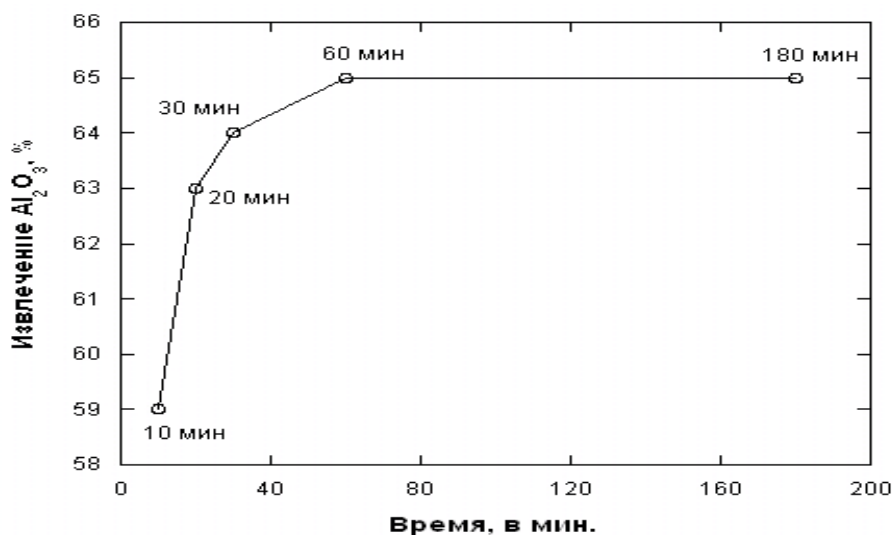


Рис.1. Кривая зависимости азотнокислотного разложения нефелинового сиенита от концентрации кислоты

Такое повышение, по-видимому, объясняется дегидратацией сопровождающейся перекристаллизацией кристаллической решётки нефелин-сиенитовых минералов, что, в свою очередь, приводит к образованию рыхлых, легкорастворимых форм, и далее увеличению степени разложения указанных минералов.

Поскольку нефелиновые сиениты помимо глинозема содержат в своем составе калиевую и натриевую щелочи, побочными продуктами, получаемыми при азотнокислотной обработке породы, могут быть натриевая и калиевая селитры, представляющие собой смешанные азотные удобрения.

В работе были изучены следующие основные технологические факторы, как концентрация выщелачивающего реагента, соотношение твердой и жидкой фазы (Т : Ж), продолжительность времени разложения влияющих на степени извлечение полезных компонентов (табл.2-4 рис.1-3).

В работе были изучены такие основные факторы, влияющие на степень извлечения полезных компонентов при выщелачивании, как влияние концентрации кислоты (табл.2, рис. 1), продолжительность времени (табл.3, рис.2), влияние количества кислоты от стехиометрии или соотношении Т:Ж (табл.4, рис.3) на связывание глинозема и щелочей в соответствующие нитраты. Разложение нефелиновых руд проводилось при 100⁰С.

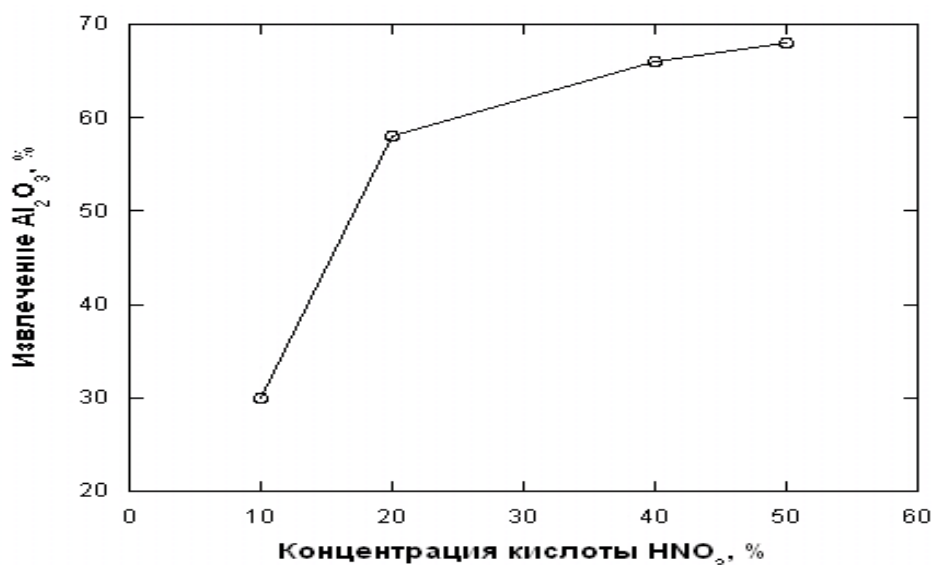


Рис. 2. Кривая зависимости азотнокислотного разложения нефелинового сиенита от продолжительности времени

Следует отметить, что разложение нефелиновых руд 40%-ным раствором азотной кислоты при температуре 100⁰С не обеспечивает полноту извлечения глинозема в раствор. Так, разложение руд при 100⁰С в течение двух часов в раствор переходит лишь 64,950% оксид алюминия. Тогда как повышение температуры до 140⁰С значительно повышает степень извлечения глинозема ещё на 10%. Следовательно, повышение температуры выше 100⁰С, всё же положительно влияет на повышение выхода компонентов.

Таблица 3. Результаты анализа азотнокислотного разложения нефелинового сиенита при различной продолжительности времени (ТП-3, С_{HNO3} =10%; навеска-525г) (масс.%).

| №/№ | Время, в мин | Извлечение | | | Нерастворимый остаток |
|-----|--------------|------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | Кремнегель | KNO ₃ +NaNO ₃ | Al ₂ O ₃ | |
| 1 | 10 | 22,05 | 59,9 | 58,9 | 72,2 |
| 2 | 20 | 19,1 | 68,2 | 62,5 | 68,4 |
| 3 | 30 | 22,6 | 72,4 | 64,4 | 56,9 |
| 4 | 60 | 22,8 | 75,9 | 65,05 | 75,9 |
| 5 | 180 | 35,6 | 76,1 | 64,95 | 73,2 |

Результаты азотнокислотного разложения нефелинового сиенита при различных соотношениях Т:Ж и С_{HNO3} = 61,69%; время - 10 мин; навеска-1,08 наблюдается также некоторый рост степени извлечения глинозема. Так, степень извлечения глинозема при Т:Ж= 1:1, 1:10 и 1:20 составляет 60,2; 66,3 и 67,8 соответственно.

Примечателен тот характерный факт, что, при соблюдении вышеуказанных условий происходит почти полное растворение оксида железа и степень извлечения достигает 95-97%.

Таблица 4. Результаты анализа азотнокислотного разложения нефелинового сиенита при различных соотношениях Т:Ж. (ТП-3, $C_{HNO_3} = 61,69\%$; время - 10 мин; навеска-1,08) (масс.%).

| №/№ | Т:Ж, | Извлечение | | | Нерастворимый остаток, |
|-----|------|------------|------------------|-----------|------------------------|
| | | Кремнегель | $KNO_3 + NaNO_3$ | Al_2O_3 | |
| 1. | 1:1 | 13,14 | 65,6 | 60,2 | 69,6 |
| 2. | 1:5 | 13,45 | 67,8 | 64,2 | 71,3 |
| 3. | 1:10 | 13,96 | 72,4 | 66,3 | 39,3 |
| 4. | 1:15 | 12,96 | 78,2 | 67,2 | 40,1 |
| 5. | 1:20 | 17,20 | 84,2 | 67,8 | 29,8 |

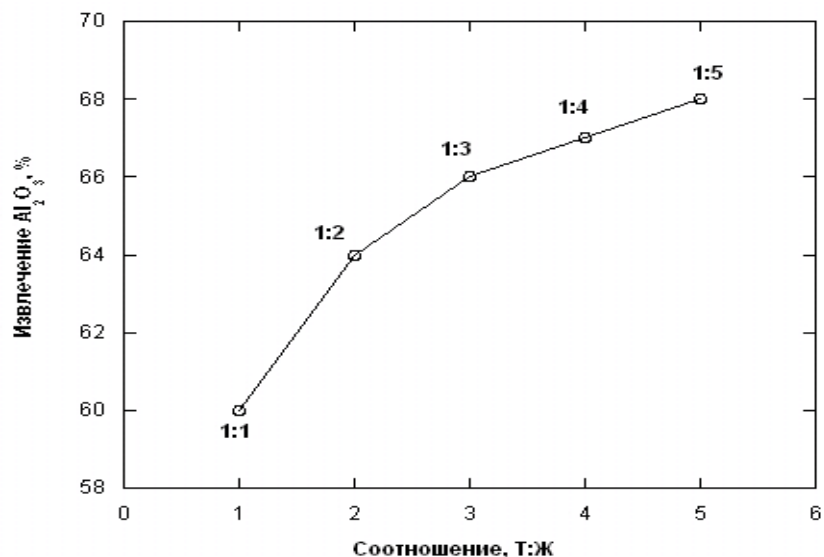


Рис. 3. Кривая зависимость азотнокислотного разложения нефелинового сиенита при различных весовых соотношениях Т:Ж.

Из оставшихся в растворе оксидов щелочей разделяют натрий и калий в виде их нитратов, а рубидий, цезий и РЗМ автономно по соответствующей технологии (см. схему).

Подытоживая полученные экспериментальные данные можно сделать следующие основные выводы:

1. Методом химического анализа и с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ICP – AES OPIMA 5300DV и масс-спектрометра EI ELAN DVR определены содержания глинозема 16,78-18,63%, кремнезема 53-57% и других компонентов в нефелин-сиенитовых рудах месторождения Сандык. По содержанию глинозема и значению силикатного и щелочного модулей 3,15 и 0,93 их можно отнести к рудам среднего качества пригодных для комплексной переработки по производству глинозема и смешанных удобрений, редких металлов, цемента, керамических изделий и строительных материалов.

2. На основе данных химического анализа технологических проб рекомендованы более приемлемые методы весового и объемного количественного анализов для определения глинозема и железа в рудах.

3. Изучена зависимость разложения нефелиновых сиенитов месторождения Сандык азотной кислотой. Показано, что нефелиновая порода обожженная при 500°C трудно вскрывается при азотно-кислотной обработке и максимальное извлечение глинозема составляет 60 - 70%.

4. Перспективной схемой переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык азотно-кислотным способом может быть схема, включающая процесс предварительного химического обогащения породы. В этом случае помимо смешанных азотных удобрений и шиштоф побочными химическими продуктами будут метасиликаты натрия, кальция и др.

5. Показано, что при азотнокислотном разложении обогащенных нефелиновых сиенитов наибольшей степени извлечения глинозема в раствор отвечают следующие режимы: концентрация азотной кислоты – 30-40%, соотношение Т:Ж=1:10, продолжительность времени – 30 мин, температура 100-105°C. При соблюдении указанных условий с использованием азотной кислоты можно перевести в раствор 60 – 67% Al_2O_3 и 94–97% Fe_2O_3 .

Литература

1. Щелочные породы Киргизии и Казахстана. //Сб. АН Кирг. ССР. /Под ред. Ф. Т. Каширина. – Фрунзе. Илим. - 1968. – С. 159.
2. О комплексном использовании нефелиновых пород Киргизии. //Сб. научн. труд. ИНФХ АН Кирг. ССР. /Отв. ред. Шестаков В. А. - Фрунзе: АН Кирг. ССР, - 118 С.
3. Балбаев М. К., Мурзубраимов Б, М. К вопросу геохимического, минералогического и химико-технологического обоснования возможности комплексной переработки нефелиновых сиенитов месторождений Сандык и Зардали. //Журн. Докл. НАН КР.-Бишкек: Илим. – 2015.- №2 - С.41-51.
4. Коннов Л. П. Нефелиновое сырье Средней Азии. //В кн.: Нефелиновое сырье. – М.: Наука, – 1977. – С. 110-115.
5. Бородин Л. С, Осокин Е. Д, Ганзеев А. А, Челищев Н. Ф. Формационная типизация и вопросы комплексного изучения месторождений высококальциевых-высокоглиноземистых пород. //В кн.: Нефелиновое сырье. – М.: Наука, – 1977. – С.15-20.
6. Манвелян М. Г, Саядян А. Г, Абрамян А.А, и др. /Способ разложения щелочно-кальциевого осадка, получаемого в процессе переработки нефелиновых пород гидрохимическим способом. - Цветные металлы, - 1962, - №2.
7. Пономарев В. Д, Сажин В. С, Ни Л. П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. - М.: Металлургия. – 1964. - 105 С.
8. Смирнов М. И, Сизяков В. М. Комплексная переработка нефелиновых руд с получением глинозема, соды, поташа и цемента. //Нефелиновое сырье. – М.: Наука, – 1977. – С. 163-167.

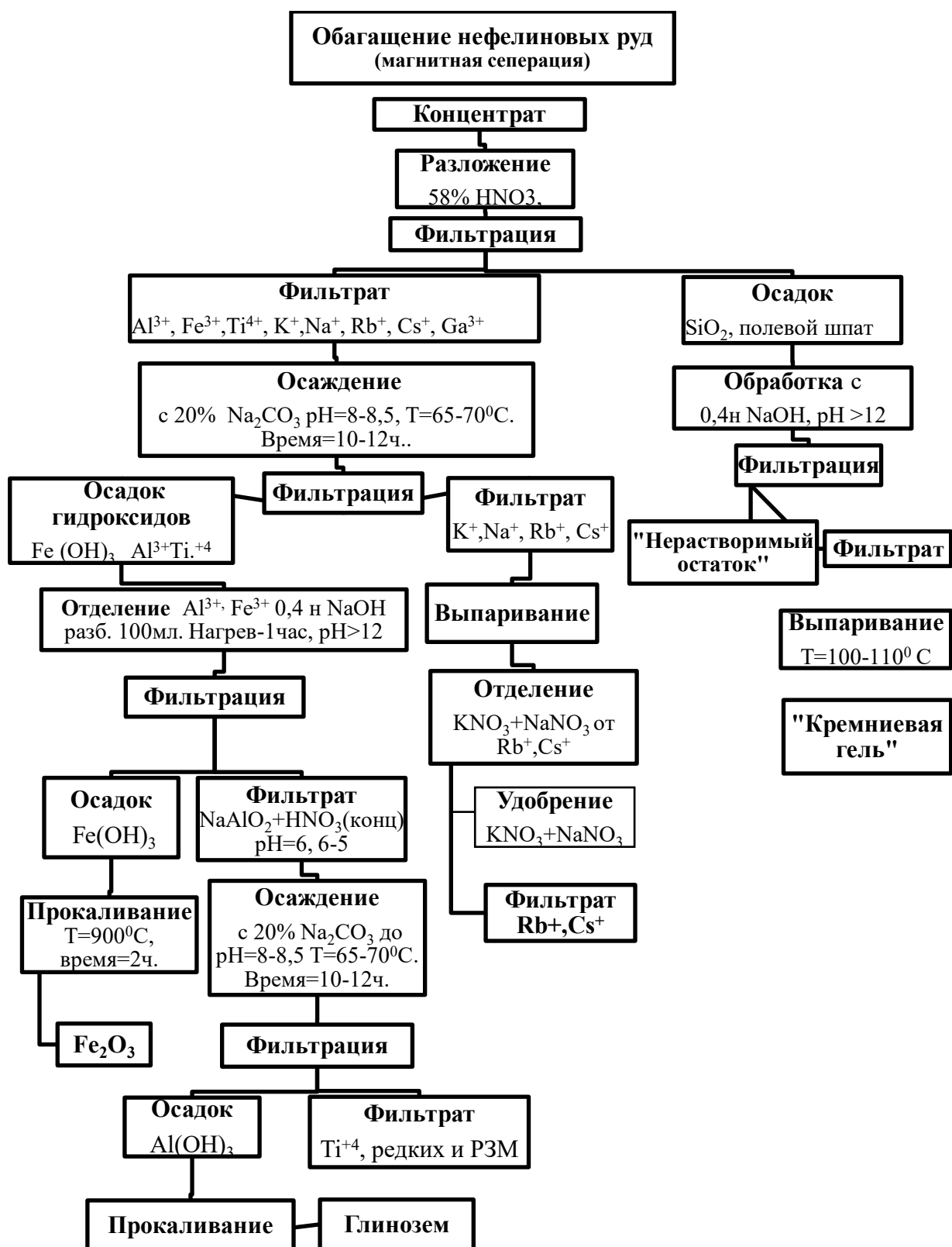


Схема 1. Принципиальная технологическая схема азотнокислотной переработки нефелин-сиенитовых концентратов месторождения Сандык.

УДК 546.86(575.2)(04)

Маймеков Зарлык Капарович, академик ИА КР, д.т.н., профессор
Самбаева Дамира Асанакуновна, член-корр. ИА КР, д.т.н., профессор
Тунгучбекова Жылдыз Тунгучбековна, м.н.с.
Исматиллаев Суймонкул Паттаевич, м.н.с.
Маймеков Мухтар Капарович, вед.инженер
Укелеева Астра Зарылбековна, к.х.н., н.с.

Институт химии и фитотехнологий НАН КР,
Кыргызско-Турецкий Университет Манас

ДЕСТРУКЦИЯ СУРЬМЯНОГО КЕКА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ СУРЬМЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Аннотация. В работе проведены химические, спектральные анализы и определен химический состав сурьмяного кека. Отмечено, что в сурьмяном кеке сурьма встречается в виде металлической сурьмы, оксида, гидроксида, а также в виде сложных солей-минералов. Содержание железа и серы в сурьмяном кеке показывает присутствие пирита. Осуществлено физико-химическое моделирование процесса термоокислительной деструкции сурьмяного кека, определены равновесные составы и найдено концентрационное распределение компонентов и частиц в газовой фазе. Построена графическая зависимость содержания основных сурьмосодержащих соединений от температуры окислительной деструкции сурьмяного кека. Ступенчатое плавление твердой фазы показало потенциальную возможность получения $Sb_2O_5(c)$, $Sb_2O_4(c)$, Sb_4O_6 , SbO , а также металлической сурьмы (Sb) и гидрида сурьмы (SbH) из сурьмяного кека.

Ключевые слова: сурьма, кек, анализ, моделирование, деструкция, компонент, частица, оксид, концентрация.

СУРЬМАНЫН КЕК КАТУУ КАЛДЫГЫН АЖЫРАТУУ ЖАНА ГАЗ ФАЗАСЫНДА СУРЬМАНЫН КЫЧКЫЛДАРЫНЫН ПАЙДА БОЛУШУН АЧЫКТОО

Аннотация. Макалада сурьманын кек катуу калдыгынын химиялык, спектралдык анализдери жана анын химиялык курамы берилди. Катуу калдыкта металлдык сурьма, анын кычкылы жана суу кычкылы, ошондой эле татаал минералдык туздардын кармалышы белгиленди. Кектеги темир жана күкүрттүн кармалышы пириттин болушун билгизет. Сурьманын кек катуу калдыгынын термикалык-кычкылтектик ажыроо процессинин физика-химиялык модели түзүлдү, газ фазасындагы компонент жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялык таралышы. Тең салмактуулук курамы аныкталды. Негизги сурьманы кармаган кошулмалардын өлчөмүнүн термокычкылдык ажыроо температурасынан болгон көз карандылыктын графиктери түзүлдү. Кекти баскычтык балкып эритүүнүн негизинде $Sb_2O_5(c)$, $Sb_2O_4(c)$, Sb_4O_6 , SbO , металлдык сурьманы (Sb) жана сурьманын гидридин (SbH) алуу мүмкүнчүлүктөрү ачыкталды.

Негизги сөздөр: сурьма, кек, анализ, моделдөө, ажыроо, компонент, бөлүкчө, кычкыл, концентрация.

DESTRUCTION OF ANTIMONY CAKE AND PREDICTION OF THE FORMATION OF ANTIMONY OXIDES IN THE GAS PHASE

Abstract: In the work, chemical and spectral analyzes were carried out and the chemical composition of the antimony cake was determined. It has been noted that antimony is found in antimony cake in the form of metal antimony, hydroxide oxide, and also in the form of complex salts-minerals. The content of iron and sulfur in the antimony cake shows the presence of pyrite. The physicochemical modeling of the

process of thermooxidative destruction of antimony cake was carried out, the equilibrium compositions were determined, and the concentration distribution of components and particles in the gas phase was found. A graphic dependence of the content of the basic antimony-containing compounds on the temperature of oxidative destruction of antimony cake was constructed. Stepwise melting of the solid phase showed the potential for the production of $Sb_2O_5(c)$, $Sb_2O_4(c)$, Sb_4O_6 , SbO , as well as metallic antimony (Sb) and antimony hydride (SbH) from antimony cake.

Key words: antimony, cake, analysis, modeling, destruction, component, particle, oxide, concentration.

Введение. Кадамжайский сурьмяной комбинат (КСК) был введен в эксплуатацию в 1936 году. На начальном этапе производство основывалось на эксплуатации местных рудников, но в связи с их истощением комбинат перешел на использование сырья из ближнего и дальнего зарубежья. В процессе гидро- и пирометаллургического производства сурьмы на комбинате образовались отходы, которые были складированы в виде отвалов: *пески хвостохранилища* (кварц, обломки сланцев и песчаников, хлорит, серицит, полевые шпаты, слюды, сурьма - удельный вес отхода - 2,56 т/м³); *штейн* (отвал расположен на южном склоне сухого русла Анхор-Сай, удельный вес 2,5 т/м³); *шлак* - расположен на шлаковом отвале - площадь отвала занимает 4,5га; *забалансовая руда* - породы от подземных работ Кадамжайского рудника располагаются в 2-х отвалах: один вблизи обогатительного цеха, второй – на промплощадке шахты «Новая», общий объем пород в отвалах составляет 626,893 тыс.т.; *кеки отвальные* и *печные выломки*. Здесь следует отметить, что отвалы многотоннажные и занимают значительные земельные площади, кроме этого указанные участки не рекультивированы и подвержены размыву под воздействием ветра и воды. В наиболее уязвимом состоянии находятся соленакопители комбината с общей площадью 76 тыс.кв.м и объемом 250 тыс. куб.м. Они состоят из семи карт-емкостей и расположены на высотах 1000-1200 м над ур. моря у подножья хребта Катранбаши на склоне с уклоном с юга на север в сторону Ферганской области и служат для хранения электролита, образующегося при выщелачивании сурьмы с последующим электролизом по гидрометаллургической схеме производства. С момента ввода в эксплуатацию в соленакопители сброшено 360 тыс. куб. м электролита [1]. Таким образом, речь идет о проблеме далеко не локального, а скорее глобального характера. С учетом изложенных обстоятельств выше, нами осуществлено физико-химическое моделирование процесса деструкции сурьмяного кека с целью прогнозирования переноса соединений сурьмы из твердой упорной

фазы в газо-жидкостную среду. При формировании физико-химической модели сурьмяного кека был определен его химический состав при максимуме энтропии системы [2], соответственно ниже подробно приведена методика экспериментальных исследований, а также результаты термоокислительного разложения твердой фазы и распределения сурьмосодержащих компонентов и частиц в газовой фазе.

Материалы и методика исследования. Химический анализ сурьмяного кека (КСК) на тяжелые металлы проведен на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 800 (Perkin Elmer, табл.1) [3-5]. Проба сурьмяного кека высушена при 100-110°C и измельчена на дробилках типа ДСА 400. Затем истиралась на миксере ESSA до размера частиц 0,027 мм. Определение размера частиц кека проводилось на основе ситового анализа. Далее проба переведена в жидкую фазу путем растворения ее царско-водочным (1-опыт) и многокислотным раствором (2-опыт). В пробы кека (1-опыт) добавляется 66% раствор царской водки. Смесь нагревается при 100°C в течение 1,5 часа. После охлаждения смеси добавляется внутренний стандарт (раствор индия 400 г на 1 литр раствора) и полученная масса переводится в мерные колбы с перемешиванием в течение 12 часов. Во втором опыте берется проба сурьмяного кека на фторопластовых стаканах, и она смачивается деионизированной водой. Затем в смесь добавляется HF (1:1) и трехкислотный раствор (HNO_3 , HCl , $HClO_4$ в соотношении 1:2:2). Полученная масса нагревается при температуре 250°C в течении трех часов с целью упаривания солей с охлаждением. Через сутки проводятся анализы проб: при $t=17^\circ C$, коэффициент корреляции 0,9995, влажность воздуха 4,2 по психрометру.

Химический анализ сурьмяного кека КСК на содержание 35 элементов осуществлен на приборе ICP OES Optima 7000 (оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой табл.2) [3-5].

С целью выявления фазового состава сурьмяного кека проведен полуколичественный

рентгенофазовый анализ. Съемка производилась на аппарате D8 Advance (Bruker), излучение $\text{Cu K}\alpha$, напряжение на трубке 40 кВ, ток 40 мА. Обработка полученных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились на основе программного обеспечения EVA, а расшифровка проб и поиск фаз по программе Search/match с использованием базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2 (табл. 3, рис. 1 и 2). При исследовании сурьмяного кека были использованы растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 4 нА. При этом образцы сурьмяного кека приготавливались путем их нанесения на электропроводящую углеродную двустороннюю клеющую ленту фирмы "НИС-СИИ". Пробы монтировались в латунные держатели на предметном столике микроанализатора, т.е. создавались одинаковые условия наблюдения и измерения всех анамифов [3-5].

Проводился количественный энергодисперсионный спектроскопический (ЭДС) анализ проб методом картирования по элементам и точечным методом [3-5]. Диаметр пучка при ЭДС анализе составлял около 1 мкм. Полученные изображения образца сурьмяного кека (КСК) с применением режима наблюдения и съемки обратно рассеянных электронов (СОМРО) с увеличением в 100 и 250 раз приведены на рис.1. Снимки отдельно взятых элементных окон с использованием линии характеристического излучения (K, L), где темный фон означает отсутствие приведенного элемента или ее малое количество, а яркий цвет наличие значительного количества элемента. В тех местах,

где в разных окнах яркость от разных элементов совмещается, там уже присутствует соединение элементов. Образцы характеризуются с определенным содержанием сурьмы. Присутствие кислорода подтверждает, что металлы находятся и в виде оксидов.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты анализа сурьмяного кека КСК по данным атомно-абсорбционного спектрометра AAnalyst 800 (Perkin Elmer) показали сложный элементный состав отхода (табл.1, ppm/%), включающие: мышьяк, кадмий, хром, медь, ртуть, молибден, никель, свинец, цинк и сурьму. Содержание сурьмы в кеке составляет 44016-44426 ppm ,т.е. 4,4%; мышьяка 10086-10427 ppm или 1%. По данным оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP OES Optima 7000) выявлены следующие элементы (табл.2, ppm/%) : серебро, алюминий, мышьяк, барий, бериллий, висмут, кальций, кадмий, кобальт, хром, медь, железо, ртуть, калий, лантан, магний, марганец, молибден, натрий, никель, фосфор, свинец, **сурьма**, скандий, селен, олово, стронций, теллур, титан, уран, молибден, вольфрам, иттрий, цинк, цирконий. Содержание сурьмы в кеке составляет 41809-35325ppm или 4,18-3,53%; мышьяка 313 ppm или 0,0313%; железа 275270 - 290092 ppm или 27,52-29,00%, т.е. содержание значительное; натрия 88602-87761 ppm или 8,86-8,77%; сера составляет от 18,28 до 18,93 мас.% (рис.1-3), где содержание O, Na, Si, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn, **Sb** в сурьмянном кеке изображены ярким цветом. Таким образом, полученные результаты показали наличие сурьмы и мышьяка в кеке, кроме того содержание серы, железа и натрия значительное по сравнению с остальными химическими элементами (табл.1 и 2).

Таблица 1. Результаты анализа сурьмяного кека КСК (ppm/%) по данным атомно-абсорбционного спектрометра AAnalyst 800 (Perkin Elmer)

| Проба | As | Cd | Cr | Cu | Hg | Mo | Ni | Pb | Zn | Sb |
|-------|------------|--------------|--------------|---------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------|----------------|---------------------|
| кек | 10086 1 | 29 0,0029 | 83 0,0083 | 890 0,0890 | 4 410 ⁻⁵ | 0,9 0,910 ⁻⁵ | 95 9,510 ⁻⁵ | 8258 0,8258 | 3310 0,3310 | 44016 4,4 |
| кек | 10427 1 | 29 0,0029 | 85 0,0085 | 897 0,0897 | 5 5*10 ⁻⁵ | 0,9 0,9*10 ⁻⁵ | 93 9,3*10 ⁻⁵ | 8327 0,8327 | 3279 0,3279 | 44426 4,4 |

Таблица 2. Результаты анализа сурьмяного кека КСК (ppm/%) по данным ICP OES Optima 7000 (оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой)

| проба | Ag | Al | As | Ba | Be | Bi | Ca | Cd | Co | Cr | Cu | | |
|-----------------------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| царско- водочное разложение | | | | | | | | | | | | | |
| кек | -1,0 | 149 | 313 | 47 | -0,5 | -3,5 | 1149 | 19 | 23 | 92 | 1185 | | |
| | -1,0 | 0,0149 | 0,0313 | 0,0047 | -0,5 | -3,5 | 0,1149 | 0,1149 | 0,1149 | 0,0092 | 0,1185 | | |
| многокислотное разложение | | | | | | | | | | | | | |
| кек | -1,0 | 0,0341 | 0,0234 | 0,0030 | -0,5 | -3,5 | 0,0956 | 0,0019 | 0,0022 | 0,0485 | 0,1127 | | |
| | -1,0 | 0,0341 | 0,0234 | 0,0030 | -0,5 | -3,5 | 0,0956 | 0,0019 | 0,0022 | 0,0485 | 0,1127 | | |
| проба | Fe | Hg | K | La | Mg | Mn | Mo | Na | Ni | P | Pb | | |
| царско- водочное разложение | | | | | | | | | | | | | |
| кек | 275270 | -1,0 | 4562 | -10,0 | 262 | 1387 | 52 | 88602 | -1,0 | 234 | 2373 | | |
| | 27,5270 | -1,0 | 0,4562 | -10,0 | 0,0261 | 0,1491 | 0,0052 | 8,8602 | -1,0 | 0,0234 | 0,2373 | | |
| многокислотное разложение | | | | | | | | | | | | | |
| кек | 290092 | -1,0 | 4578 | -10,0 | 261 | 1491 | 43 | 87761 | -1,0 | 211 | 2399 | | |
| | 29,0092 | -1,0 | 0,4578 | -10,0 | 0,0261 | 0,1491 | 0,0043 | 8,7761 | -1,0 | 0,0211 | 0,2399 | | |
| проба | Sb | Sc | Se | Sn | Sr | Te | Ti | U | V | W | Y | Zn | Zr |
| царско- водочное разложение | | | | | | | | | | | | | |
| кек | 41809 | -1,0 | 325 | 1833 | 43 | 881 | 168 | -5,0 | 68 | -10,0 | -1,0 | 2045 | 14 |
| | 4,1809 | -1,0 | 0,0325 | 0,1833 | 0,0043 | 0,0881 | 0,0168 | -5,0 | 0,0068 | -10,0 | -1,0 | 0,2045 | 0,0014 |
| многокислотное разложение | | | | | | | | | | | | | |
| кек | 35325 | -1,0 | 275 | 1858 | 44 | 684 | 225 | -5,0 | 66 | -10,0 | -1,0 | 2097 | 15 |
| | 3,5325 | -1,0 | 0,0275 | 0,1858 | 0,0044 | 0,0684 | 0,0225 | -5,0 | 0,0066 | -10,0 | -1,0 | 0,2097 | 0,0015 |

Примечание: в таблице со знаком минус отмечены концентрации элементов в кеке с обратным значением, т.е. фоновые концентрации слишком высокие. Эти элементы также могут быть определены методом холодного пара

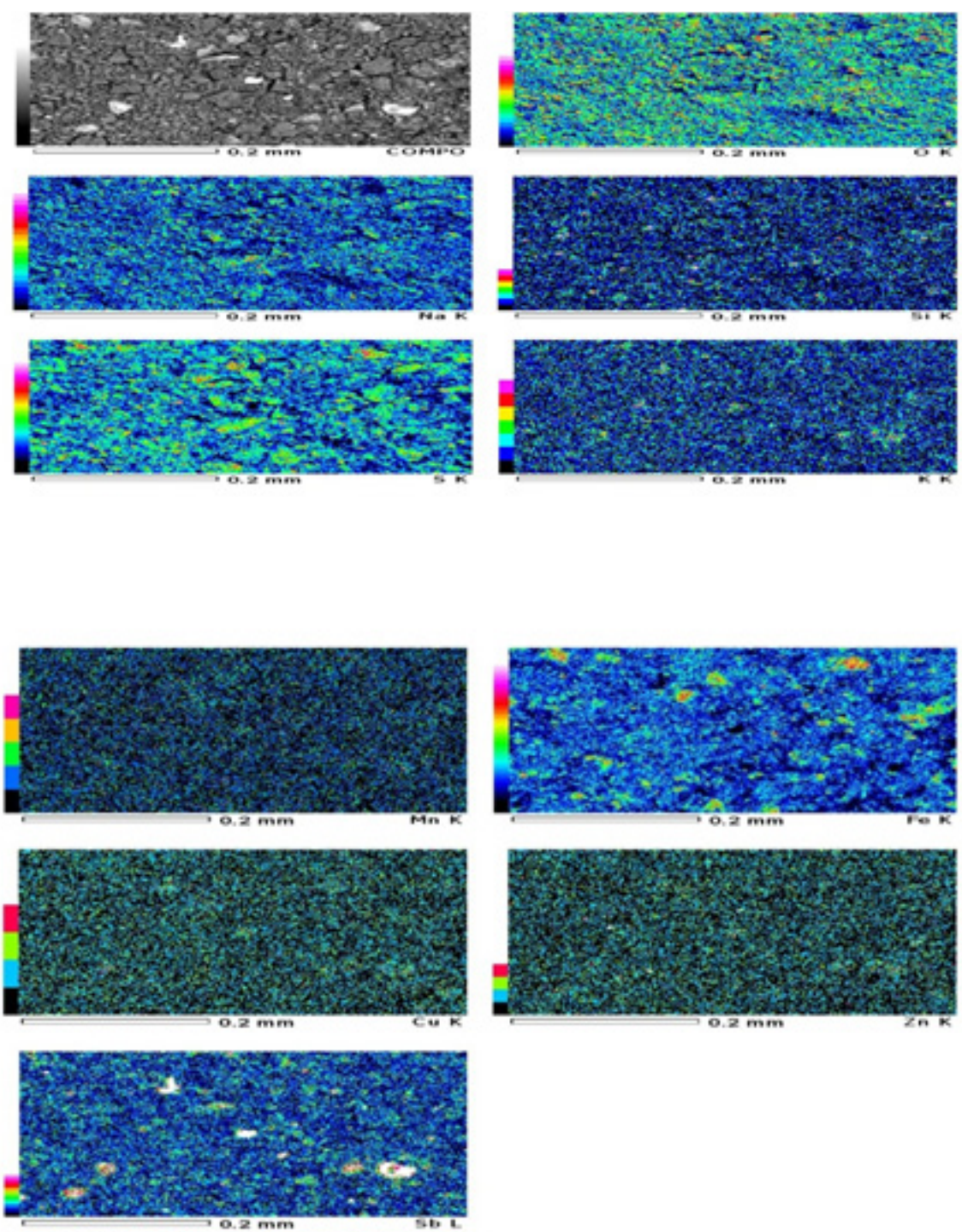


Рис.1. Содержание O, Na, Si, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn, **Sb** в сурьмянном кеке изображены ярким цветом

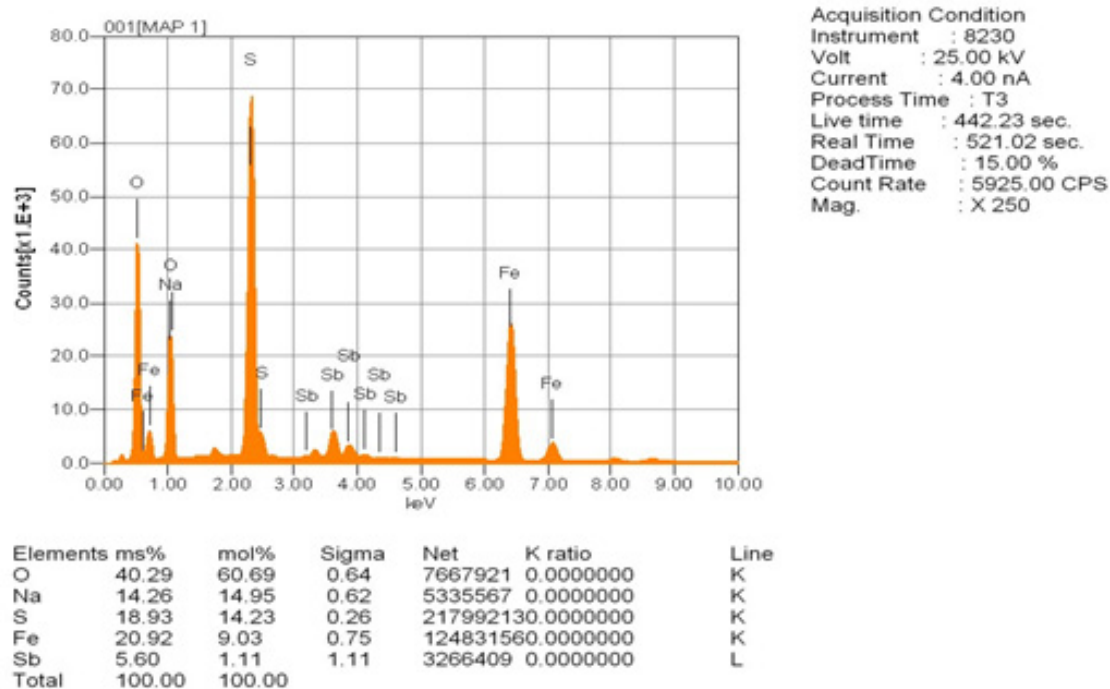


Рис.2. Содержание основных элементов в сурьмяном кече в массовых и мольных долях

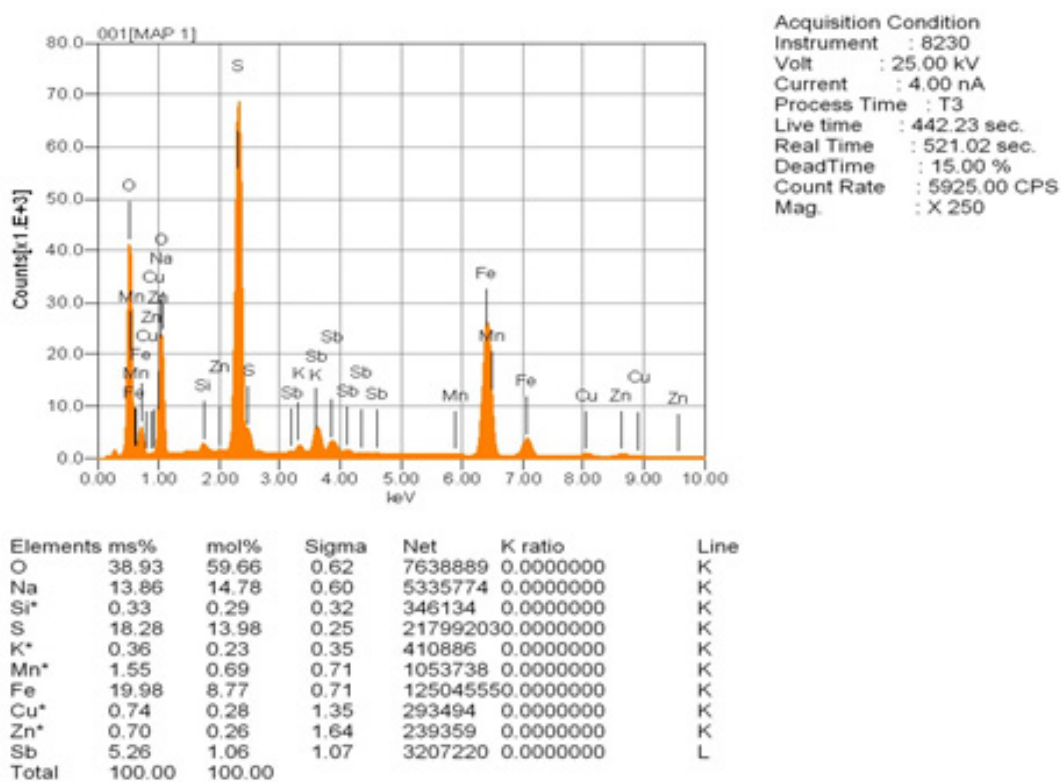


Рис.3. Содержание основных элементов и примесей в сурьмяном кече в массовых и мольных долях

С целью выявления фазового состава сурьмяного кека проведен полуквантитативный рентгенофазовый анализ (рис.4, табл.3).

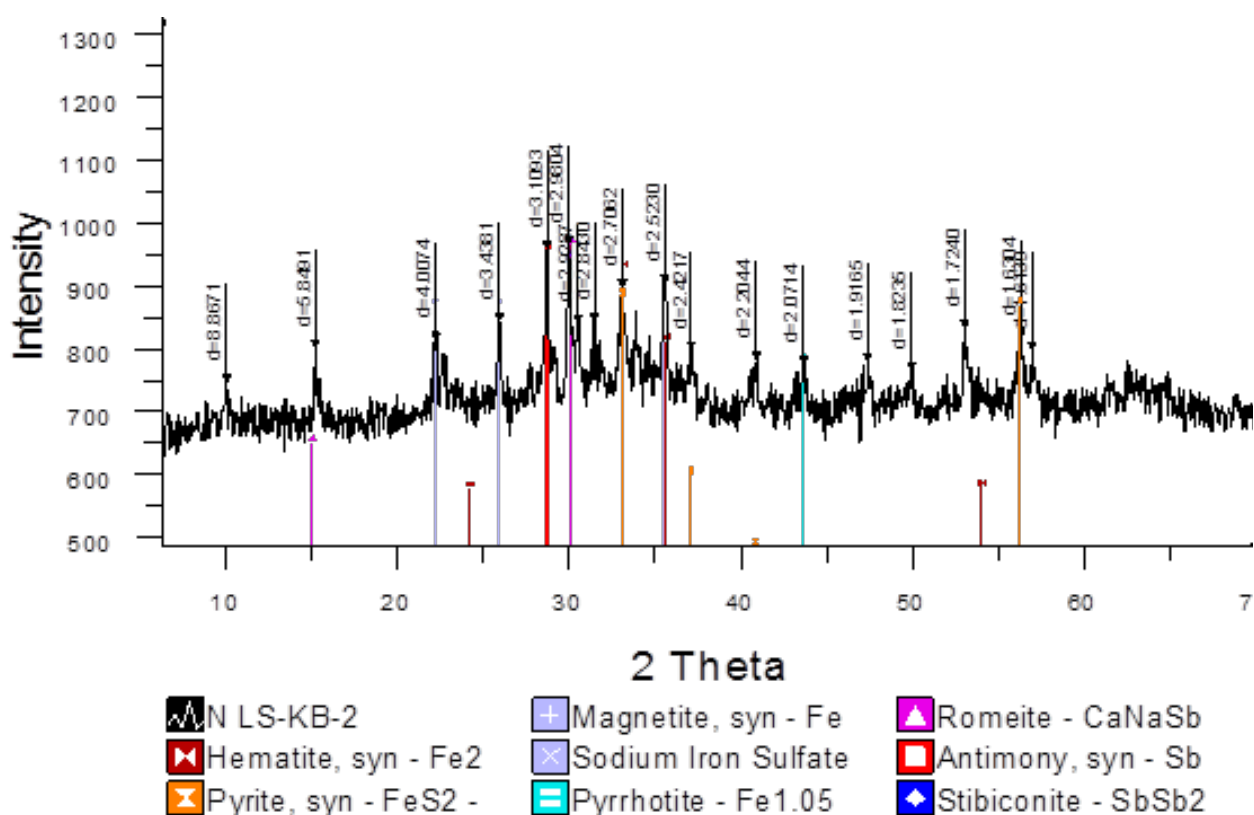


Рис.4. Дифрактограмма сурьмяного кека Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК)

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа сурьмяного кека с учетом данных КСК по алюминату натрия, периклаза и извести

| Названия компонента | Формула | Количественное содержание, % |
|--------------------------------------|--|------------------------------|
| гематит - кристоболит | $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | 25,5 |
| пирит | FeS_2 | 21,2 |
| магнетит | Fe_3O_4 | 12,4 |
| гексанатрий-тетрасульфат железа (II) | $\text{Na}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ | 12,1 |
| пирротин | $\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$ | 11 |
| антимонат кальция | $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ | 8,2 |
| гидроксооксид сурьмы | $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ | 5,4 |
| алюминат натрия | NaAlO_2 | 2.65 |
| периклаз | MgO | 0.13 |
| известь | CaO | 1.67 |
| Итого: | | 100 |

Результаты рентгенофазового анализа сурьмяного кека с учетом данных по алюминату натрия, периклаза и извести показали следующий фазовый состав (%): $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 25.5) + (\text{FeS}_2 - 21.2) + (\text{Fe}_3\text{O}_4 - 12.4) + (\text{Na}_6\text{FeS}_4\text{O}_{16} - 12.1) + (\text{Fe}_{1.05}\text{S}_{0.95} - 11) + (\text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 8.2) + (\text{SbSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 5.4) + (\text{NaAlO}_2 - 2.65) + (\text{MgO} - 0.13) + (\text{CaO} - 1.67) + (\text{O}_2 - 100)$; **состав**, моль/кг: Fe-3.596, O-38.417, Si-0.579, S-2.769, Na-0.886, Ca-0.246, Sb-0.364, H-0.154, Al-0.161, Mg-0.016.

С учетом элементного состава сурьмяного кека КСК осуществлено физико-химическое моделирование процесса деструкции твердой фазы с целью прогнозирования переноса отдельных соединений сурьмы из упорного отхода в газо-жидкостную среду. При этом режимные параметры расчетного эксперимента изменялись в пределах от 298 до 3100К, а давление составило 0.1МПа.

Ниже приведены равновесные концентрации сурьмосодержащих компонентов и частиц (моль/кг) при различных температурах (**T, K**): **298**, $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{c}) = 0.18217$; **948**, $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{c}) = 0.18217$; $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.5023\text{e-}11$; **1048**, $\text{SbO} = 0.1434\text{e-}11$, $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{c}) = 0.18217$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.3230\text{e-}7$; **1248**, $\text{SbO} = 0.2615\text{e-}7$, $\text{SbO}_2 = 0.2374\text{e-}10$, $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{c}) = 0.17934$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.00142$; **1448**, $\text{Sb} = 0.1252\text{e-}8$, $\text{SbO} = 0.1270\text{e-}4$, $\text{SbO}_2 = 0.1086\text{e-}7$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.09108$, $\text{SbH} = 0.5972\text{e-}1$; **1648**, $\text{Sb} = 0.3752\text{e-}6$, $\text{Sb}_2 = 0.5759\text{e-}10$, $\text{SbO} = 0.6298\text{e-}3$, $\text{SbO}_2 = 0.5077\text{e-}6$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.09093$, $\text{SbH} = 0.5542\text{e-}8$, $\text{SbO}_2^- = 0.6459\text{e-}9$; **1948**, $\text{Sb} = 0.2032\text{e-}3$, $\text{Sb}_2 = 0.5266\text{e-}6$, $\text{Sb}_3 = 0.4065\text{e-}10$, $\text{SbO} = 0.04635$, $\text{SbO}_2 = 0.3495\text{e-}4$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.07944$, $\text{SbH} = 0.1135\text{e-}4$, $\text{SbS} = 0.1427\text{e-}8$, $\text{Sb}^- = 0.1934\text{e-}10$, $\text{SbO}_2^- = 0.5536\text{e-}6$; **2148**, $\text{Sb} = 0.00353$, $\text{Sb}_2 = 0.2683\text{e-}4$, $\text{Sb}_3 = 0.1054\text{e-}7$, $\text{Sb}_4 = 0.3239\text{e-}11$, $\text{SbO} = 0.28925$, $\text{SbO}_2 = 0.2091\text{e-}3$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.01773$, $\text{SbH} = 0.3847\text{e-}3$, $\text{SbS} = 0.8803\text{e-}7$, $\text{Sb}^- = 0.2617\text{e-}8$, $\text{SbO}_2^- = 0.7470\text{e-}5$; **2348**, $\text{Sb} = 0.01014$, $\text{Sb}_2 = 0.4917\text{e-}4$, $\text{Sb}_3 = 0.1962\text{e-}7$, $\text{Sb}_4 = 0.3347\text{e-}11$, $\text{SbO} = 0.35202$, $\text{SbO}_2 = 0.2433\text{e-}3$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.2472\text{e-}4$, $\text{SbH} = 0.00173$, $\text{SbS} = 0.7157\text{e-}6$, $\text{Sb}^- = 0.4771\text{e-}7$, $\text{SbO}_2^- = 0.1975\text{e-}4$; **2548**, $\text{Sb} = 0.02005$, $\text{Sb}_2 = 0.5457\text{e-}4$, $\text{Sb}_3 = 0.1813\text{e-}7$; $\text{Sb}_4 = 0.1554\text{e-}11$, $\text{SbO} = 0.33822$; $\text{SbO}_2 = 0.2250\text{e-}3$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.4527\text{e-}7$, $\text{SbH} = 0.00572$, $\text{SbS} = 0.3416\text{e-}5$; $\text{Sb}^- = 0.2101\text{e-}6$, $\text{SbO}_2^- = 0.1707\text{e-}4$; **T=2598**, $\text{Sb} = 0.0233$, $\text{Sb}_2 = 0.5528\text{e-}4$, $\text{Sb}_3 = 0.1752\text{e-}7$, $\text{Sb}_4 = 0.1278\text{e-}11$, $\text{SbO} = 0.33334$, $\text{SbO}_2 = 0.2194\text{e-}3$, $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.1062\text{e-}7$, $\text{SbH} = 0.00735$, $\text{SbS} = 0.4840\text{e-}5$, $\text{Sb}^- = 0.2838\text{e-}6$, $\text{SbO}_2^- = 0.1591\text{e-}4$; **2948**, $\text{Sb} = 0.05613$, $\text{Sb}_2 = 0.4974\text{e-}4$, $\text{Sb}_3 = 0.1022\text{e-}7$, $\text{SbO} = 0.28473$, $\text{SbO}_2 = 0.1694\text{e-}3$, $\text{SbH} = 0.02317$, $\text{SbS} = 0.3573\text{e-}4$, $\text{Sb}^- = 0.1644\text{e-}5$, $\text{SbO}_2^- = 0.9044\text{e-}5$; **2998**, $\text{Sb} = 0.06236$, $\text{Sb}_2 = 0.4833\text{e-}4$, $\text{Sb}_3 = 0.9307\text{e-}8$, $\text{SbO} = 0.27603$, $\text{SbO}_2 = 0.1610\text{e-}3$, $\text{SbH} = 0.02564$, $\text{SbS} = 0.4552\text{e-}4$, $\text{Sb}^- = 0.1956\text{e-}5$, $\text{SbO}_2^- = 0.7955\text{e-}5$.

На основании полученных данных построена графическая зависимость содержания основных сурьмосодержащих соединений (моль/кг) от температуры окислительной деструкции сурьмяного кека (рис.5). **298-1048 K** $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{c}) = 0.18217$; **1248 K** $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{c}) = 0.17934$; **1448-2148 K** $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 0.09108 - 0.09093 - 0.07944 - 0.01773$; **2148-2948 K** $\text{SbO} = 0.28925 - 0.35202 - 0.33822 - 0.33334 - 0.28473 - 0.27603 - 0.35202$;

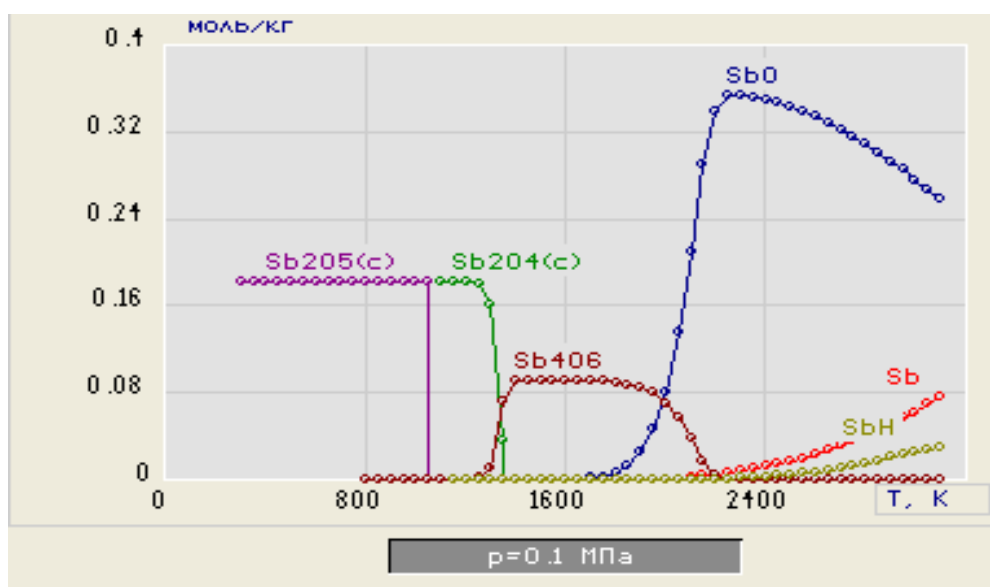


Рис.5. Зависимость концентрации сурьмосодержащих компонентов и частиц в газовой фазе от температуры деструкции сурьмяного кека КСК

348 -2998 К Sb = 0.01014-0.02005 -0.0233-0.056130.06236; **2948-2998 К** SbH = 0.02317- 0.02564. По рис.5 видно, что содержание оксида сурьмы SbO в пределах изменения температуры от 2148 до 2948 К составляет 0.28925-0.35202 моль в 1кг газовой фазы и максимальное при 2348 К.

Показано, что при высоких температурах (T=3098 К) сурьмяной кек подвергается полному разложению с образованием следующих компонентов и частиц (моль/кг): O = 2.6507, O₂ = 13.092, H = 0.01822, H₂ = 0.3391e-3, OH = 0.08165, HO₂ = 0.1188e-3, H₂O = 0.00429, H₂O₂ = 0.6751e-7, S = 0.00709, S₂ = 0.2111e-4, S₃ = 0.3636e-10, SO = 0.30292, SO₂ = 2.4566, SO₃ = 0.00152, S₂O = 0.5960e-5, SH = 0.2790e-4, H₂S = 0.2984e-7, HSO = 0.50e-6, SOH = 0.2330e-5, H₂SO = 0.4716e-10, H₂SO₄ = 0.2014e-11, Sb = 0.0764, Sb₂ = 0.4450e-4, Sb₃ = 0.7352e-8, SbO = 0.25776, SbO₂ = 0.1424e-3, SbH = 0.02981, SbS = 0.7113e-4, Si = 0.4481e-6, SiO₂ = 0.07863, SiH = 0.3151e-9, SiS = 0.1423e-5, SiS₂ = 0.8197e-10, Al = 0.8e-4, Al₂ = 0.3065e-11, AlO₂ = 0.5225e-3, Al₂O = 0.6592e-5, Al₂O₂ = 0.1030e-4, Al₂O₃(c) = 0.07813, Al₂O₃ = 0.1441e-5, AlH = 0.3069e-7, AlOH = 0.6745e-4, HAlO = 0.8278e-8, HAlO₂ = 0.1708e-4, AlO₂H₂ = 0.4055e-6, AlO₃H₃ = 0.2290e-9, AlS = 0.1158e-6, Fe = 1.0388, FeO(c) = 1.9768, FeO = 0.53615, FeO₂ = 0.03279, FeOH = 0.01067, FeO₂H = 0.5832e-5, FeO₂H₂ = 0.6110e-4, FeS = 0.3081e-3, O₃ = 0.1077e-6, Mg = 0.0052, Mg₂ = 0.6050e-10, MgO = 0.01084, MgH = 0.4777e-7, MgOH = 0.6181e-4, MgO₂H₂ = 0.1001e-5, MgS = 0.6187e-5, Ca = 0.00161, Ca₂ = 0.2698e-10, CaO = 0.0026, CaH = 0.7119e-7, CaOH = 0.2050e-3, CaO₂H₂ = 0.2310e-4, CaS = 0.1984e-5, CaSiO₃(c) = 0.24186, Na = 0.84918, Na₂ = 0.2624e-4, NaO = 0.02906, Na₂O = 0.1753e-4, Na₂O₂ = 0.4114e-7, NaH = 0.1951e-4, NaOH = 0.00366, Na₂O₂H₂ = 0.6657e-9, NaS = 0.2059e-4, Na₂SO₄ = 0.5456e-7, O⁻ = 0.1866e-3, O₂⁻ = 0.6503e-4, H⁻ = 0.6707e-7, OH⁻ = 0.8220e-5, HO₂⁻ = 0.2102e-7, S⁻ = 0.5005e-5, S₂⁻ = 0.6407e-8, SO⁻ = 0.13e-4, SO₂⁻ = 0.2108e-3, SH⁻ = 0.1897e-7, Sb⁻ = 0.2673e-5, SbO₂⁻ = 0.5937e-5, Al⁺ = 0.6255e-8, AlO⁻ = 0.2579e-3, AlO₂⁻ = 0.9351e-4, Fe⁺ = 0.5958e-6, Mg⁺ = 0.8664e-8, Ca⁺ = 0.8380e-6, CaO⁺ = 0.9044e-6, CaOH⁺ = 0.6610e-6, Na⁺ = 0.00424, Na₂O⁺ = 0.1428e-6, AlO = 0.0041, SiO = 0.25892. Равновесные режимные параметры при T=3098 К составили: v=5.62849, S=6.99426, I=2302.07, U=1793.39, M=24.1483, Cp=1.03326, Mu=0.0000952, Lt=0.146699, Pr=0.670257, z=0.178085.

Таким образом, ступенчатое плавление твердой фазы показало возможность получения оксидов Sb₂O₃(c), Sb₂O₄(c), Sb₄O₆, SbO, а также металлической сурьмы (Sb) и гидрида сурьмы (SbH) из сурьмяного кека.

Выводы

1. Проведены атомно-абсорбционные, полуколичественные рентгенофазовые и количественные энергодисперсионные спектроскопические анализы и выявлен сложный химический состав сурьмяного кека, где в различных массовых и мольных долях содержатся отдельные элементы и примеси. В сурьмяном кеке сурьма встречается в виде соединений: CaNaSb₂O₆(OH), SbSb₂O₆(OH), т.е. присутствуют металлическая сурьма, оксид и гидроксид сурьма в виде сложных минералов (солей) и ее суммарное содержание составляет до 4,5%. Дифрактограмма образцов показывает содержание железа, серы и кислорода, т.е. наличие в сурьмяном кеке значительного количества пирита и оксида.

2. Осуществлено физико-химическое моделирование процесса термоокислительной деструкции сурьмяного кека с учетом его химического состава (%): (Fe₂O₃ · SiO₂ - 25.5) + (FeS₂ - 21.2) + (Fe₃O₄ - 12.4) + (Na₆FeS₄O₁₆ - 12.1) + (Fe_{1.05}S_{0.95} - 11) + (CaNaSb₂O₆OH - 8.2) + (SbSb₂O₆OH - 5.4) + (NaAlO₂ - 2.65) + (MgO - 0.13) + (CaO - 1.67) + (O₂ - 100); состав, моль/кг: Fe-3.596, O- 38.417, Si-0.579, S- 2.769, Na-0.886, Ca-0.246, Sb-0.364, H- 0.154, Al-0.161, Mg-0.016.

3. Определены равновесные составы и найдено концентрационное распределение компонентов и частиц в газовой фазе. На основании полученных данных построена графическая зависимость содержания основных сурьмосодержащих соединений (моль/кг) от температуры окислительной деструкции сурьмяного кека в виде: 298-1048 К Sb₂O₃(c) = 0.18217; 1248 К Sb₂O₄(c) = 0.17934; 1448-2148 К Sb₄O₆ = 0.09108 - 0.09093- 0.07944-0.01773; 2148-2948 К SbO = 0.28925-0.35202- 0.33822-0.33334- 0.28473-0.27603-0.35202; 2348-2998 К Sb = 0.01014-0.02005 -0.0233-0.056130.06236; 2948-2998 К SbH = 0.02317- 0.02564.

4. Показано, что содержание оксида сурьмы SbO в пределах изменения температуры от 2148 до 2948 К составляет 0.28925-0.35202 моль/кг, и оно максимальное при 2348 К. Таким образом, ступенчатое плавление твердой фазы показало потенциальную возможность получения Sb₂O₃(c), Sb₂O₄(c), Sb₄O₆, SbO, а также металлической сурьмы (Sb) и гидрида сурьмы (SbH) из сурьмяного кека.

Литература

1. Маймеков З. К., Самбаева Д. А., Тунгучбекова Ж.Т., Исмагиллаев С. П. Физико-химические основы выщелачивания сурьмяного кека в среде оксида марганца (IV), серной кислоты и хлорида натрия - Известия КГТУ, Бишкек, 2014. - №33. - С.284-286.
2. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982. - 260с.
3. Рид С.Лж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера, 2008. - 232 с.
4. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х книгах. – М.: Мир, 1984. - 348с.
5. Князев А.В., Сулейманов Е.В. Основы рентгенофазового анализа. Учебно-методическое пособие. - Нижний Новгород, 2005. - 23 с.

УДК 535.321.54(575.2)(04)

Самбаева Дамира Асанакуновна,
член-корреспондент ИА КР, д.т.н., профессор

Шайкиева Нурзат Турганбекова, к.х.н.

Маймеков Уран Зарлыкович

Маймеков Зарлык Капарович, академик ИА КР, д.т.н., профессор

Сыдыков Жыргал Дуйшекеевич, к.т.н., доцент

¹Институт горного дела и горных технологий КГТУ МОиН КР,

²Кыргызско-Турецкий Университет Манас,

г. Бишкек, ³Московский физико-технический институт, г.Москва Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2$ - H_2O И РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ И ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ ПРИ ШИРОКИХ СПЕКТРАХ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Аннотация. В настоящее время техногенные газовые выбросы автотранспорта, особенно содержание оксида углерода и муравьиного альдегида в газовой фазе растет. С учетом этих обстоятельств целесообразно осуществить поиск эффективных поглотителей токсичных газов. При этом муравьиный альдегид можно утилизировать по схеме: $\text{НСОН} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НСООН} \rightarrow \text{СаО} \rightarrow \text{Са}(\text{НСОО})_2$, а продукт реакции формиат кальция в последующем может быть включен в трехкомпонентную систему: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ в процессе получения комплексных соединений. Соответственно, указанная выше солевая система сначала была изучена, методом изотермической растворимости при 298 К. Показано, что в системе формиат кальция – биурет - вода комплексное соединение не образуется, т.е. здесь выявлено присутствие только механической смеси. Затем осуществлено моделирование системы: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ в широких пределах изменения температуры от 283 до 303 К и давлении 0,1 МПа при минимуме энергии Гиббса и рассчитаны физико-химические и термодинамические ее параметры. Результаты исследований показали наличие твердой фазы типа CaCO_3 в растворе за счет деструкции формиата кальция.

Ключевые слова: формиат, кальций, биурет, вода, концентрация, распределение.

$\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ СИСТЕМАСЫН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫК МОДЕЛДӨӨ ЖАНА КОМПОНЕНТ, БӨЛҮКЧӨЛӨРДҮН ТЕҢ САЛМАКТУУЛУК КОНЦЕНТРАЦИЯ- СЫН ЭРИТМЕНИН ТЕМПЕРАТУРАСЫНЫН КЕҢИРИ ӨЗГӨРҮҮСҮНДӨ ЭСЕПТӨӨ

Аннотация. Азыркы кезде автоунаалардан чыккан техногендик газдар, айрыкча көмүртектин кычкылы, кумурска альдегидинин өлчөмү абада өсүүдө. Бул жагдайды эске алып зыяндуу газдарды соруп алуучу эффективдүү агенттерди табуу талапка ылайыктуу. Мисалы, кумурска альдегидин берилген схема боюнча: $\text{НСОН} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НСООН} \rightarrow \text{СаО} \rightarrow \text{Са}(\text{НСОО})_2$ зыянсыздандырууга болот, б.а. алынган кальцийдин формиаты андан ары үчтүк системанын негизи катары: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ комплекстик туздары алууда колдонулат, ошондуктан бул жумушта, адегенде акыркы система 298 К изотермикалык жол менен изилденди. Формиат кальция – биурет - суу системасында механикалык кошумла гана пайда болот. $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ андан ары температуранын от 283 до 303 К жана басым 0,1 МПа Гиббс энергиясы минималдык абалда изилденип, системанын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери эсептелди. Натыйжада, эритмеде формиат кальцийдин ажыроосунан кальцийдин карбонаты пайда булушу аныкталды.

Негизги сөздөр: формиат, кальций, биурет, суу, концентрация, таралыш

PHYSICOCHEMICAL MODELING OF THE SYSTEM: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ AND CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS OF COMPONENTS AND PARTICLES IN SOLUTION UNDER WIDE TEMPERATURE VARIATION SPECTRA

Abstract. Currently, technogenic gas emissions of vehicles, especially the content of carbon monoxide and formic aldehyde in the gas phase is increasing. In view of these circumstances, it is expedient to search for effective absorbers of toxic gases. Thereat, the formic aldehyde can be disposed of according to the scheme: $\text{HCOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCOO})_2$, and the reaction product - calcium formate - can subsequently be included in the three-component system: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ in the process of obtaining complex compounds. Accordingly, the aforementioned salt system was first studied by the isothermal solubility method at 298 K. It has been shown that in the system calcium formate – biuret – water a complex compound is not formed, i.e. here the presence of only a mechanical mixture has been revealed. Then the system was modelled: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ within a wide range of temperature changes from 283 to 303 K and a pressure of 0.1 MPa with a minimum of Gibbs energy, and its physicochemical and thermodynamic parameters were calculated. The results of the studies have shown the presence of a solid phase of type CaCO_3 in solution due to the destruction of calcium formate.

Key words: formate, calcium, biuret, water, concentration, distribution.

Введение. В настоящее время осуществляется активный поиск эффективных поглотителей для техногенных веществ, в частности по связыванию оксида углерода и муравьиного альдегида в газо-жидкостной среде. В этом отношении представляется интересным улавливание муравьиного альдегида по схеме: $\text{HCOH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCOO})_2$, где продукт реакции формиат кальция может быть использовано в трехкомпонентных системах, в частности: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ при получении комплексных соединений. Здесь следует отметить, что на протяжении ряда лет в работе [1] проводятся исследования формиатных соединений щелочных, переходных и редкоземельных металлов с целью поиска новых материалов, перспективных для использования в оптике и квантовой электронике, поскольку известно, что некоторые формиаты проявляют нелинейные оптические свойства, а тройные водно-солевые системы, содержащие формиат-ион, представляют интерес для установления общих закономерностей поведения изотерм растворимости солей и выяснения связи вида физико-химических диаграмм состояния с ионными взаимодействиями в растворах [2].

В работах [3-9] отмечено, что биuret и формиамид являются активными комплексообразующими лигандами, которые содержат в своем составе важнейшие структурные фрагменты: C=O и NH группы, за счет которых возможна координация с металлом.

С учетом изложенных выше обстоятельств в настоящей работе сначала была изучена со-

левая система: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ методом изотермической растворимости при 298 K. Показано, что в системе формиат кальция – биuret - вода комплексное соединение не образуется, т.е. здесь выявлено присутствие только механической смеси. Далее с целью выявления концентрационного распределения катионов, анионов и растворенных газов при полном установлении равновесия в растворе, а именно при минимизации энергии Гиббса осуществлено физико-химическое моделирование системы: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ в пределах изменения температуры от 283 до 303 K и давлении 0,1 МПа. Рассчитаны физико-химические и термодинамические параметры солевой системы [10]. Результаты исследований показали наличие твердой фазы типа CaCO_3 в растворе за счет деструкции формиата кальция, а в водном растворе содержание различных простых и сложных компонентов и частиц типа: Ca^{+2} , CaCO_3 , CaOH^+ , HCO_3^- , NH_4^+ , CO_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$, HCOO^- , HCOOH , NH_3 , $\text{Ca-CH}_2\text{O}_2^+$, $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{O}_2)_2$, HCO_2^- , H_2CO_2 , CH_3OH , N_2 , $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$, OH^- , H^+ , H_2O ; а также газовой фазы - NH_3 , CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 , H_2O .

Материалы и методика исследования. Растворимость в системе $\text{Ca}(\text{HCOO})_2\text{-NH}(\text{CONH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ изучено изотермическим методом [1-10]. При этом состав твердых фаз определен по методу «остатков» Скрейнемаркера [11, 12]. По кинетическим кривым установлено состояние равновесия. При определении содержания азота в жидких и твердых фазах применялся метод Кьельдаля [12]. Кальций - ион определен с мурексидом в сильно-

щелочной среде ($\text{pH}=12$). В качестве титранта использован 0,05 н раствор трилона Б [11, 12].

Формирование физико-химической модели системы: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ осуществлено путем поиска потенциально возможных в равновесии фаз, распределяемых компонентов и состав системы по химическим элементам при минимизации изобарно-изотермического потенциала [10]. Расчет включил использование несколько баз исходных данных, вычисление термодинамических характеристик в широкой области температур (давление $P=10^5$ Па), проверке и сопоставления данных из различных источников, а также обработки, корректировке и визуализации термодинамических данных компонентов водного раствора электролита, газов, жидких и конденсированных фаз. Найдено мольное соотношение компонентов ($\text{Ca}:\text{C}:\text{N}:\text{H}:\text{O}$) в растворе и определена матрица изучаемой системы; осуществлен подбор значений температур и давления; проведена большая аналитическая работа по подготовке исходных данных термодинамических функций. Результаты исследований позволили рассчитать термодинамические параметры системы (G , H , S , U , C_p), определить равновесный состав, pH , E_h , ионную силу (I) раствора и установить спектр концентрационного распределения отдельных компонентов в фазах (ж, г, тв) при температуре 283-303 К (10-30 °С), давлении $P=10^5$ Па (1 бар).

Обсуждение результатов исследований. Отмечено, что растворимость твердой фазы в системе $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ изучено изотермическим методом при 298 К в водяном термостате с электрическим подогревом. Стеклообразный сосуд со смесью солей снабжен специальной мешалкой с масляными затворами. Колебание температуры в объеме не превышало $\pm 0,2$ °С. Равновесие в солевой системе устанавливалось в течение 7 - 8 ча-

сов, при непрерывном перемешивании смесей. В опыте использован $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, синтезированный в лабораторных условиях из оксидов и нитратов соответствующих соединений и муравьиной кислоты марки «хч» и «осч» и биурет марки «ч», перекристаллизованный из водного раствора [11]. Синтезированные вещества были проверены химическим анализом на содержание катионов и формиат-иона. При помощи специального пробоотборника, представляющего собой пробирку с отводом со вставленным в нее фильтром Шотта № 4, осуществлен отбор проб. С целью избежания дополнительной кристаллизации на фильтре, в нем создавались условия, соответствующие температуре в термостате. Стеклообразная палочка предварительно нагревалась до требуемой температуры в сушильном шкафу, затем небольшое количество исследуемого раствора с донной фазой перенесена на фильтр. Профильтрованный раствор и «остаток» с фильтра помещались в отдельные бюксы, взвешивались и анализировались. Состав твердых фаз в системе определен по методу «остатков» Скрейнемакера [11, 12].

Экспериментальные данные по растворимости в системе $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298 К представлены на рис. 1 и в табл. 1. Изотерма растворимости системы: формиат кальция – биурет - вода характеризуется полями кристаллизации биурета и формиата кальция. Растворимость формиата кальция составляет 14,1 масс. % и почти не изменяется под действием биурета. Растворимость биурета понижается с 5,25 до 2,23 масс. %, что указывает об отсутствие взаимодействия между биуретом и формиатом кальция. Эвтоническая точка соответствует составу раствора: биурет - 3,99 масс. % и 13,03 масс. % формиата кальция. Между компонентами образования новых химических соединений и фаз переменного состава не происходит. Данная система относится к эвтоническому типу.

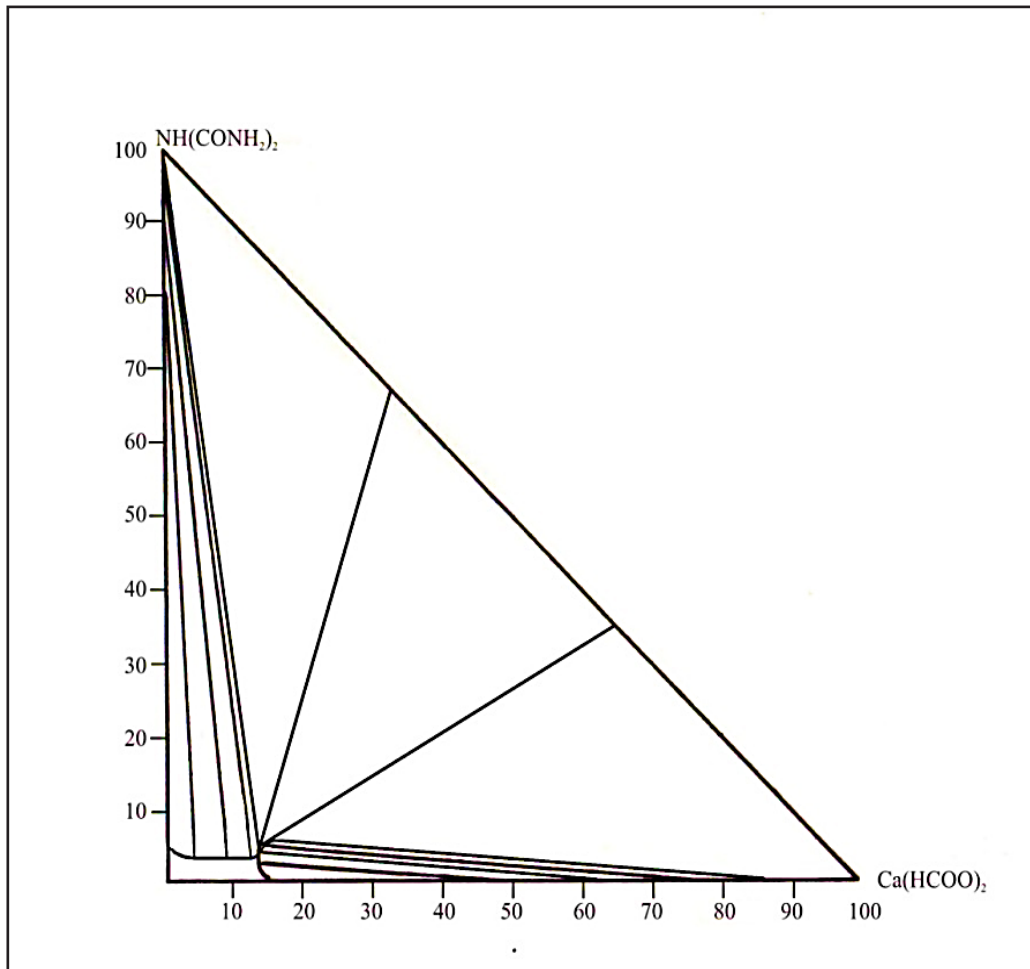


Рис. 1 Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298 К

Таблица 1. Растворимость и состав твердых фаз в системе $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 298 К

| Состав жидкой фазы, масс. % | | Состав твердой фазы, масс. % | | | Кристаллизующая фаза | |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|---|
| $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ | $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ | H_2O | $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ | $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ | | H_2O |
| 1,96 | 5,25 | 92,79 | 1,84 | 82,30 | 15,86 | « « |
| 4,36 | 5,14 | 90,50 | 2,94 | 87,00 | 10,06 | « « |
| 8,37 | 4,19 | 87,44 | 3,10 | 91,15 | 5,75 | « « |
| 13,50 | 3,16 | 83,34 | 2,17 | 85,10 | 12,73 | « « |
| 14,28 | 2,23 | 83,49 | 10,20 | 81,60 | 8,20 | « « |
| 13,02 | 7,56 | 79,42 | 30,41 | 67,60 | 1,99 | $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2 + \text{Ca}(\text{HCOO})_2$ |
| 12,20 | 6,19 | 81,61 | 18,70 | 75,30 | 6,00 | « « |
| 12,10 | 4,98 | 83,92 | 71,50 | 3,20 | 25,30 | $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ |
| 12,90 | 2,78 | 84,32 | 75,50 | 2,49 | 22,01 | « « |
| 14,10 | 2,51 | 83,39 | 78,40 | 1,45 | 20,15 | « « |

Изучение концентрационного распределения катионов, анионов и растворенных газов в системе: $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ в пределах изменения температуры от 283 до 303 К и давления 10^5 Па позволило рассчитать физико-химические и термодинамические ее параметры. Результаты исследований показали наличие различных компонентов и частиц, в частности типа CaCO_3 в системе, по-видимому, за счет деструкции формиата кальция (при 298,15 К, табл.2).

Таблица 2. **Физико-химические и термодинамические параметры системы:**
 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2 - \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$

| | | | | | |
|------------------------------|--------|----------|-------|---------------------|---------|
| Температура, К | 298,15 | G, МДж | -2,06 | Eh, В | -0,24 |
| Давление, МПа | 0,1 | H, МДж | -2,22 | - | - |
| Объем, м ³ | 0,1146 | S, кДж/К | 1,12 | pH | 6,8496 |
| Масса, кг | 0,251 | U, МДж | -2,23 | Ионная сила | 0,0000 |
| Плотность, кг/м ³ | 2,193 | Ср, кДж | 0,32 | TDS, мг/кг раствора | 6105,70 |

Параметры фазы

| Название фазы | Объем, м ³ | Количество молей | Масса, кг | Плотность, кг/м ³ | Вес, % |
|----------------|-----------------------|------------------|-----------|------------------------------|----------|
| Водный раствор | 2,04e-05 | 1,13e+00 | 2,04e-02 | 1,00e+03 | 8,13e+00 |
| Газ | 1,14e-01 | 4,62e+00 | 1,31e-01 | 1,14e+00 | 5,20e+01 |
| Кальцит | 3,69e-05 | 1,00e+00 | 1,00e-01 | 2,71e+03 | 3,98e+01 |

Распределение химических элементов

| Элементы | хим. состав | дисперсия баланса массы | моляльность | мг/кг раствора | химический потенциал | log моляльности |
|----------|-------------|-------------------------|-------------|----------------|----------------------|-----------------|
| C | 4 | 1,55e-12 | 9,69e-02 | 1,1e+03 | 2823 | -1,01 |
| Ca | 1 | 2,01e-09 | 2,63e-03 | 1,0e+02 | -126010 | -2,58 |
| N | 3 | 6,84e-11 | 7,24e-02 | 1,01e+03 | -333 | -1,14 |
| H | 9 | 1,16e-09 | 3,65e-01 | 3,68e+02 | -3891 | -0,44 |
| O | 7 | 2,62e-09 | 2,71e-01 | 4,33e+03 | -48898 | -0,57 |

Распределение катионов и анионов

| компоненты и частицы | гТ, МДж/ моль | мо- ляль-ность | кол-во молей | мг/кг раствор или вес, % | log моль | коэф. актив. | log коэф. актив. | ln ак- тив. |
|---|------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------|-----------------|------------------------|----------------|
| Водный раствор | | | | | | | | |
| Ca ²⁺ | -0,57 | 7,81e-04 | 1,58e-05 | 3,1e+01 | -3,11 | 0,39 | -0,41 | -12,11 |
| CaCO ₃ * | -1,13 | 6,91e-06 | 1,40e-07 | 6,91e-01 | -5,16 | 1,01 | 0,01 | -15,89 |
| CaOH ⁺ | -0,77 | 4,03e-10 | 8,18e-12 | 2,30e-05 | -9,39 | 0,79 | -0,10 | -25,88 |
| HCO ₃ ⁻ | -0,60 | 3,84e-02 | 7,79e-04 | 2,3e+03 | -1,42 | 0,85 | -0,07 | -7,45 |
| NH ₄ ⁺ | -0,09 | 2,39e-02 | 4,85e-04 | 4,3e+02 | -1,62 | 0,78 | -0,11 | -8,01 |
| CO ₂ * | -0,40 | 9,91e-03 | 2,01e-04 | 4,3e+02 | -2,00 | 1,02 | 0,01 | -8,62 |
| Ca(HCO ₃) ⁺ | -1,17 | 1,41e-04 | 2,87e-06 | 1,4e+01 | -3,85 | 0,79 | -0,11 | -13,13 |
| HCOO ⁻ | -0,39 | 1,17e-07 | 2,38e-09 | 5,28e-03 | -6,93 | 0,85 | -0,07 | -20,14 |
| HCOOH* | -0,43 | 8,08e-11 | 1,64e-12 | 3,72e-06 | -10,09 | 0,99 | 0,00 | -27,27 |
| NH ₃ * | -0,05 | 7,42e-05 | 1,51e-06 | 1,2e+00 | -4,13 | 1,01 | 0,01 | -13,52 |
| CaCHO ₂ ⁺ | -0,96 | 1,04e-09 | 2,12e-11 | 8,87e-05 | -8,98 | 0,79 | -0,10 | -24,94 |
| Ca(CHO ₂) ₂ * | -1,35 | 6,02e-16 | 1,22e-17 | 7,83e-11 | -15,22 | 1,01 | 0,01 | -39,05 |
| HCO ₂ ⁻ | -0,39 | 1,17e-07 | 2,38e-09 | 5,28e-03 | -6,93 | 0,85 | -0,07 | -20,14 |
| H ₂ CO ₂ * | -0,43 | 8,07e-11 | 1,64e-12 | 3,71e-06 | -10,09 | 0,99 | 0,00 | -27,27 |
| CH ₃ OH* | -0,26 | 4,33e-15 | 8,79e-17 | 1,39e-10 | -14,36 | 1,01 | 0,00 | -37,09 |
| N ₂ * | -0,003 | 2,13e-04 | 4,32e-06 | 5,9e+00 | -3,67 | 0,99 | 0,00 | -12,48 |
| NH ₄ (CH ₃ COO) ₂ ⁻ | -0,91 | 4,31e-17 | 8,74e-19 | 5,87e-12 | -16,37 | 0,81 | -0,09 | -41,92 |
| OH ⁻ | -0,20 | 8,24e-08 | 1,67e-09 | 1,40e-03 | -7,08 | 0,87 | -0,06 | -20,47 |
| H ⁺ | -0,04 | 1,84e-07 | 3,73e-09 | 1,86e-04 | -6,74 | 0,77 | -0,12 | -19,79 |
| H ₂ O | -0,24 | 5,5e+01 | 1,1e+00 | 1,0e+00 | 1,74 | 1 | 0 | -0,003 |
| | | | | | | | | |
| NH ₃ | -0,05 | | 5,57e-06 | 0 | -5,25 | 1 | 0 | -13,63 |
| CO ₂ | -0,40 | | 1,3e+00 | 46,25 | 0,14 | 1 | 0 | -1,21 |
| CH ₄ | -0,05 | | 1,6e+00 | 19,94 | 0,21 | 1 | 0 | -1,05 |
| N ₂ | -0,003 | | 1,5e+00 | 32,13 | 0,18 | 1 | 0 | -1,13 |
| H ₂ O | -0,24 | | 1,22e-01 | 1,67 | -0,92 | 1 | 0 | -3,64 |
| | | | | | | | | |
| CaCO ₃ | -1,13 | | 1,00e+00 | 100 | 0 | 1 | 0 | 0 |

Параметры газа

| Компоненты | фугитивность | log фугитив. | парц. давл. | log парц. давл. | log коэф. фугитив. | коэф. фугитив. |
|------------------|--------------|--------------|-------------|-----------------|--------------------|----------------|
| NH ₃ | 1,21e-06 | -5,92e+00 | 1,21e-06 | -5,92e+00 | 0 | 1 |
| CO ₂ | 2,97e-01 | -5,27e-01 | 2,97e-01 | -5,27e-01 | 0 | 1 |
| CH ₄ | 3,52e-01 | -4,54e-01 | 3,52e-01 | -4,54e-01 | 0 | 1 |
| N ₂ | 3,25e-01 | -4,89e-01 | 3,25e-01 | -4,89e-01 | 0 | 1 |
| O ₂ | 1,00e-70 | -7,17e+01 | 1,00e-70 | -7,17e+01 | 0 | 1 |
| H ₂ O | 2,63e-02 | -1,58e+00 | 2,63e-02 | -1,58e+00 | 0 | 1 |

Концентрационное распределение катионов, анионов и растворенных газов в водном растворе (табл.2): Ca²⁺, CaCO₃, CaOH⁺, HCO₃⁻, NH₄⁺, CO₂, Ca(HCO₃)⁺, HCOO⁻, HCOOH, NH₃, CaCHO₂⁺, Ca(CHO₂)₂, HCO₂⁻, H₂CO₂, CH₃OH, N₂, NH₄(CH₃COO)₂⁻, OH⁻, H⁺, H₂O; с включением - CaCO₃; газовой фазы - NH₃, CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O показало, что в системе: Ca(HCOO)₂ - NH(CONH₂)₂ - H₂O водородный показатель уменьшается незначительно от 6,98 до 6,84; при 298,15 К: pH = 6,85, ΔG = -2,06 МДж, ΔH = -2,22 МДж, ΔS = 1,12 кДж/К; ΔU = -2,23 МДж, Ср = 0,32 кДж, Eh = -0,24 В, т.е. среда раствора слегка восстановительная.

Таким образом, в результате проведенных исследований найдены равновесные составы и концентрации не только отдельных индивидуальных компонентов, а и частиц, т.е. катионов и анионов в растворе, что важно при расчете движущей силы процесса массопереноса в пределах отдельной фазы и через поверхности контакта их взаимодействия.

Выводы

1. Изучена трехкомпонентная система: Ca(HCOO)₂ - NH(CONH₂)₂ - H₂O методом изотермической растворимости при фиксированной температуре, равной 298 К. Изотерма растворимости системы характеризуется полями кристаллизации биурета и формиата кальция. Растворимость формиата кальция составляет 14,1 масс. % и почти не изменяется под действием биурета. Растворимость биурета понижается с 5,25 до 2,23 масс. %. Эвтоническая точка соответствует составу раствора: биурет - 3,99 масс. % и 13,03 масс. % формиата кальция. Между компонентами образования новых химических соединений и фаз переменного состава не происходит.

2. Показано, что в системе комплексное соединение не образуется, а присутствует только механическая смесь солей, где имеет место концентрационное распределение катионов, анионов и растворенных газов. Процессы моделирования системы: Ca(HCOO)₂ - NH(CONH₂)₂ - H₂O в пределах изменения температуры от 283 до 303 К и давлении 10⁵ Па позволили установить физико-химические и термодинамические ее характеристики и показали наличие твердой фазы типа CaCO₃ в растворе за счет деструкции формиата кальция.

3. Концентрационное распределение катионов, анионов и растворенных газов в водном растворе показали сложный характер рассматриваемой системы, где присутствуют: Ca²⁺, CaCO₃, CaOH⁺, HCO₃⁻, NH₄⁺, CO₂, Ca(HCO₃)⁺, HCOO⁻, HCOOH, NH₃, CaCHO₂⁺, Ca(CHO₂)₂, HCO₂⁻, H₂CO₂, CH₃OH, N₂, NH₄(CH₃COO)₂⁻, OH⁻, H⁺, H₂O; твердой фазе - CaCO₃; газовой фазе - NH₃, CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O.

4. Отмечено, что в пределах изменения температуры от 283-303 К в системе: Ca(HCOO)₂ - NH(CONH₂)₂ - H₂O водородный показатель уменьшается от 6,98 до 6,84; при 298,15 К: pH = 6,85, ΔG = -2,06 МДж, ΔH = -2,22 МДж, ΔS = 1,12 кДж/К; ΔU = -2,23 МДж, Ср = 0,32 кДж, Eh = -0,24 В.

5. Результаты исследований позволили установить равновесные составы и концентрации не только отдельной твердой фазы в смеси, а также и частиц, т.е. катионов и анионов в растворе, что важно при расчете движущей силы процесса массопереноса в пределах отдельной фазы и через поверхности контакта их взаимодействия.

Условные обозначения

Ср - теплоемкость, кДж; E_h - электродный потенциал, В; f - коэффициент активности; G (T, P) - потенциал Гиббса; G - энергия Гиббса, МДж; g - вес, %; H (S, P) - изобарно-изоэнтروпийный потенциал; H - энтальпия, МДж; I - ионная сила раствора; pH - водородный показатель; P - давление, Па; S (H, P) - изобарно-изоэнтальпийный потенциал; S (U, V) - изохорно-изоэнергетический потенциал; S - энтропия, кДж/К; T, t, - температура К, °С; U - внутренняя энергия, МДж; U (S, V) - изохорно-изоэнтропийный потенциал; V - объем, м³; ж, г, тв - жидкая, газовая твердая фаза.

Литература

1. Анцышкина А.С., Порай-Кошиц М.А., Иткина Л.С., Портнова С.М. Стереохимия двойных формиатов // Журн. неорганической химии, 1985. - Т.30. - С.1923-1933.
2. Лященко А.К., Портнова С.М., Петрова Е.В. О связи вида изотерм растворимости и ионных взаимодействий в водных растворах на примере формиатных систем // Журн. неорганической химии, 1983. - Т.28. -вып.10. - С.2650-2656.
3. Шайкиева Н.Т., Ахматова Ж.Т., Кадыркулова С.О. Фазовые равновесия в тройных водно - солевых системах с участием амидов кислот, карбоксилатов двухвалентных металлов // Вестник КНУ им. Баласагына. Бишкек, 2010. -Сер.3.- В.1.- С.65-70.
4. Самбаева Д.А., Шайкиева Н.Т., Маймеков З.К. Равновесные составы и концентрации компонентов в системе: аллофанамида - формиата цинка – вода и их энергетические характеристики при T= 298 К, P= 0,1 МПа // Известия вузов. Бишкек, 2010. -№5.- С.65- 69.
5. Шайкиева Н.Т., Самбаева Д.А., Маймеков З.К. Энергетические характеристики системы: аллофанамида - формиата бария - вода и равновесные составы компонентов при T=298 К, P=0,1 МПа // Вестник КРСУ. Бишкек, 2011. -№11. -Т.11. -С.137- 140.
6. Шайкиева Н.Т., Ахматова Ж.Т., Кадыркулова С.О. Исследование фазовых в тройной водно–солевой системе Mn(HCOO)₂–NH(CONH₂)₂–H₂O при 25 °С // Известия вузов. Бишкек, 2012. -№1. -С.69-72.
7. Шайкиева Н.Т. Исследование фазовых равновесий тройной водно – солевой системе Cu(HCOO)₂ – HCONH₂ – H₂O при 25°С // КазНУ. Серия химическая. Алматы, 2014.- № 2. -С.87-92.
8. Шайкиева Н.Т. Изучение комплексообразования в системе Yb(HCOO)₃ – NH(CONH₂)₂ – H₂O при 25 °С //Наука и новые технологии. Бишкек, 2014.- №4. -С.162-164.
9. Шайкиева Н.Т., Ахматова Ж.Т., Арзыбаев М.А., Исаев М.А. Изучение острой токсичности и физиологической активности соединения Mn(HCOO)₂ · 2NH(CONH₂)₂ · H₂O // Журн. “Проблемы современной науки и образования”. Москва, 2016.- № 11 (53). - С. 23-26.
10. Karpov I.K. The convex programming minimization of five thermodynamic potential other than Gibbs energy in geo-chemical modeling/ Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A.// Amer. J. Sci. 2001. –P. 303, 281-311.
11. Михеев В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1977. -272 с.
- 12.Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.- 490 с.

УДК 621.564:621.785.92(575.2)(043.3

Абдуллаева Миргуль Пазылбековна, м.н.с.,
Абдуллаева Майрам Дукуевна, д.т.н.,
Арзиев Жоромамат, д.х.н.

Институт природных ресурсов Южного отделения НАН КР

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ “АСОЛ-К” С ДОБАВКОЙ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

Аннотация. Приведены результаты физико-химических исследований теплоносителя Асол-К с добавкой трансформаторного масла, которые выявили возможность применения его в промышленных системах обогрева и охлаждения.

Ключевые слова: низкотемпературный теплоноситель Асол-К, трансформаторное масло, ингибиторы коррозии, температура замерзания, плотность, вязкость, теплоемкость, теплопроводность.

ТРАНСФОРМАТОРДУК МАЙ КОШУЛГАН АСОЛ-К ЖЫЛУУЛУК ТАШЫГЫЧЫНЫН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИН ИЗИЛДӨӨ

Аннотация. Трансформатордук май кошулган Асол-К жылуулук ташыгычын физика-химиялык касиеттери изилденип, жылытуучу жана муздатуучу өндүрүштүк системаларда колдонуу мүмкүнчүлүгүн көрсөткөн жыйынтыгы берилди.

Негизги сөздөр: төмөнкү температуралуу жылуулук ташыгыч Асол-К, трансформатордук май, коррозиянын ингибиторлору, тоңуу температурасы, тыгыздык, илешимдүүлүк, жылуулук сыйымдуулук, жылуулук өткөрүмдүүлүк.

INVESTIGATIONS OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE «ASOL-K» THERMAL SOLVENT WITH THE ADDITIVE OF TRANSFORMER OIL

Abstract. The results of physico-chemical studies of the coolant Asol-K with the addition of transformer oil, which have revealed the possibility of its application in industrial heating and cooling systems, are presented.

Key words: low-temperature coolant Asol-K, transformer oil, corrosion inhibitors, freezing point, density, viscosity, heat capacity, thermal conductivity.

Одним из перспективных направлений применения солнечной энергии является преобразование ее в низкопотенциальное тепло и использование в системах солнечного теплоснабжения. В таких системах, как правило, используются низкотемпературные теплоносители.

Отсутствие качественных и высокоэффективных низкотемпературных теплоносителей приводит к необходимости использовать воду. Однако вода, обладая хорошими теплофизическими свойствами и будучи недефицитной, имеет существенный недостаток – относительно высокую температуру замерзания (0°C).

Это делает невозможной эксплуатацию систем солнечного теплоснабжения в зимнее время. Кроме того, вода, даже дистиллированная, вызывает интенсивную коррозию металлов систем солнечного теплоснабжения.

Из низкотемпературных растворов органических веществ, применяющихся в качестве теплоносителей, в первую очередь следует отметить этиленгликоль. Этиленгликолевые теплоносители, используемые на протяжении многих лет, хорошо зарекомендовали себя в качестве теплоносителей, но они имеют ряд существенных недостатков, главный из которых

– токсичность. LD_{50} для человека составляет 0,79г/кг, а ПДК в воздухе – 5мг/м³.

Наряду с теплоносителями, имеющими органическую основу, применяются также солевые теплоносители. Они, как правило, менее токсичны. Некоторые из них (например, хлорид кальция, хлорид лития) имеют достаточно низкую температуру замерзания, но в то же время имеют ряд недостатков, главный из которых – коррозионная активность.

Разработка и исследование низкотемпературных теплоносителей, лишенных вышеуказанных недостатков, является актуальной задачей. Нами, данная задача можно сказать решена, так как разработаны экологически чистые, коррозионнонеактивные, имеющие хорошие теплофизические свойства и работоспособные в широком температурном интервале теплоносители на основе карбоната калия, нитрата магния, этилкарбитола, этилового спирта, хлорида натрия и пропиленгликоля. На эти разработанные низкотемпературные теплоносители получены авторские свидетельства Российской Федерации и патенты Кыргызской Республики [1-8].

Разработанный нами теплоноситель на основе карбоната калия, который имеет торговое название «Асол-К» в настоящее время производится в России, Швейцарии и применяются в системах отопления пассажирских вагонов железнодорожного транспорта и системах охлаждения холодильной и пищевой промышленности этих стран. Однако при эксплуатации теплоносителя «Асол-К» были зафиксированы утечки, особенно через резиновые прокладки. Зафиксированные утечки через резиновые прокладки показывают, что некоторое набухание резины (практически в пределах 2–5 %) необходимо.

В связи с этим нами проведена экспериментальная работа по выбору

компонента, вызывающего набухания резины в растворе теплоносителя «Асол-К», так как при использовании на практике, теплоносители неизбежно контактируют с резиной (это шланги, прокладки или сальники). В ГОСТе 28084-89 на жидкости охлаждающие, низкотемпературные указано, что при контакте с теплоносителем набухание резины не должно превышать 5%.

Для оценки агрессивного воздействия теплоносителя на резину определяли величину ее сопротивления набуханию или усадке, которые характеризуются изменением массы и объема образцов после испытания. Результаты исследований по выбору компонента вызывающего набухание резины показали, что в качестве такого компонента можно использовать трансформаторного масла и установлено, что 1% трансформаторное масло в теплоносителе «Асол-К»:

1. Вызывает набухание резины на 4,5%, что обеспечивает отсутствие подтекания теплоносителя.

2. Уменьшает испарение воды из теплоносителя вследствие образования на поверхности жидкости маслянистой пленки.

3. Маслянистая пленка на поверхности теплоносителя замедляет диффузию в него кислорода и углекислого газа из атмосферы.

Далее исследованы физико-химические свойства теплоносителя «Асол-К» с 1% содержанием трансформаторного масла, т.е. теплоносителя «Асол-К» с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Плотность теплоносителя измерялась в интервале температур 10-80°С. Полученные данные приведены в таблице 1. Для сравнения там же указаны плотность воды и 60%-ного раствора этиленгликоля (по литературным данным).

Таблица 1. Зависимость плотности теплоносителей от температуры

| Температура, °С | Плотность, г/см ³ | | |
|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------|
| | “Асол-К” с трансформаторным маслом | 60% -ный раствора этиленгликоля [9] | Вода [10] |
| 10 | 1,491 | 1,083 | 0,9997 |
| 20 | 1,488 | 1,077 | 0,9983 |
| 30 | 1,485 | 1,071 | 0,9957 |
| 40 | 1,478 | 1,064 | 0,9923 |
| 50 | 1,471 | 1,057 | 0,9881 |
| 60 | 1,465 | 1,051 | 0,9832 |
| 70 | 1,458 | 1,044 | 0,9832 |
| 80 | 1,449 | 1,036 | 0,978 |

Вязкость теплоносителя измерялась в интервале температур от 0⁰ до 80⁰С. Полученные результаты приведены в таблице 2. Для сравнения приведены и литературные данные о вязкости 60%-ного раствора этиленгликоля.

Таблица 2. Зависимость вязкости теплоносителей от температуры

| Температура, °С | Вязкость теплоносителя | | Вязкость 60% раствора этиленгликоля [9] | |
|-----------------|------------------------|---------------------|---|---------------------|
| | Динамическая, Спз | Кинематическая, сСт | Динамическая, Спз | Кинематическая, сСт |
| 0 | 16,8 | 10,9 | - | - |
| 10 | 11,6 | 7,05 | - | - |
| 20 | 7,68 | 5,16 | - | - |
| 27 | - | - | 4,08 | 3,77 |
| 30 | 5,78 | 3,88 | - | - |
| 38 | - | - | 2,89 | 2,72 |
| 40 | 4,64 | 2,95 | - | - |
| 49 | - | - | 2,17 | 2,05 |
| 50 | 3,68 | 2,42 | - | - |
| 60 | 2,89 | 1,96 | - | - |
| 71 | - | - | 1,34 | 1,28 |
| 80 | 2,17 | 2,46 | - | - |

Как видно из приведенных данных, динамическая вязкость теплоносителя в интервале температур 20-80°C в 1,6-1,7 раз больше, чем вязкость 60%-ного раствора этиленгликоля и 6,5-7,5 раз больше, чем вязкость воды. Для сравнения в таблице 2 даны кинематическая вязкость теплоносителя и вычисленное нами значение динамической вязкости 60%-ного раствора этиленгликоля по данным кинематической вязкости и плотности.

Исследовано изменение свойств улучшенного состава теплоносителя «Асол-К» с добавкой трансформаторного масла при его концентрировании и разбавлении. При практическом использовании теплоносителя возможно его концентрирование за счет испарения воды. Это соответственно вызывает необходимость добавления воды с целью компенсации утерянной. Поэтому изучалось изменение физических свойств теплоносителя при концентрировании путем испарения воды и разбавлении водой. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Изменение физических свойств улучшенного состава теплоносителя «Асол-К» от его разбавления и концентрирования

| Изменения объема теплоносителя, в % по объему | Температура замерзания, °С | Плотность, ρ, г/см ³ при 20° С | Вязкость, сПз при 20°С | Температура кипения, °С |
|---|----------------------------|---|------------------------|-------------------------|
| -20 ^x | -46 | 1,59 | 15,9 | - |
| -10 | -56 | - | 11,2 | - |
| 0 | -58 | 1,483 | 7,68 | 113 |
| 10 | -46 | 1,455 | 6,65 | 111 |
| 20 | -35 | 1,43 | 5,2 | - |
| 30 | -31 | 1,359 | 4,55 | 110 |
| 40 | -26 | 1,375 | 4,06 | - |
| 50 | -22 | 1,34 | 3,36 | 109 |
| 70 | -20 | 1,32 | 2,95 | 108 |
| 100 | -16 | 1,28 | 2,56 | 107 |

знак «-» концентрирование теплоносителя путем упаривания воды.

Из приведенных данных видно, что концентрирование даже на 10% по объему приводит к резкому увеличению вязкости теплоносителя, хотя температура замерзания остается на одном уровне, а при разбавлении теплоносителя водой, например, на 20 % (по объему) его вязкость уменьшается на 30% и составляет уже 5,2 сПз. Температура замерзания повышается до -35°, а плотность уменьшается всего на 0,053 г/см³, при таком разбавлении концентрация компонентов теплоносителя уменьшается примерно на 12%. Следовательно, концентрирование теплоносителя за счет испарения воды является нежелательным явлением, а разбавление его водой вполне допустимо.

При разбавлении теплоносителя водой температура замерзания, теплоемкость и теплопроводность повышаются, а плотность и вязкость уменьшается. Таким образом, разбавление теплоносителя, помимо экономии последнего, приводит к улучшению его качеств. Поэтому в зависимости от климатических условий местности рекомендуется применять теплоносители с различными температурами замерзания.

Далее изучили коррозионное поведение металлов в теплоносителе «Асол-К» с трансформаторным маслом. Испытания коррозионной стойкости металлов проводили в неразбавленном теплоносителе, в теплоносителе разбавленном водой на 20% по объему при температуре 70°C (изредка температуру повышали до 95-100°C на 1-1,5 часа в течение дня).

Следует отметить, что образцы стали после испытания имели в большинстве случаев первоначальный вид, изредка они приобретали матовый оттенок. На всех образцах не были обнаружены следы коррозии.

Результаты опытов приведены на таблицах 4 и 5. Из данных приведенных в таблицах видно, что скорость коррозии образцов из стали ст.3 очень низка.

Таблица 4. Коррозионная стойкость образца углеродистой стали ст. 3 в растворах теплоносителя «Асол-К» с трансформаторным маслом

| Наименование теплоносителя | Изменение массы образцов, Δm , г | Среднее, Δm , г | K, г/м ² сутки | K, мм/год |
|--------------------------------|--|-------------------------|---------------------------|---------------------|
| Неразбавленный теплоноситель | -0,0001 | 0,0006 | $4,23 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ |
| | -0,0002 | | | |
| | +0,0001 | | | |
| | -0,0002 | | | |
| | 0,0000 | | | |
| Разбавленный на 20 % по объему | -0,0003 | 0,0009 | $5,49 \cdot 10^{-3}$ | $2,9 \cdot 10^{-4}$ |
| | -0,0002 | | | |
| | -0,0002 | | | |
| | +0,0002 | | | |

Примечание:

1. общее время испытания 650 часов, из них 162 часов при $T=70^{\circ}\text{C}$ и 10 часов при $95 - 100^{\circ}\text{C}$;
2. значение K дано за время 162 часов, значения коррозии в мм/год даны в предположении, что образцы корродируют равномерно;
3. знак «+» – прирост, «-» – убыль массы.

Таблица 5. Коррозионная стойкость алюминиевого сплава АД-1 в растворах теплоносителя «Асол-К» с трансформаторным маслом

| Наименование теплоносителя | Изменение массы образцов: Δm , г | Среднее Δm , г | K, г/м ² сутки | K, мм/год |
|-------------------------------|--|------------------------|---------------------------|----------------------|
| Неразбавленный теплоноситель | +0,0004 | 0,00037 | $1,08 \cdot 10^{-2}$ | $1,36 \cdot 10^{-3}$ |
| | +0,0005 | | | |
| | +0,0003 | | | |
| | -0,0002 | | | |
| Разбавленный на 20% по объему | +0,0003 | 0,0002 | $6,26 \cdot 10^{-3}$ | $7,07 \cdot 10^{-4}$ |
| | -0,0002 | | | |
| | +0,0001 | | | |
| | +0,0002 | | | |

Примечание – См. примечание к таблице 4

Из данных таблицы 5 следует, что почти у всех образцов из алюминиевого сплава в условиях опыта наблюдается прирост массы. Визуальное рассмотрение этих образцов показало, что они имеют матовый оттенок за счет образования пленки. Эту пленку можно удалить, но не до конца. Следы питтинговой коррозии не были обнаружены. Полученные данные о скорости коррозии говорят о том, что исследованные образцы алюминия устойчивы в теплоносителе.

Таким образом, исследование физико-химических свойств теплоносителя “Асол-К” с добавкой трансформаторного масла выявило возможность применения его в качестве низкотемпературного теплоносителя в системах солнечного теплоснабжения и других промышленных системах обогрева и охлаждения – всюду, где сейчас применяются коррозионноактивные растворы хлорида кальция и токсичного этиленгликоля.

Литература

1. А.с. 1527246 СССР. Низкотемпературный теплоноситель / В. П. Баранник, Т.Х.Чен, М.Д.Абдуллаева, С.И.Смирнов, Г.Н.Мансуров -№ 4326655/31; Заявл.08.09.87; Оpubл.07.12.89. Бюл.№45.
2. Пат.814 КГ, МКИ С-09К 5/00. Хладоноситель / М.Д. Абдуллаева (Кыргызстан).- 20040065.1; Заявл. 24.0208.2004; Оpubл. 30.09.2005, Бюл.№9.
3. Пат.775 КГ, МКИ С 09К5/00. Экологически чистый хладоноситель / М. Д. Абдуллаева, В.П.Баранник (Кыргызстан). - №20030121.1; Заявл. 06.08.2003; Оpubл.30.04.2005, Бюл.№4.
4. Пат.776 КГ, МКИ С09К 5/00. Солевой теплоноситель-антифриз / М. Д. Абдуллаева, Б.М.Мурзубраимов (Кыргызстан).-№20030122.1; Заявл.06.08.2003; Оpubл.30.04.2005, Бюл.№4.
5. Пат.977 КГ. Экологически безопасный антифриз «Экосол» /М.Д.Абдуллаева, В.П.Баранник (Кыргызстан). - №20050115.1; Заявл.27.10.2005 ; Оpubл.31.07.2007. Интеллектуалдык менчик №8/2007 с.19
6. Пат.978 КГ, МКИ С09К 5/00. Нетоксичный теплохладоноситель / М. Д. Абдуллаева (Кыргызстан). - №20050114.1; Заявл.27.10.2005; Оpubл.31.07.2007, Интеллектуалдык менчик №8/2007 с.19
7. Пат. 1396 КГ, МКИ С 09К5/00. Ингибиторы коррозии для антифриза /М. Д. Абдуллаева (Кыргызстан). - №20100042.1; Заявл.23.03.2010 Оpubл.30.10.2011, Бюл.№10.
8. Абдуллаева, М.Д. Разработка и исследование нетоксичных низкотемпературных теплоносителей для систем солнечного теплоснабжения [Текст] : автореф.дисс. докт. техн. наук / М.Д. Абдуллаева. - М. 2012. – С.3-44.
9. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости: Справочное руководство / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия,1979. -360 с.
10. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ: Справочник /С.Н.Богданов, С.И.Бурцев, О.П.Иванов, А.В. А.В.Куприянова, под ред. С.Н.Богданова. Гос.акад. холода и пищевых технологий. – изд., перераб.и доп. – СПб.: СПбГАХПТ, 1999. -308с.

УДК 533.9: 537.52 (575.2) (04)

Мамбетжанова Нурила Нарынбековна,
аспирант, кафедра ЮНЕСКО физической и коллоидной химии,
Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына;

Керимбаева Алина Джекшенбековна,
преподаватель, Кыргызская государственная медицинская академия;

Зарипова Анар Аскарбековна,
доктор химических наук, профессор, Кафедра ЮНЕСКО физической и коллоидной химии,
Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына;

Жоробекова Шарипа Жоробековна,
доктор химических наук, профессор, академик НАН КР,
Институт химии и фитотехнологий

СИНТЕЗ ГУМИНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА И НЕОДИМА

Аннотация: Изучено влияние условий получения наночастиц гидроксида железа и неодима, с последующей стабилизацией их макромолекулой гуминовых кислот, на формирование структуры и трансформацию фазового состава нанокompозитов. Идентификация полученных образцов нанокompозитов была проведена с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, Мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, с последующим определением магнитных характеристик: коэрцитивной силы, остаточной намагниченности насыщения и максимальной намагниченности. Введение наночастиц редкоземельных элементов в структуру гуминовых нанокompозитов, в частности гидроксида неодима, приводит к появлению люминесцентных центров, что позволяет, варьируя оптимальную концентрацию редкоземельного иона в материале, изменять интенсивности свечения этих центров.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, наночастицы магнетита, наночастицы редкоземельных элементов, наночастицы гидроксида неодима, нанокompозиты, полимерные наносорбенты.

НЕОДИМ МЕНЕН ТЕМИРДИН ГИДРОКСИДИНИН НАНОБӨЛҮКЧӨЛӨРҮН КАМТЫГАН ГУМИНДИК НАНОКОМПОЗИТТЕРДИ СИНТЕЗДӨӨ

Аннотация: Нанокompозиттердин фазалык курамын трансформациялоо жана структурасын калыптандыруу үчүн гумин кислоталарынын макромолекулалары менен турукташтырылган, неодим жана темирдин гидроксиддеринин нанобөлүкчөлөрүн алууга таасир этүүчү шарттар изилденди. Алынган нанокompозиттердин үлгүлөрү чагылдыруучу электрондук микроскопия, Мессбауэрдик спектроскопия, рентгендик дифракциялоо ыкмаларын колдонуу менен, коэрцитивдик (мажбурлоо) күчү, максималдуу магниттөө сыяктуу бир катар магниттик өзгөчөлүктөрүн эске алуу менен аныкталды. Гуминдик нанокompозиттердин курамына сейрек кездешүүчү элементтердин нанобөлүкчөсүн киргизүү, атап айтканда неодимдин гидроксиди, материалдагы сейрек кездешүүчү иондордун оптималдуу концентрациясын ар кандай өзгөртүү менен люминесценттик борборлордун пайда болуусуна алып келет да жарыктын интенсивдүүлүгүн өзгөртүүгө шарт түзөт.

Негизги сөздөр: гумин кислоталары, магнетиттин нанобөлүкчөлөрү, сейрек кездешүүчү элементтердин нанобөлүкчөлөрү, неодимдин гидроксидинин нанобөлүкчөлөрү, нанокompозиттер, полимердик наносорбенттер.

SYNTHESIS OF HUMIC NANOCOMPOSITES CONTAINING NANOPARTICLES OF IRON HYDROXIDE AND NEODYMIUM

Abstract: the effect of the conditions for obtaining iron and neodymium hydroxide nanoparticles, with subsequent stabilization by their macromolecule of humic acids, on the formation of the structure and the transformation of the phase composition of nanocomposites was studied. The identification of the obtained samples of nanocomposites was carried out using transmission electron microscopy, Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction, followed by the determination of the magnetic characteristics: coercive force, residual saturation magnetization, and maximum magnetization. The introduction of rare-earth element nanoparticles into the structure of humic nanocomposites, in particular, neodymium hydroxide, leads to the appearance of luminescent centers, which, by varying the optimum rare-earth ion concentration in the material, changes the luminescence intensities of these centers.

Key words: humic acid, magnetite nanoparticles, nanoparticles of rare earth elements, neodymium hydroxide nanoparticles, nanocomposites, polymer nanosorbent.

Известно, что физико-химические методы синтеза и исследования наночастиц еще недостаточно развиты, поэтому нередко затруднительно получить достаточно полную характеристику полученных объектов и их свойств [1-2]. Отмечается, что свойства наночастиц очень чувствительны к нестабильности параметров технологии получения. В связи с этим представляют интерес новые методы синтеза наночастиц с магнитными свойствами. К числу новых относятся биотехнологические методы получения наночастиц. При всех известных способах получения исходно они находятся в агрегированном состоянии. Агрегативная устойчивость наночастиц в полимерной матрице определяется возможностью пространственного расположения, фазовым распределением, электростатическим взаимодействием [3-4]. В качестве полимерного носителя – стабилизатора могут быть использованы вещества различной природы: неорганической и полимерной, в частности, гуминовые кислоты. Последние, проявляя протекторные свойства по отношению к тяжелым металлам и органическим токсикантам, одновременно могут выступать в качестве эффективных стабилизаторов наночастиц, характеризующихся магнито-активными и люминесцентными свойствами. Это позволяет использовать макромолекулы гуминовых кислот в качестве стабилизаторов наночастиц, для получения гибридных наноконпозитов [5-6].

В этой связи, исследование, посвященное выявлению закономерностей получения наночастиц гидроксида железа и неодима, с последующей их стабилизацией и изучением состава, структуры, свойств полученных гуминовых наноконпозитов, в частности изы-

скание областей их практического применения является актуальным.

Экспериментальная часть.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись наноконпозиты, полученные на основе гуминовых кислот, содержащие наночастицы гидроксида железа и неодима.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи исследования:

-синтез гибридных наноконпозитов на основе гуминовых кислот,

-физико-химическая характеристика синтезированных наноконпозитов, полученных на основе гуминовых кислот.

Гибридные магнито - активные наноконпозиты были получены при использовании гумата натрия (бурый уголь месторождения Кызыл-Кия, рН 9.5, зольность-10%).

Для получения наноконпозита были проведены серии экспериментов с вариацией состава: магнитные частицы железа и неодима, на основе полимерных материалов.

Получение наноконпозита Fe_3O_4 - ГК (*in situ*):

Для синтеза был использован метод совместной модификации *in situ*, который позволил провести синтез наноконпозита при температуре 40-60°C вместо комнатной; варьировать введение гуминовых кислот в реакционную систему после удаления избытка NH_4OH , промывая коллоидную суспензию дистиллированной водой.

Синтез кристаллогидрата $FeCl_2 \cdot 4H_2O$: К смеси из 20 мл воды и 12 мл HCl (плотность 1.19 г/мл) в фарфоровой ступке постепенно

добавляли 7.5 г железных опилок, при этом наблюдали интенсивное выделение водорода. После охлаждения раствор фильтровали и выпаривали, затем фильтрат охлаждали, отделяли полученные голубые кристаллы и сушили в вакууме.

Получение магнитных частиц Fe_3O_4 : Тонко - дисперсный магнетит получали по следующей методике: соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.60г) и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9.35 г) смешали в реакционном сосуде. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 35 мл NH_4OH (25%).

Получение магнитных частиц α - Fe_2O_3 : тонко - дисперсные наночастицы α - Fe_2O_3 получали по следующей методике: соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.60г) и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (9.35 г) смешали в реакционном сосуде. Проведение окисления в интервале pH от 2 до 4.5 при температуре 80-95°C с одновременным введением в исходную окисляемую массу в качестве затравки кристаллов α - Fe_2O_3 (до 10% от общего содержания железа) приводит к получению фазово чистого продукта - частиц α - Fe_2O_3 .

Получение магнитных частиц γ - $\text{FeO}(\text{OH})$: в случае использования в качестве исходного вещества FeCl_3 при окислении в слабощелочной среде ($2\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+} < 1$ и $\text{pH} \leq 7$) при температурах не более 25-30°C возможно получение фазово чистых анизотропных частиц γ - $\text{FeO}(\text{OH})$. Эти частицы представляют собой «снопики» из отдельных игольчатых кристаллов.

В сильнощелочной области ($2\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+} > 1$ и $\text{pH} \geq 12$) образуются кристаллы α - $\text{FeO}(\text{OH})$.

Проведение окисления в слабощелочной области ($2\text{OH}^-/\text{Fe}^{2+} = 1$ и $\text{pH} \approx 9-10$) приводит к изменению механизма процесса и образованию продуктов окисления, минуя стадию получения промежуточных соединений. При невысоких температурах образуется смесь кристаллических частиц α - $\text{FeO}(\text{OH})$ и Fe_3O_4 . Повышение температуры окисления до значений выше 60-70°C приводит к образованию фазово чистых частиц Fe_3O_4 кубической формы.

Получение нанокомпозита Fe_3O_4 - ГК и $\text{FeO}(\text{OH})$ - МГК (*ex situ*):

Темные продукты реакции после промывания разбавлялись дистиллированной водой (около 90 мл). Затем в систему вводили необходимое количество гумата (9- 11 г) или модифицированных гуминовых кислот (5-10 г). Реакционная система перемешивалась при 25°C, в течение 1 часа, полученный композит помещали в эксикатор с P_2O_5 , на два дня. После этого продукт сушили в вакууме при 40°C.

Механохимический метод получения магнитоактивных нано-гибридных композитов:

5 г магнетита, полученного согласно методике описанной выше, и 50 г гуминовых кислот поместили в агатовую капсулу с агатовыми шариками. Затем капсулу укрепили в шаровой мельнице (FritschPulverisette, объем $4 \cdot 10^{-4}$ м³, 1200 обор/мин) и промолотли смесь в течение 30 минут. Все продукты были получены в инертной атмосфере.

Для получения наночастиц Fe_3O_4 был также использован модифицированный метод «старения».

Получение магнитных частиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$: в случае использования в качестве исходного вещества $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ при окислении в сильнощелочной области ($\text{pH} \geq 10-12$) при температурах не более 25-50°C возможно получение частиц $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Эти частицы представляют собой «снопики» из отдельных игольчатых бледно-фиолетовых кристаллов.

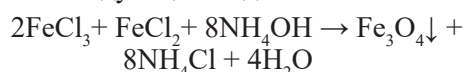
Получение нанокомпозита $\text{Nd}(\text{OH})_3$ - ГК и Fe_3O_4 - ГК (*ex situ*):

Темные продукты реакции после промывания разбавлялись дистиллированной водой (около 90 мл). Затем в систему вводили необходимое количество гумата (9- 11 г) или модифицированных гуминовых кислот (5-10 г). Реакционная система перемешивалась при 25°C, в течение 1 часа, полученный композит помещали в эксикатор с P_2O_5 , на два дня. После этого продукт сушили в вакууме при 40°C.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных образцов проводилось с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3.

2. Результаты и их обсуждение

Наночастицы Fe_3O_4 были получены модифицированным методом соосаждения. Осаждение наночастиц проводили из водных растворов солей $\text{Fe}^{II} + \text{Fe}^{III}$ в щелочной и инертной средах. Время синтеза наночастиц было сокращено от нескольких часов до 10-15 минут. В общем виде реакцию взаимодействия можно показать в следующем виде:



При использовании метода «старения» было выявлено, что для получения наночастиц с размером частиц более 30 нм предпочтительно проведение синтеза при определенной температуре. В противном случае, изменение температуры в процессе осаждения и в процессе старения осадка, в частности гидрок-

сида железа, может быть использован как еще один фактор, влияющий на средний размер наночастиц и их распределение по размерам. Этот процесс можно разделить на 2 стадии:

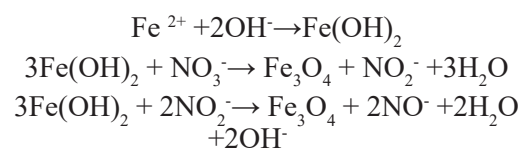
- осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из водного раствора соли Fe^{2+} при $t=10^\circ\text{C}$ (25°C) среды в инертной атмосфере аргона с использованием в качестве окислителя использовали нитрат натрия.

- процесс старения осадка в течение длительного времени при $t=40^\circ\text{C}$ (60°C) при термостатировании.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при $T_{\text{осажд}}=10^\circ\text{C}$ и $T_{\text{стар}}=40^\circ\text{C}$ получаются наночастицы с наиболее узким распределением по размерам и средним размером 80 ± 5 нм. Повышение $T_{\text{осажд}}$ от 10°C до 60°C приводит к уменьшению диаметра частиц и более широкому разбросу по размерам от 80 нм

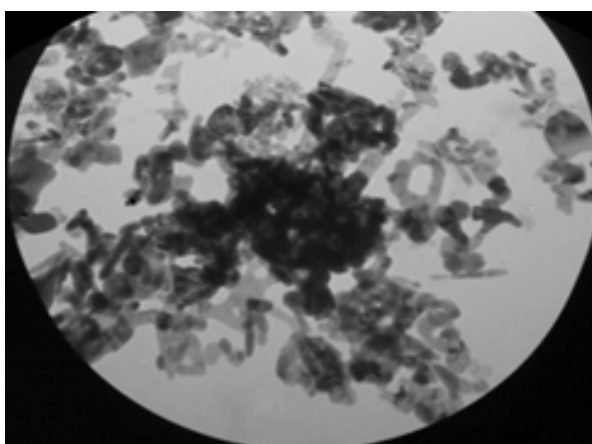
до 45 нм.

Метод старения можно представить уравнениями:

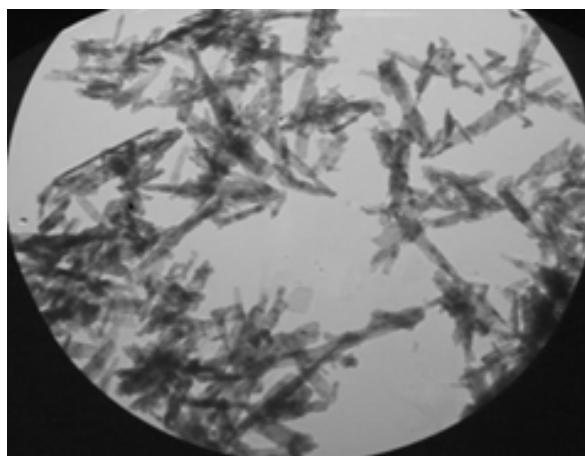


В результате реакции получали темно-окрашенные продукты.

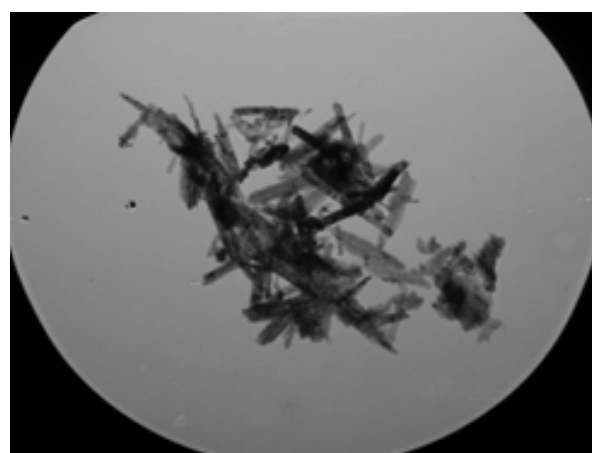
Для образцов оксидов железа полученных путем термической обработки соответствующих гидроксидов по результатам просвечивающей электронной микроскопии можно отметить некоторое уменьшение размера частиц (табл. 1, рис. 1-2).



а



б



в

На рисунке результаты реакции.

Таблица 1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии гидроксидов железа и неодима

| № образца | Распределение частиц по размерам |
|---------------------------|---|
| 1. FeO(OH) содерж-е НК | <ul style="list-style-type: none"> • частицы игольчатой формы с размером 20×150 нм; • частицы с размерами 50÷180 нм; |
| 2. FeO(OH) содерж-е НК | <ul style="list-style-type: none"> • частицы гексагональной формы размером от 50 до 100 нм; • игольчатые частицы - шириной от 20 нм, длиной до 250 нм; |
| 3. Nd(OH) ₃ | частицы гексагональной сингонии игольчатой формы размером 20×150 нм |
| 4. Nd(OH) ₃ | <ul style="list-style-type: none"> • игольчатые частицы шириной ~ 10 нм, длиной до 150 нм; • удлиненопластинчатые частицы шириной 20÷80 нм, длиной 70÷150 нм. |

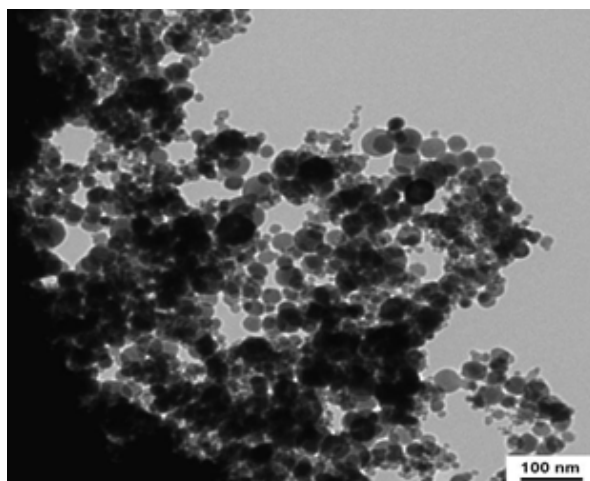


Рис. 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии при определении размеров частиц в образцах нанокompозита Nd(OH)₃-ГК, полученного методом химического соосаждения in situ.

Эти результаты согласуются с Мессбауэровскими спектрами (рис.3.).

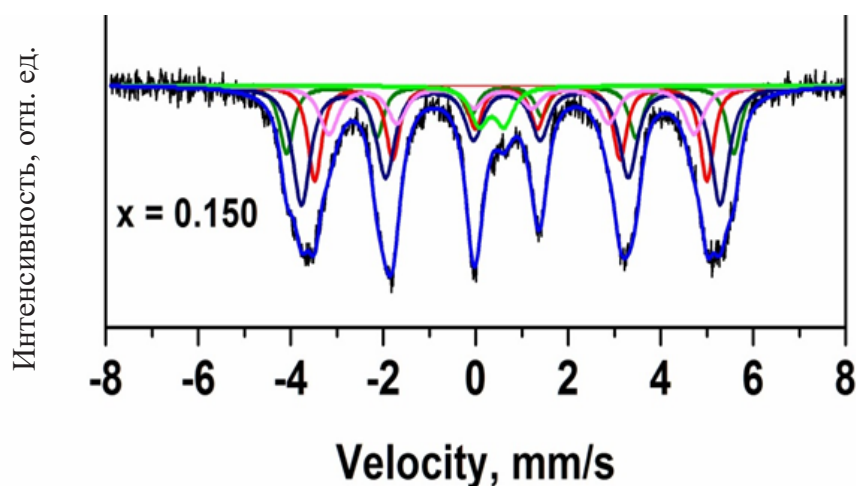


Рис.3. Мессбауэровские спектры наночастиц Fe₃O₄ (синий вн.), нанокompозита Fe₃O₄-ГК, полученного методом химического соосаждения in situ (красный), α- FeO(OH), полученного методом химического соосаждения in situ (розовый), нанокompозита Nd(OH)₃-ГК, полученного методом хи-

мического соосаждения *in situ* (зеленый),– полученных методом старения). нанокompозита, содержащего наночастицы магнетита и гидроксида неодима полученного методом химического соосаждения *in situ* (красный).

Для различных магнитных материалов характерны определенные значения индукции насыщения, определяемым магнитным моментом атома или молекулой магнитного носителя, выраженным через количество магнетонов Бора. Для синтезированных гибридных нанокompозитов были определены магнитные характеристики, представлены некоторые (табл.2).

Таблица 2. Магнитные свойства нанокompозитов на основе гуминовых кислот, содержащих наночастицы оксида и гидроксида железа, неодима

| Образец | Максим-я намагн-ть, А/м-г | Остаточная намагн-ть, А/м-г | Коэрцит-я сила, А/м-г | Прямоуг-ть петли гистерезиса |
|---|---------------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Fe_3O_4 | 33.6 | 4.14 | 86.8 | 0.12 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ (<i>in situ</i>) | 7.28 | 1.21 | 91.3 | 0.17 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ (<i>ex situ</i>) | 6.81 | 1.13 | 89.6 | 0.16 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ (мех) | 4.99 | 0.80 | 91.5 | 0.16 |
| $\alpha\text{-FeO(OH)}/\text{ГК}$ (<i>in situ</i>) | 5.28 | 0.95 | 89.9 | 0.15 |
| $\alpha\text{-FeO(OH)}/\text{ГК}$ (<i>ex situ</i>) | 4.81 | 0.87 | 82.5 | 0.12 |
| $\alpha\text{-FeO(OH)}/\text{ГК}$ (мех) | 4.49 | 0.80 | 79.5 | 0.11 |
| $\text{Nd(OH)}_3\text{-ГК}$ (<i>in situ</i>) | 7.05 | 1.15 | 89.6 | 0.15 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Nd(OH)}_3\text{-ГК}$ (<i>in situ</i>) | 9.65 | 2.86 | 93.6 | 0.16 |

Введение в структуру гуминовых нанокompозитов наночастиц редкоземельных элементов позволяет решить еще одну задачу, в частности появлением новых центров, характеризующихся люминесцентными свойствами. В этом случае, получение наибольшей интенсивности свечения люминесцентных центров будет сопровождаться определением оптимальной концентрации редкоземельного иона в материале. Выявлено, что при освещении монохроматическим излучением исследуемых образцов, наблюдается рост интенсивности свечения, который может быть вызван несколькими причинами: изменением количества центров люминесценции, увеличением интенсивности многократно рассеянного излучения, а также возрастанием оптического объема среды (рис.4.).

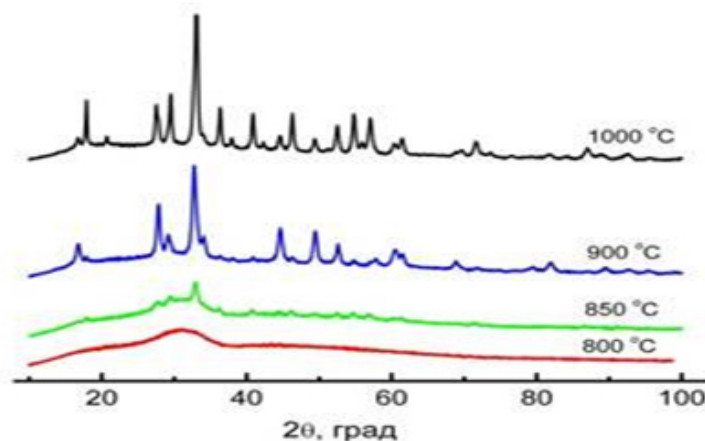


Рис.4. Дифрактограммы порошков, содержащих наночастицы неодима, синтезированных при разных температурах.

Следует отметить, что эти механизмы взаимно дополняют друг друга, то есть их действие может приводить к соответствующему увеличению выхода люминесценции (рис.5.).

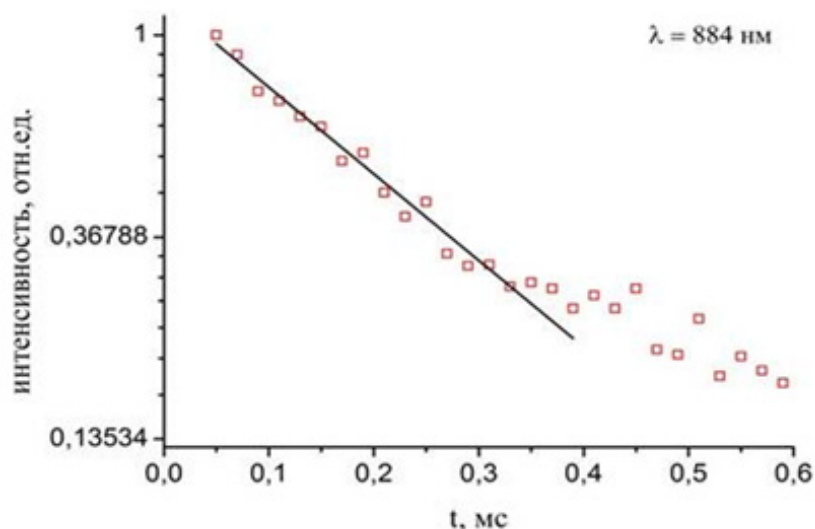


Рис.5. Кинетика затухания люминесценции ионов Nd^{3+} в нанокompозите, содержащего наночастицы гидроксида неодима (0.5 мол.%, $\lambda_{\text{em}}=884\text{nm}$).

Показано, что при повышении концентрации проявляется механизм пространственного ограничения, который обусловлен образованием ассоциатов - нелюминесцирующих димеров. Последние могут участвовать в создании поля многократно рассеянного излучения, величина которого растет пропорционально рассеивающему объему. С увеличением концентрации ассоциатов и димеров растет оптический объем, вследствие чего интенсивность люминесценции будет вновь возрастать. Концентрационное тушение и возбуждение люминесценции многократно рассеянным светом либо компенсируют друг друга, либо концентрационное тушение столь велико, что при увеличении концентрации происходит уменьшение квантового выхода люминесценции.

Таким образом, выявлено, что в зависимости от условий и механизмов, могут быть получены нанокompозиты, проявляющие разные химические и физические свойства. Это зависимость проявилась при определении магнитных свойств наночастиц и их агрегатов при воздействии магнитного поля, а также при изучении введения в структуру гуминовых нанокompозитов наночастиц редкоземельных элементов для получения наибольшей интенсивности свечения люминесцентных центров через нахождение оптимальной концентрации редкоземельного иона в материале.

Литература

1. Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Утегенова А.С. Новые гуминовые сорбенты для очистки минерализованных вод угольных шахт //Химический журнал Казахстана. - 2010. - №3. - С. 126-132.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. - М.:ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
3. Závěta K. et al. Superparamagnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles: Mössbauer spectroscopy and d.c. magnetic measurements // Czechoslov. J. Phys. 2006. Vol. 56, № 3. P. E83–E91.
4. Kim W. et al. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique // Talanta. 2012. Vol. 94. P. 348–352.
5. Scale up of magnetoseparation technology for removal of uranium and heavy metals using magnetoactive natural sorbents // Muratov V.S., Zaripova A.A., Kydraliev K.A, Dzhardimalieva G.I., Pomogailo S.I., Pomogailo A., Yurishcheva A., Jorobekova Sh. //In Proceeding of International Conference “Radiation Safety Challenges in the 21 Century”, 20-21st of June 2012, Yerevan, Armenia. - P. 72-73.
6. Получение и исследование свойств магнито-активных наноремедиантов на основе производных гуминовых кислот / Зарипова А.А. // Бишкек, КНУ им. Ж.Баласагына, 2013, – 208 с..

УДК 532.522: 533.6.011.55

Тыныбеков Азамат,
к.ф.-м.н., с.н.с.,
КГУ им.И.Арабаева

ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СТРУИ В СВЕРХ И ГИПЕРЗВУКОВОМ ПОТОКЕ

Аннотация. В данной статье приводятся результаты экспериментальных исследований на аэродинамических трубах. Модели сконструированы и изготовлены в Кыргызской Республике. В настоящей работе представлены результаты исследований взаимодействия высокотемпературных струй со сверхзвуковым потоком.

Ключевые слова: сверхзвуковые, гиперзвуковые, отрывные, течения, аэродинамические трубы, ударные волны, горючие составы.

ЖОГОРКУ ЖАНА ГИПЕРҮНДҮҮ АГЫМЫНДАГЫ ХИМИЯЛЫК АКТИВДҮҮ СҮЮКТУКТУН ДИРКИРЕП АГЫШЫ

Аннотация. Макалада аэродинамикалык түтүктөрдү эксперименталдык изилдөөлөрдүн жыйынтыктары келтирилген. Моделдер иштелип чыккан жана Кыргыз Республикасынын аймагында өндүрүлгөн. Жогорку температурадагы суюктуктун диркиреп агышы, жогорку үндүү агым менен өз ара аракеттенүүсүн изилдөөдөгү жыйынтыктар көрсөтүлгөн.

Негизги сөздөр: жогорку үндүү, гиперүндүү, жыртма, агымдар, аэродинамикалык түтүктөр, сокмо толкундар, күйүүчү составдары.

CHEMICALLY ACTIVE JET IN SUPER AND HYPERSONIC FLOW

Abstract. This article presents the results of experimental studies on wind tunnels. The models are designed and manufactured in the Kyrgyz Republic. This paper presents the results of studies of the interaction of high-temperature jets with supersonic flow.

Key words: supersonic, hypersonic, tear, flow, wind tunnels, shock waves, combustible compositions.

Развитие авиационной и космической техники в конце 50-х и начале 60-х годов привело к рождению идеи создания прямоточного воздушно-реактивного двигателя со сверхзвуковым горением, что в значительной степени стимулировало развитие фундаментальных исследований смещения, горения и теплообмена в сверхзвуковых потоках.

Привлекательность схем внешнего горения заключается в относительной простоте конструкции, потенциальной возможности исключения термического воздействия пламени на аппарат, малая инерционность процесса.

Указанные обстоятельства привели к рождению нового направления исследований - горение во внешнем потоке. Одним из наиболее важных аспектов проблемы горения в

сверхзвуковом потоке является стабилизация пламени по крайней мере в случаях относительно низких температур и давлений, когда не обеспечиваются условия самовоспламенения при смешении топлива с окислителем. Естественным решением этой проблемы является использование рециркуляционных зон, так как в этом случае увеличивается время пребывания реагентов в зоне реакции. Поэтому в случае использования в качестве рабочего тела продуктов неполного сгорания различных твердых топлив в зонах рециркуляции возможно их дальнейшее догорание, что повышает импульс системы в целом.

В настоящей статье представлены результаты исследований отрывных течений с теплообменом. Опыты по сверхзвуковому

горению (рис.1) [2-4], проведенные в Институте механики МГУ, показали, что при вдуве струи продуктов сгорания смесового топлива с поверхности пластины в сверхзвуковой поток в области за отверстием вдува происходит значительное повышение давления (рис.2). Это послужило основой для постановки в Институте механики исследований структуры зон отрыва при наличии процессов горения и влияние горения на сопротивление тел в высокоскоростных потоках [2-4].

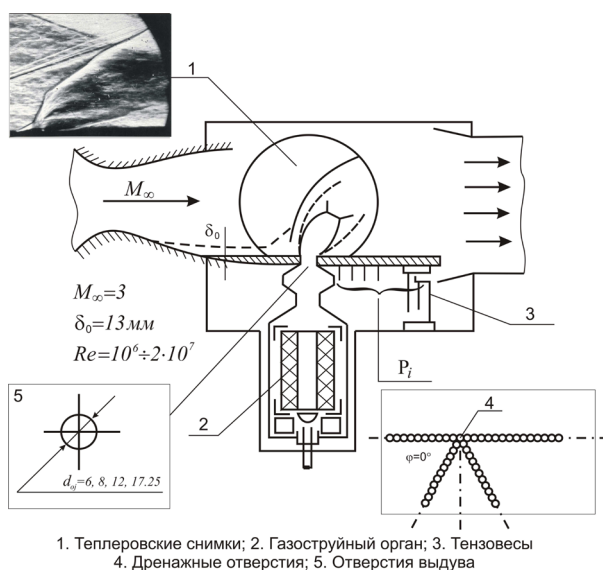


Рис.1.

Первая из названных проблем решает ряд задач, связанных с управлением движением летательным аппаратом посредством вдува на его поверхность струи продуктов сгорания ТТ (твердых топлив). В этом случае наилучшие показатели эффективности будут определяться в первую очередь способом организации вдува управляющей струи и природой вдуваемого газа, которая зависит от типа используемого топлива. Ниже приведены основные результаты исследований влияния вдува продуктов сгорания твердых топлив на характеристики зоны отрыва распределения давлений в ней и коэффициент усиления.

Эксперименты проводились на установке А-3 [1] при числе Маха $M_{\infty} = 3$. Рассмотрим наиболее показательные результаты, полученные при исследовании вдува продуктов сгорания топлив различного состава, существенно отличающихся друг от друга своими физико-химическими и энергетическими характеристиками.

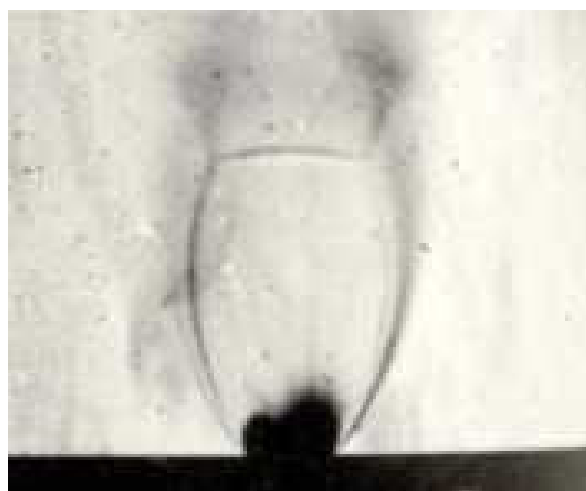


Рис.2. а)



Рис.2. б)

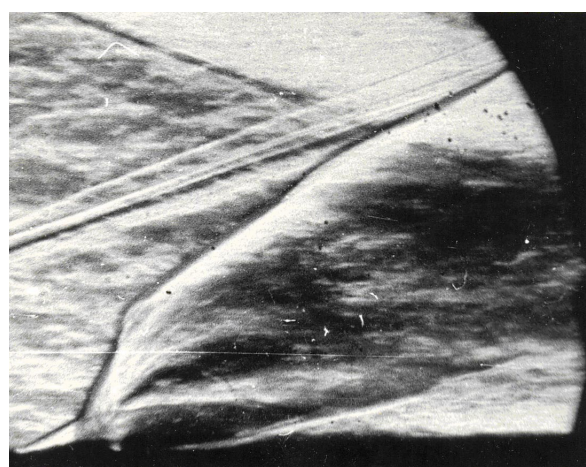


Рис.2. в)

На рис.2 показаны Теплеровские снимки выдува: а) струи в затопленные пространство, б) нереагирующей струи в сверхзвуковой поток, в) струи с горением в сверхзвуковой поток.

На рис.3 представлены зависимости удельного импульса гетерогенных струй от статического давления вдува [2].

1. “1” – магний МПФ-3 в % по весу 50÷3, теплотворная способность 1840 (кал/г), относительное содержания твердой фазы 0,42.

2. “2” – магний МПФ-3 в % по весу 40÷3, теплотворная способность 1917 (кал/г), относительное содержания твердой фазы 0,45.

3. “3” – магний МПФ-3 в % по весу 60÷3, теплотворная способность 1485 (кал/г), относительное содержания твердой фазы 0,38.

4. “4” – магний МПФ-3 в % по весу 30÷3, теплотворная способность 1917 (кал/г), относительное содержания твердой фазы 0,50.

5. “5” - пиротехнический состав с большим отрицательным кислородным балансом и высоким содержанием твердой фазы в продуктах сгорания. $T_0=2100\div 2300^\circ\text{K}$; $\aleph=1,3$; $R=19,6$ кгм/кг·град; $Z=0,61$; продукты сгорания: Mg, Na, NaH, N_2, HN и др.

6. “6” - ракетно-смесевое топливо. Температура горения $T_0=2400^\circ\text{K}$ показатель адиабаты $\aleph=1,28$; универсальная газовая постоянная $R=35,4$ кгм/кг·град; содержание конденсированной зоны $Z=0$, продукты сгорания: H, H_2, CO_2, H_2O, CO .

Результаты обработки картин визуализации течения показали (рис.4 а) и 4 б)), что форма линии отрыва, описываемая кривой $\bar{y}_s = f(\bar{x}_s)$, не полностью совпадает с полученной ранее на

воздухе и при обтекании цилиндров зависимостью $\bar{y}_s = \sqrt{\bar{x}_s}$ (где $\bar{y}_s = \frac{y}{l_m}$; $\bar{x}_s = \frac{x}{l_s}$), хотя

отличие в целом незначительное. Отношение характерных размеров l_m и l_s составляет 1,18÷1,2,

что существенно отличается от данных, полученных при вдуве воздуха - $\frac{l_m}{l_s}=1,8\div 2,0$.

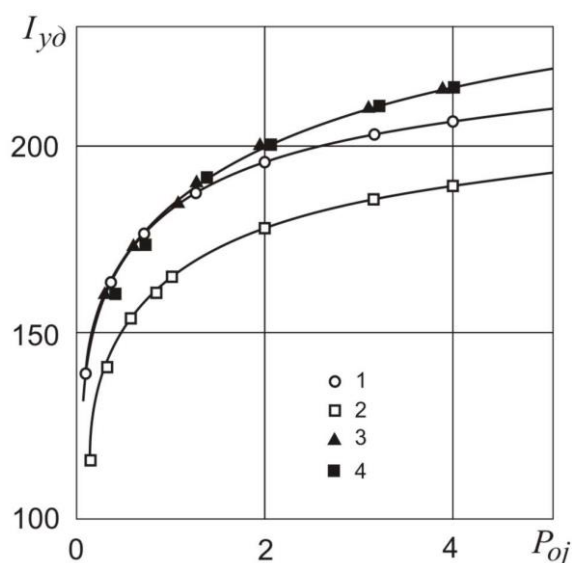
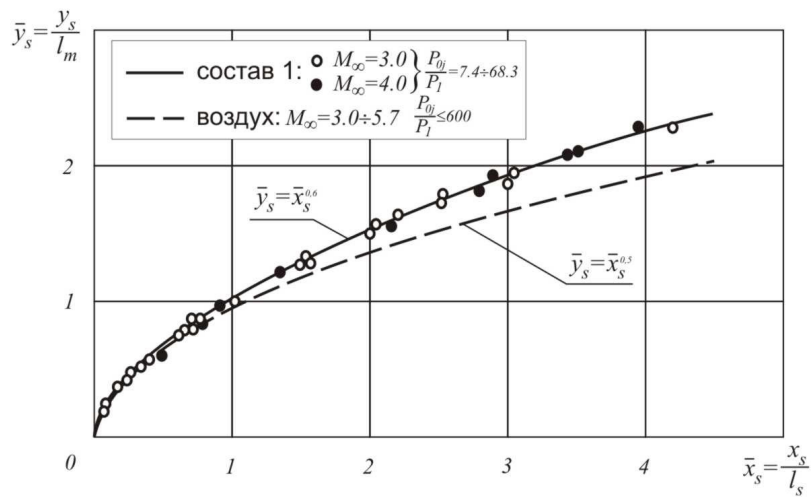
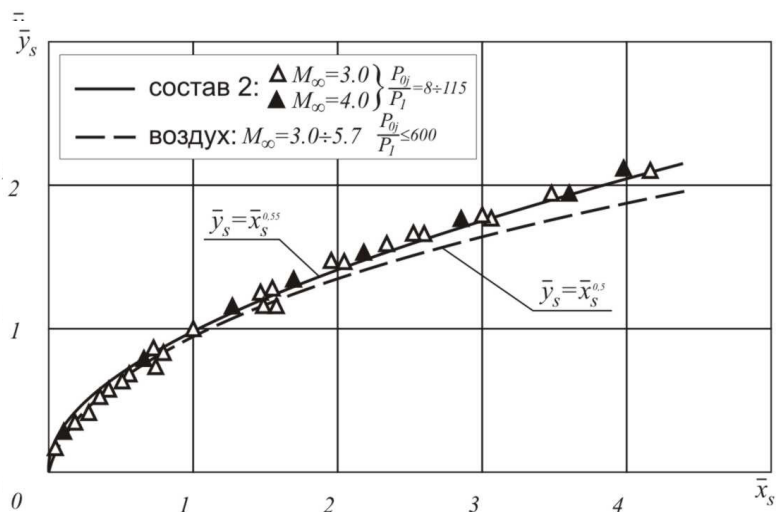


Рис. 3



а)



б)

Рис.4.

Распределение давлений и величины давлений в области перед струей полностью совпадают с аналогичными величинами при выдуве воздушной поперечной струи в сносящий поток (рис.5).

При этом наблюдается подобие в положении характерных давлений, если в качестве масштабного параметра взять длину зоны отрыва l_s (рис.6). Подобие, так же как и на воздухе, распространяется до углов $\varphi=135 \div 140^\circ$.

Отмеченный факт свидетельствует об автономности в картине распределения давлений в зоне отрыва при выдуве различных поперечных струй, включая химически активные. Влияние же наличия конденсированной фазы, состава струи и догорания ее продуктов при взаимодействии с основным потоком сказывается в первую очередь на масштабах и форме отрывной зоны.

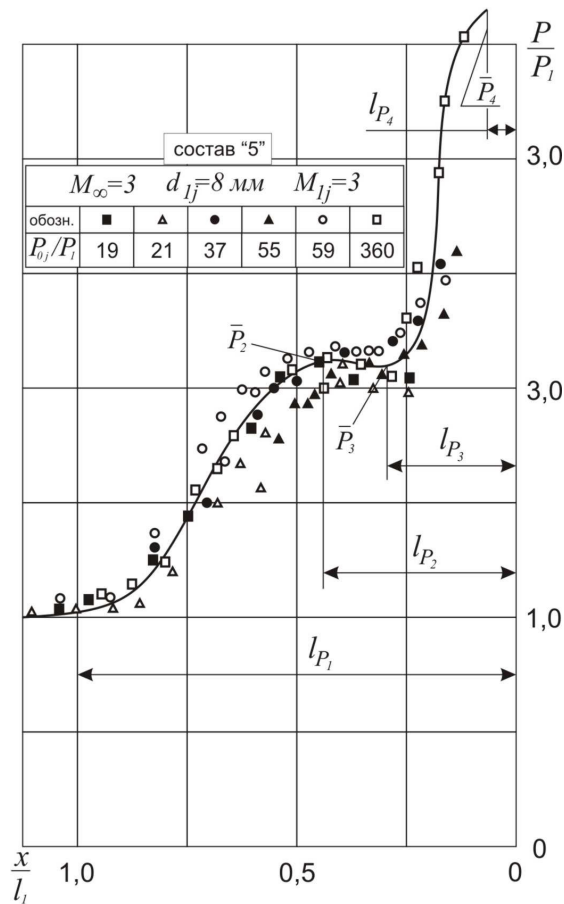


Рис.5. Распределение давления плоскости симметрии перед струей продуктов сгорания состава "5".

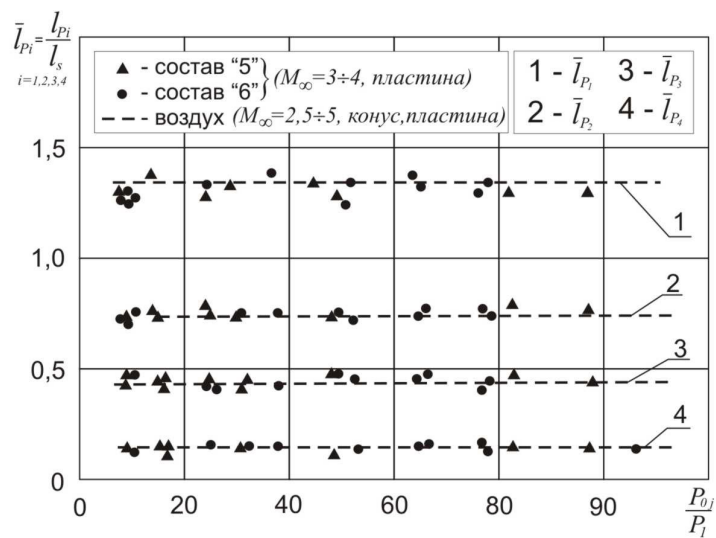


Рис.6. Изменение координат характерных давлений.

Изменение продольного размера l_s представлено на графике рис.7. Вид кривых свидетельствует о зависимости $\frac{l_s}{d_j}$ от $\frac{P_\rho}{P_1}$ близкой к известной зависимости:

$$\frac{l_s}{d_{1j}} = K \left(\frac{P_p}{P_1} \right)^{0,5}$$

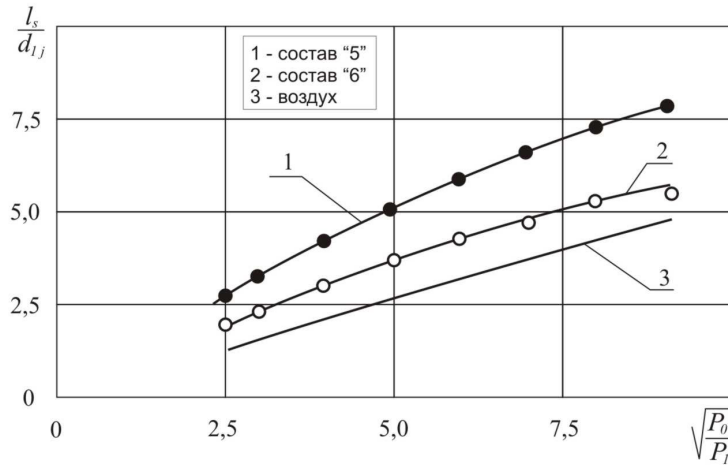


Рис.7. Изменение длины зоны отрыва при МГ

Коэффициент пропорциональности «К» зависит от характера двухфазных продуктов, причем максимален для состава "5" (1,2÷1,0) и минимален для ддува воздуха (0,55÷0,5) (рис.8).

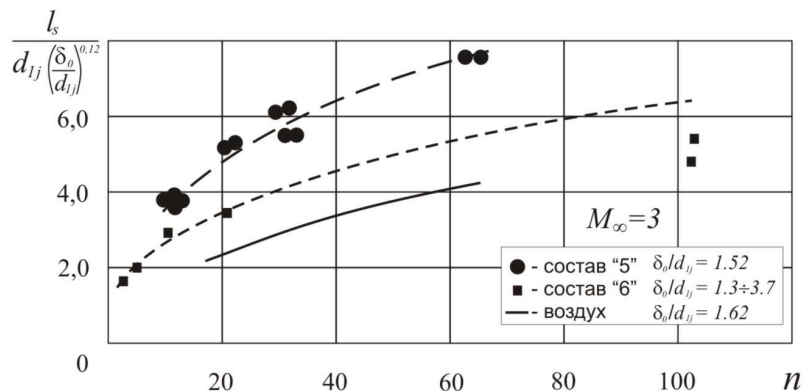


Рис.8.

При обработке опытных данных влияние содержания конденсированной фазы на относительную длину зоны отрыва устраняется введением условной газовой постоянной смеси $R_{CM} = R_{\dot{A}} (1 - z)$, где $R_{\dot{A}}$ - газовая постоянная газовой смеси; z - относительное содержание твердой и конденсированной фаз в смеси. Обобщение опытных данных о величине зоны отрыва приведена на рис.9 в виде зависимости

$$\frac{l_s}{d_{1j}} = \sqrt{\frac{R_\Gamma(1-z)}{(RT)_b}} \frac{P_{oj}}{P_1}$$

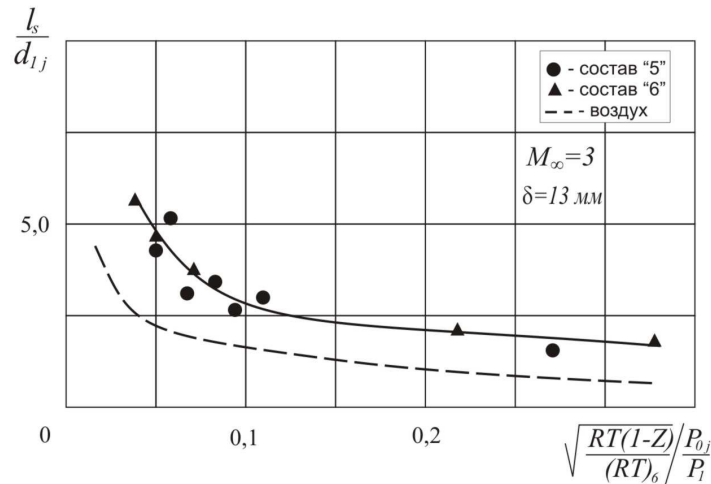


Рис.9. Зависимость относительной длины зоны отрыва от обобщающего параметра.

Из графика видно, что экспериментальные точки, относящиеся к продуктам сгорания твердых топлив трех составов, группируются около единой кривой, а результаты экспериментов при выдуве воздуха располагаются на кривой, расположенной ниже. Это позволяет

утверждать, что увеличение масштаба l_s связано, в первую очередь, не с характером конденсированной фазы, поступающей в поток, и не с величиной RT , а с составом вдуваемого газа и возможным его догоранием при взаимодействии с кислородом воздуха. Как следует из характеристик топлив, химическая активность продуктов сгорания составов "6" и "5" значительно отличаются друг от друга. Так, например, в продуктах сгорания "5" содержится магний потенциально способный к догоранию с использованием кислорода внешнего потока, а в продуктах сгорания топлива "6" он отсут-

ствует. Это, в первую очередь, сказывается на распределении давлений за струей.

Приведенные на рис.10 распределения давления при $\varphi=180^\circ$ для выдува воздуха и продуктов сгорания твердых топлив 6 и 5 четко иллюстрируют это положение.

Для воздуха и состава "6" за выдуваемой струей наблюдается резкое снижение давления, затем незначительный по величине подъем и на расстоянии, равном $(2,0 \div 3,0)l_s$, устанавливается давление, практически равное давлению в невозмущенном потоке P_1 . При выдуве продуктов сгорания "5" с расстояния $0,5l_s$ устанавливается давление, превышающее значение P_1 которое сохраняется до края пластины.

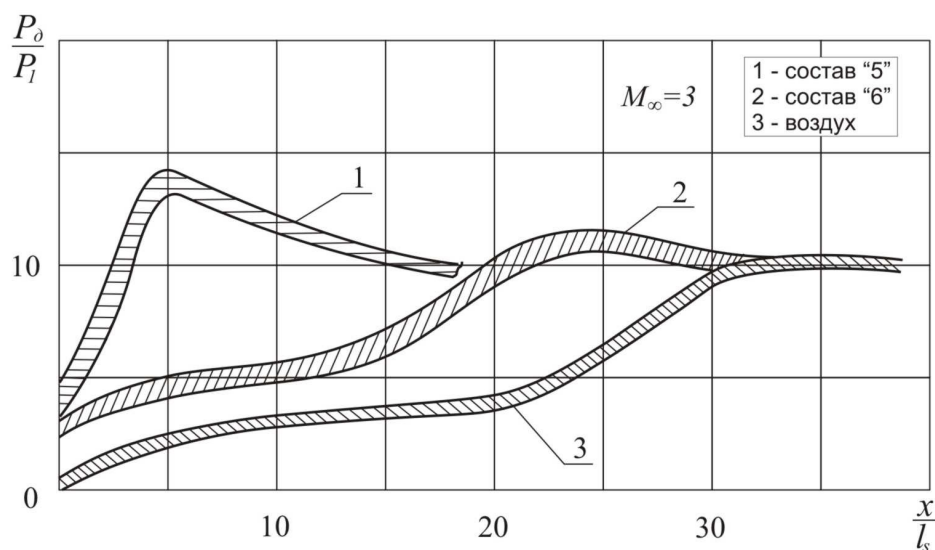


Рис.10. Распределение давления за струей.

Очевидно, что подготовка смеси и ее до в случае выдува продуктов сгорания “5” происходит быстрее, чем при выдуве продуктов сгорания состава “6”, что и находит свое количественное выражение в распределении давления.

В качестве основного показателя эффективности струйного вдува принят коэффициент усиления, определенный по формуле:

$$K_y = 1 + \frac{F}{R}$$

где F - сила, вызванная взаимодействием струи с потоком; R - сила реакции вдуваемой струи.

Опираясь на исследования физических особенностей течения при взаимодействии высокоэнергетических струй с внешним потоком, отметим, что коэффициент усиления нормальной силы зависит от тех же характеристик топлив, что и геометрические размеры зоны отрыва, распределение давлений и т.д.

Полученное существенное различие между K_y при переходе от одного газа к другому

свидетельствует о заметном влиянии природы выдуваемого рабочего тела на характер взаимодействия (рис.11) [2-4].

В понятие природы взаимодействия струи и потока прежде всего следует включить химический и фазовый составы. Химический состав определяет такие характеристики, как способность к догоранию при взаимодействии с кислородом воздуха, а фазовый состав определяется содержанием твердой фазы и ее характером.

Согласно [2-4] более легкие газы обеспечивают несколько больший коэффициент усиления по сравнению с воздухом. Однако различие значительно меньше, чем в рассматриваемом случае. Кроме того, перенесение результатов, полученных при выдуве холодных газов на выдув горячих, полностью невозможно, т.к. здесь могут проявиться такие особенности, как различная теплоемкость и т.д. Поэтому, не исключая возможности влияния и на коэффициент усиления, главное внимание при выдуве продуктов сгорания твердых ракетных топлив следует обратить на способность к догоранию, наличие конденсированной фазы и ее характер.

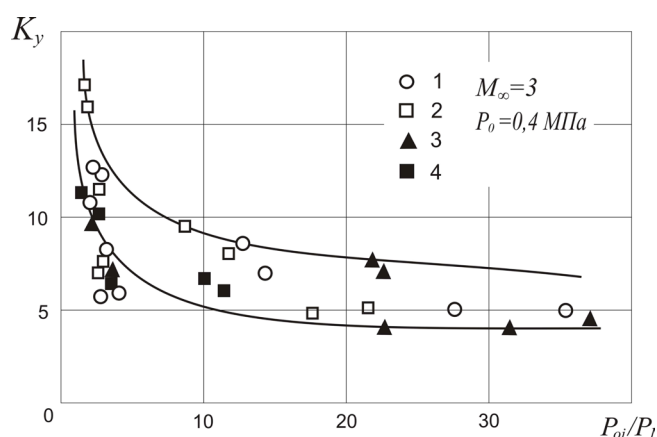


Рис.11.

Горение происходит за пределами пластины и никак не сказывается на давлении за струей и коэффициенте усиления. Некоторый прирост продольного размера зоны отрыва компенсируется снижением отношения ($l_m/l_s=1,1+1,2$), что при сохранении постоянными величин характерных давлений в зоне отрывного течения приводит к значениям K_y , равным полученным на воздухе.

В связи с этим, не вдаваясь в подробности исследований, основные полученные результаты отмечены в выводах по этому разделу исследований.

1. При вдуве продуктов сгорания твердого топлива сохраняется ряд закономерностей в геометрической форме и распределении давлений в зоне отрыва, связанные, очевидно, непосредственно с процессом отрыва турбулентного пограничного слоя.

Практически не изменяется форма линии отрыва, величины характерных давлений и их взаимное расположение на пластине.

2. Влияния химического состава рабочего тела струи, наличия конденсированной фазы и дожигания продуктов струи в воздушном потоке проявляется в существенном изменении масштаба отрывной зоны (в первую очередь размер l_s) и соотношении размеров l_m .

$$l_s$$

В зоне, расположенной за вдуваемой струей в пределах, ограниченных лучами, идущими из центра отверстия под углом $\pm 120^\circ$, наблюдается заметное отклонение в распределении давлений, по сравнению с выдувом инертных струй, что может быть объяснено влиянием догорания вдуваемых продуктов.

При этом способность к догоранию продуктов сгорания различных топлив может быть различной.

2. Качественные и количественные изменения в характере течения в возмущенной области при вдуве химически активных струй в сносящий воздушный поток находят выражение в заметном изменении нормальной силы, возникающей при вдуве и, следовательно, эффективности газоструйных органов управления.

3. Состав рабочего тела оказывает существенное влияние на величину коэффициента усиления K_y при вдуве продуктов сгорания твердых ракетных топлив в сверхзвуковой сносящий воздушный поток.

4. При наличии догорания вдуваемых продуктов у поверхности летательного аппарата могут быть достигнуты значительные по величине коэффициенты усиления и удельные импульсы вдуваемой струи.

5. Величина K_y зависит от фазового состава вдуваемых продуктов и характера твердой фазы, а также от организации вдува.

Литература

1. Аэродинамическая установка Института механики МГУ. Под ред. Черного Г.Г., Зубкова А.И., Панова Ю.А. МГУ, 1985, - С.3-12.
2. Глаголев А.И., Зеленцев В.В., Зубков И.А., Каллистов В.А., Чумаков Е.Я. Статья. Научный журнал. 1978, № 4, - С.4-6.
3. Глаголев А.И., Зеленцев В.В., Зубков И.А., Каллистов В.А., Чумаков Е.Я. Статья. Научный журнал. 1978, № 5, - С.32-35.

4. *Тыныбеков А.К.* Истечение в сверхзвуковой поток высокоэнергетических гетерогенных струй. Наука и новые технологии, № 4, 1998, с.89-95.
5. *Тыныбеков А.К.* Исследование струйных отрывных течений. - Б.: Кыргызско-Российского Славянского университета, 2007, - С. 146.
6. *Тыныбеков А.К., Орозалиев Т.С.* Экспериментальные методы исследований сверхзвуковых течений. - Б.: КРСУ, 2008, - с. 228.

УДК 574.42

Баймырзаев Куат Маратович, д.г.н., профессор,
Канаев Ашимхан Токтасынович, д.б.н., профессор
Канаева Зылиха Кожамкуловна, к.х.н., доцент,
Токсеит Д.Е., к.т.н.,
Бекебаева Мадина Омирбековна, магистр.

Жетысуский государственный университет им.И.Жансугурова
Научно-исследовательский институт проблем биотехнологии

АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЭНДЕМИЧНЫМИ РАСТЕНИЯМИ ХРЕБТА КАРАТАУ

Аннотация. В статье рассматриваются флора и растительный покров территории, а также доминирующие виды растений. Изучались состав и структура растительных сообществ, смены растительных сообществ под влиянием антропогенных факторов, в том числе выбросов промышленных предприятий, а также реакция отдельных видов на воздействие загрязнения окружающей среды в зависимости от экологических условий экотопов.

Ключевые слова: растительность, антропогенный фактор, экосистема, содержание металла, влияние.

КАРАТОО КЫРКАСЫНЫН ЭНДЕМИКАЛЫК ӨСҮМДҮКТӨРҮ МЕНЕН ООР МЕТАЛЛДАРЫН АККУМУЛЯЦИЯЛОО

Аннотация. Макалада аймактын өсүмдүк катмары жана алардын негизги түрлөрү каралат. Өсүмдүктөрдүн курамы, алардын түзүлүшүнө антропогендик факторлордун чоң таасири аныкталат. Алардын өнөр-жайдан чыккан таштандыларга, айлана-чөйрөнүн булгануусуна, экотоптордун экологиялык шарттарына көз карандылыгы изилденди.

Негизги сөздөр: өсүмдүк катмары, антропогендик фактор, экосистема, темирдин курамы, таасир.

ACCUMULATION OF HEAVY METALS BY ENDEMIC PLANTS OF KARATAU RIDGE

Abstract. The article deals with the flora and vegetation cover of the territory, as well as the dominant plant species. The composition and structure of plant communities, changes of plant communities under the influence of anthropogenic factors, including industrial emissions, as well as the reaction of certain species to the impact of environmental pollution depending on the environmental conditions of ecotopes were studied.

Key words: vegetation, anthropogenic factor, ecosystem, metal content, influence.

В природной экосистеме растительный покров является главным сорбирующим источником ионов тяжелых металлов техногенного выброса промышленных объектов. В связи с этим в организме растений начинает происходить различные экзогенные и эндогенные трансформации химических элементов, приводящего к нарушению структуры растительности флоры и фито разнообразия, продуктивность сообществ. Соответственно начинается происходить различные природные катаклизмы в виде пыльных бурь, опустынивание, ухудшение плодородности почв и др.

Однотипного антропогенного фактора загрязнения растительного покрова данного природного объекта реагируют неодинаково, а также проявляет разностороннюю стойкость к ним.

Отличительной особенностью является то, что на территории нашей Республики степень загрязнения окружающей среды разнообразно, поэтому влияние антропогенных факторов на растительность неодинаково. В конечном счете, зависит от характера видов промышленной деятельности региона. В современных условиях наиболее губительнее всего действует на растительность механические факторы. Такие кумулятивные воздействующие факторы проявляются, прежде всего, в районах где расположены крупные промышленные предприятия.

Таким объектом, загрязняющим окружающую природную среду является Байалдырское свинцово-цинковое хвостохранилище Кентауской обогатительной фабрики комбината Ачполиметалл, расположенного неподалеку от г. Кентау. Количество хвостов отвалов свинцово-цинковых руд хвостохранилища составляет около 150 млн. тонн с двадцатью разновидностями флотационных и аэрирующих реагентов, неорганического и органического происхождения, добавляемые в процессе обогащения свинцово-цинковых руд. Флотореагенты, используемые в процессе обогащения руд по своей физико-химической характеристике считаются особо токсичными, и занимает около 333,0 гектаров земельной площади на юго-западной части г.Кентау с открытыми поверхностями.

В последние двадцать лет, по причине ликвидации комбината Ачполиметалл, на поверхность хвостохранилища прекратили поступать влажные хвостовые шламы. Соответственно, этот фактор привел к высыханию поверхностного слоя хвостовых

отвалов руд, состоящих из мелких частиц.

Таким образом, при ветреной погоде образуется роза ветров частиц хвостов отвалов, которые покрывает г.Кентау с окрестностями и г.Туркестан с несколькими населенными пунктами.

В тоже время промышленные выбросы в атмосферу Кентауского экскаваторного и трансформаторного заводов, а также ТЭЦ-5 усугубляет и ухудшает экологическую обстановку указанного региона.

Материалы и объекты исследований

Объектом исследования являлся растительный покров, а именно эндемичные виды растений в ущельях Баялдыр, Биресек и Хантаги. Сбор образцов эндемичных видов растений собирались из числа доминантов фитоценозов горы Каратау, указанные выше. Для проведения анализов из органов растений брали усредненную пробу конкретного вида. Пробы очищались от почвенных комочков и высушивались в темном месте, после этого измельчали. Подготовка и проведение анализов была в лаборатории физико-химических методов исследований биологического факультета Казахского национального университета им.аль-Фараби. Качественные и количественные анализы свинца, цинка и меди определяли на атомно адсорбционном спектрометре марки МГА-915МД.



Рис. 1. Атомно адсорбционный спектрометр МГА-915МД

Для определения растений использовали иллюстративный определитель растений Казахстана [1].

Результаты исследований

Целью данного исследования являются изучения выбросов промышленности г.Кентау и соли тяжелых металлов, открытого хвостохранилища Баялдыр на видовой состав

растительности, в произрастающих ущельях Хантаги, Биресек и Баялдыр.

С гребня хребта Каратау берут свои начала реки Кантаги, Биресек и Баялдыр. В верховьях долины образуются узкие, каньонообразные, нередко со значительными перепадами высот, живописные водопады. Нижние части долин обычно более пологие и широкие. Только в отдельных местах, реки протекают в узких скалистых прижимах, где мощные водяные потоки образуют довольно глубокие выбоины.

На базе лаборатории биогеохимии металлов НИИ проблем биотехнологии

Жетысуского государственного университета было исследовано содержание свинца, меди и цинка в растениях, произрастающих в промышленно ландшафтных ущельях Хантаги, Биресек и Баялдыр в близ г.Кентау. Истинными эндемичными видами данного района являются представители *Tulipa alberti* - тюльпан Альберта, *Spiraeanthus shrenkianus*-таволгоцвет Шренка, *Prangos equisetoides*-парангос хвощевидный, *Cotoneaster karatavicus* - кизилник Каратауский, *Scutellaria karatavica* - шлемник Каратауский [2].



Tulipa alberti



Spiraeanthus shrenkianus



Prangos equisetoides



Cotoneaster karatavicus



Scutellaria karatavica

Рис. 2. Представители некоторых эндемичных видов растений в ущельях Каратау, прилегающему к городу Кентау.

Прилегающими к границе г.Кентау являются ущелья Хантаги, Биресек и Баялдыр, которые берут своё начало с вершин горы Каратау. Считаем, что основными загрязняющими источниками окружающей среды г.Кентау и

вышеуказанных ущели в основном является ТЭЦ-5 г.Кентау, который расположен в северном районе города, а именно непосредственно в ущелье Хантаги (рис.3).

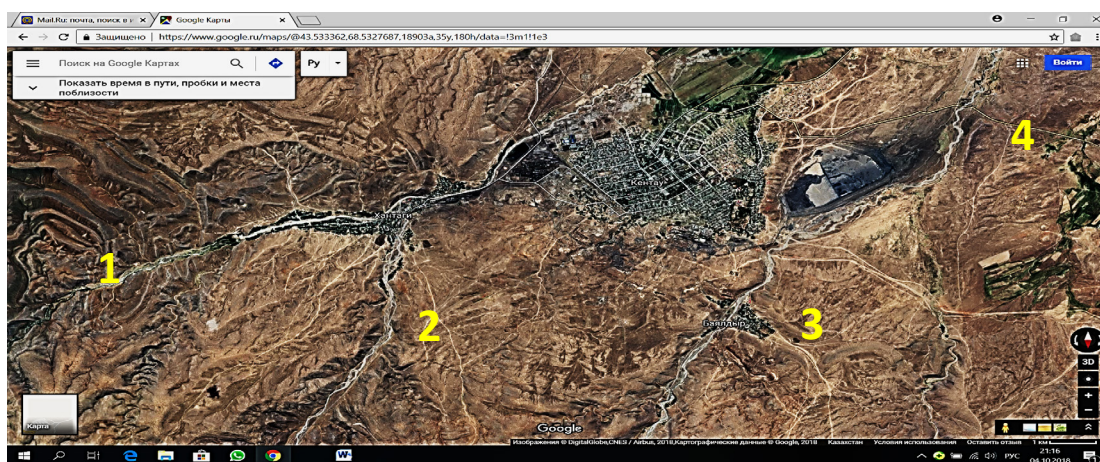


Рис. 3. Участки изучения растительных покровов.

Примечание: 1 ущелье Хантаги, 2 ущелье Биресек, 3 ущелье Баялдыр, 4 хвостохранилище Баялдыр.

Предназначением ТЭЦ-5 г.Кентау является выработка электроэнергии и отпуск тепловой энергии. ТЭЦ-5 выбрасывает в атмосферу золу, пыль, оксиды азота, серу, углероды, золу

мазута, углеводороды, оксиды азота, хрома, никеля, кремния, марганца, углерода, пыль древесная и абразивная, сварочный аэрозоль и фтористый водород (рис.4).



Рис. 4. ТЭЦ-5 г.Кентау

Для выявления зависимости их накопления, в условиях городской среды, нами было изучено содержание свинца в отдельных органах ниже перечисленных растениях. Данные о содержании количества свинца в растениях представлены на рис.5. Как видно из рисунка 5, шлемник каратауский, тюльпан Альберта и

товылгоцвет Шренка, отобранные в ущельях Биресек и Хантаги, аккумулирует свинец в высокой степени. Превышение токсичности отмечено в листьях у представителей вида Кизильник каратауский, что составляет в количестве 16,8 мг/кг.

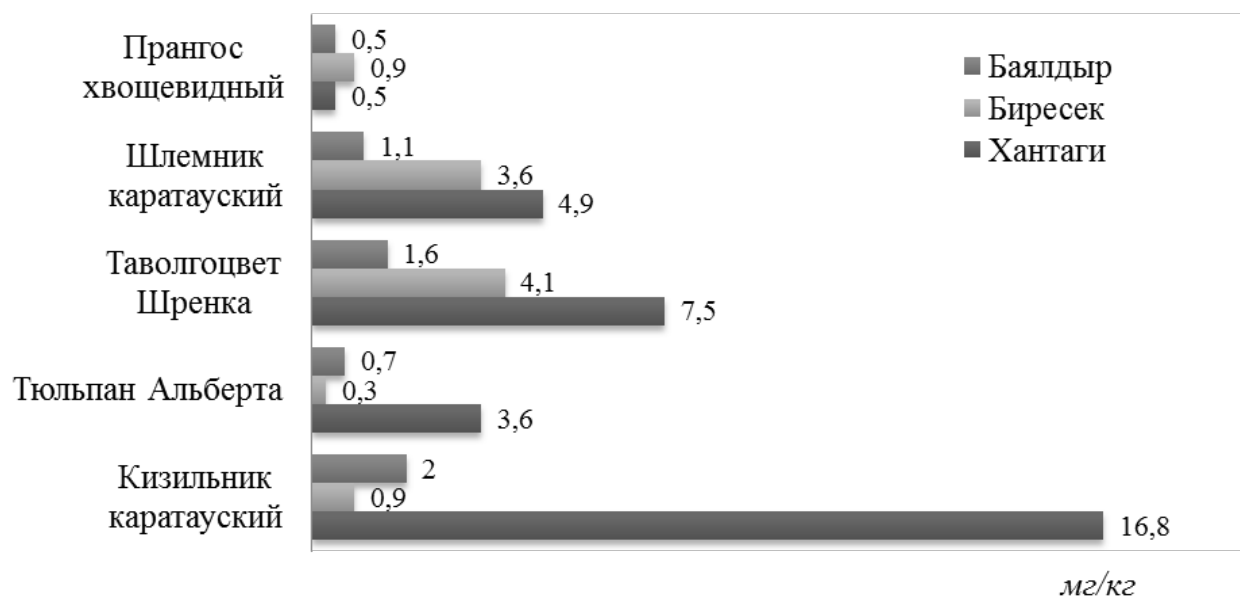


Рис. 5. Содержание свинца в листьях эндемичных растений ущельях Хантаги, Биресек и Баялдыр. ПДК: свинец -5,0 мг/кг Рв

Вместе с тем, свинец у представителя прангос хвощевидный, в выше перечисленных ущельях, аккумулируются в наименьшем количестве – 0,5-0,9 мг/кг Pb. Аналогичного показателя можно наблюдать у кизильника каратауского, ущелья Биресек -0,9 мг/кг Pb, также, у тюльпана альберта в ущельях Биресек и Баялдыр – 0,3-0,7 мг/кг Pb.

Медь относится к классу тяжелых металлов. В составе хвостов отвалов свинцово-цинковых руд Баялдырского хвостохранилищ, встречаются в достаточном количестве [3].

Как видно из рис.6, содержание количество меди в листьях эндемичных растений ущельях Хантаги, Биресек и Баялдыр неоднородно. Наибольшего содержания меди аккумулируют кизилник каратауский. Их количество у представителей Хантаги и Биресек составляет 7,8 и 8,2 мг/кг Cu, соответственно (рис.6). Прангос хвощевидный, выделенный ущелья Биресек составляет в количестве 6,7 мг/кг, тогда как у товолгоцвет шренка их количество доходит до 5,0 мг/кг Cu.

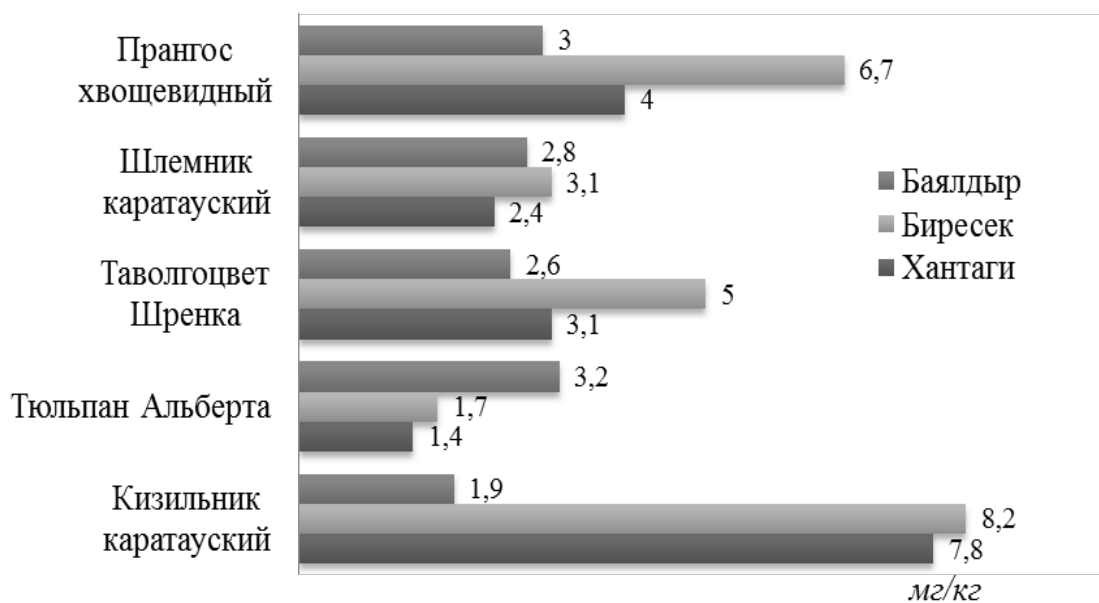


Рис. 6. Содержание меди в листьях эндемичных растений ущельях Хантаги, Биресек и Баялдыр. ПДК: медь – 3,0 мг/кг.

Указанные количества меди, содержащих в растениях, преобладают ПДК в 2,0-2,5 раза. Нужно отметить, что у тюльпан Альберта, отобранный в ущелье Баялдыр, у таволгацвет шренка отобранного в ущелье Хантаги и у шлемника каратауский из Биресек, количество меди в листьях составляет в пределах допустимой концентрации, т.е. 3,2; 3,1 и 3,1 мг/кг Cu, соответственно. ПДК Cu – 3,0 мг/кг (рис.6). У остальных представителей растений

содержание меди составляют ниже предельно допустимой концентрации (от 1,4 до 2,8 мг/кг Cu).

На рисунке 7, показаны количества содержания цинка в листьях эндемичных растений ущелье Баялдыр. Необходимо отметить, что представленные данные на рис.7, по количественному показателю не превышает ПДК. Показатель ПДК Cu 30,0 мг/кг.

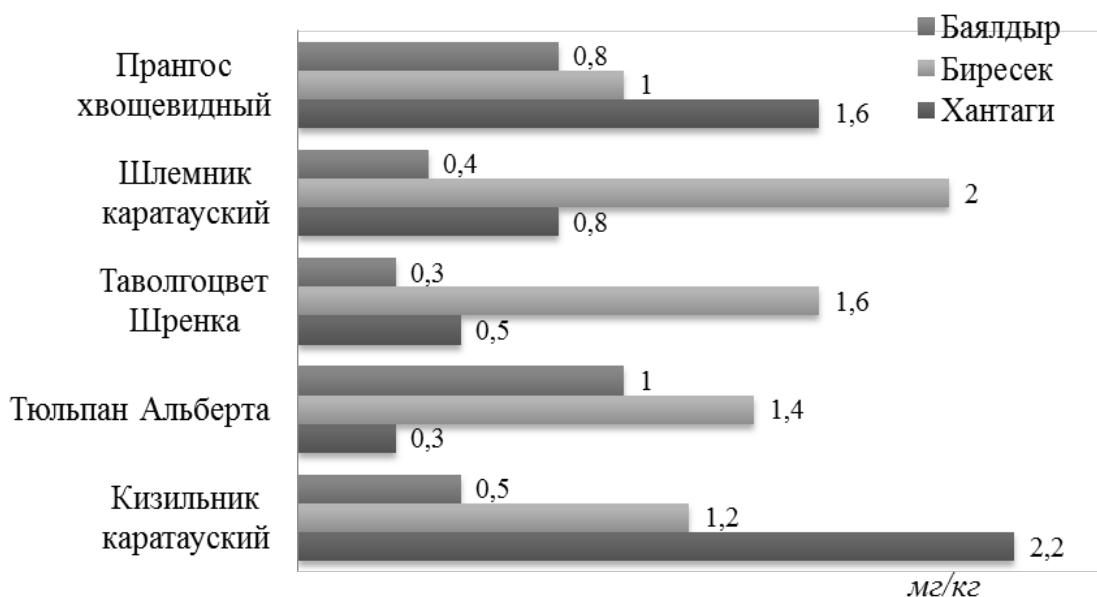


Рис. 7. Содержание цинка в листьях эндемичных растений ущелья Баялдыр. ПДК: цинк – 30,0 мг/кг.

Содержание цинка (Zn) относительно на высоком уровне составляет кизильник каратауский (2,2 мг/кг Zn) отобранный в ущелье Хантаги. Цинк аккумулируется у шлемника каратауский, выделенного в ущелье Биресек, в количестве 2,0 мг/кг Zn. В других видах растений, выше указанных ущельях, находим в незначительном количестве (от 0,3 до 1,0 мг/кг Zn) [4].

Таким образом, различное содержание металлов в растениях объясняется тем, что различные виды растений обладают различной аккумуляционной и избирательной способностью и механизмами их устойчивости к металлам.

Наши исследования показали, что на растительный покров района влияет в основном пыль разной степени дисперсности, содержащиеся в ней тяжелые металлы.

В результате химического воздействия снижается устойчивость растений, загрязненных территорий к неблагоприятным факторам – климатическим, биотическим, антропогенным. Внешние проявления воздействия отсутствуют или выражаются в побурении листьев, скручивании, ожогах, уродливых формах роста, некрозе края листа некрозе или дехромации хвои.

Поврежденные листья содержат в 2-3 раза больше Pb, в 2 раза больше Cu и Zn. Увеличение площади повреждения листьев (или хвои) вызывает преждевременную дефолиацию; в

тяжелых случаях происходит отмирание растений.

Длительное воздействие совокупности антропогенных факторов приводит к изменению состава фитоценозов до малопродуктивных и маловидовых сообществ, в итоге - до образования индустриальных пустошей.

В наших условиях, в радиусе 5,0 км от промышленных предприятий наблюдалось преждевременное подсыхание и увядание листьев, некроз листьев.

Хребет Каратау по своей физико-географической характеристике является пологими невысокими предгорьями. Вдоль руслах реки Инкай расположены тугайные полосы. Количество эндемичных видов и растений достигает 9,0%, это одна из самых богатых эндемиками территорий в мире. Несмотря на общую сухость региона, практически каждое ущелье имеет небольшую речку или ручей. Благодаря этому, в них формируется оригинальный микроклимат, своеобразный растительный и животный мир.

Выводы

В статье рассматривались флора и растительный покров территории, а также доминирующие виды растений. Изучались состав и структура растительных сообществ, смена растительных сообществ под влиянием антропогенных факторов, в том числе выбросов промышленных предприятий, а также реакция отдельных видов на воздействие загрязнения

окружающей среды в зависимости от экологических условий экотопов.

Литература

1. Голосков В.П., Иллюстративный определитель растений Казахстана. – Алма –Ата: Наука, 1972. –Т. 2. – 571 с.
2. Звягинцев Д.Г., Микроорганизмы и охрана почв. - М.: Наука, 2003.
3. Семенова И.Н., Ильбулова Г.Р., Суюндуков Я.Т., Изучение эколого-трофических групп почвенных микроорганизмов в зоне влияния горнорудного производства; Фундаментальные исследования №11. – Республика Башкорстан; 2011. – 414 с.
4. Жигарева Т.Л., Ратников А.Н., Свириденко Д.Г., Попова Г.Л., Петров К.В., Касьяненко А.А., Черных Н.А., Изучение взаимодействия Cd и Zn с почвенно-поглощающим комплексом и их действия на почвенный микробоценоз // АНО КНЦ. – 2006. – вып. № 9. – С. 268-278.

УДК 546.55/.59; 66.084

Тихонов Виктор Владимирович,
к.т.н., доцент научно-образовательного центра
Н.М.Кижнера НИ ТПУ, г.Томск, (Россия)

Виноградов Николай Викторович,
аспирант

Тузова Ольга Леонидовна,
к.ф.-м. н., с.н.с., Институт фундаментальных наук при
Кыргызском национальном университете
им.Жусупа Баласагына;

Виноградов Виктор Владимирович,
к.х.н., с.н.с.; Институт химии и фитотехнологии Национальной
академии наук Кыргызской Республики.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПИРИТА БЕЗАВТОКЛАВНЫМ СПОСОБОМ

Аннотация. Для увеличения выхода золота из пиритсодержащих руд предлагается вести процесс окислительного вскрытия пирита по непрерывной схеме обработкой струей воды высокого давления. Изучалась обработка пирита скоростной струей воды в присутствии пероксида водорода, что приводит к разрушению кристаллов пирита.

Ключевые слова: пирит, вскрытие руд, пероксид водорода, высокое давление.

ПИРИТТИ АВТОКЛАВДИК ЭМЕС ЖОЛ МЕНЕН КЫЧКЫЛДАНДЫРЫП АЖЫРАТТУУ

Аннотация. Пирит кармаган кенден алтынын чыгышын жогорулатуу үчүн пиритти кычкылдандырып ачуу процессин жогорку басым алдында суунун агымы менен жүргүзүү сунуш кылынат. Бул макалада пиритти суутектин пероксидинин катышуусунда суунун агымы менен иштетүү каралып, натыйжасында пириттин кристаллдарынын талкаланышы аныкталды.

Негизиги сөздөр: пирит, руданы ачуу, суутектин пероксиди, жогорку басым.

PYRITE OXIDATIVE DECOMPOSITION BY THE NON-AUTOCLAVE METHOD

Abstract. To increase the gold yield from pyrite-bearing ores, it is proposed to conduct the process of oxidative opening of pyrite by continuous treatment with a high-pressure water jet. The treatment of pyrite with a high-speed jet of water in the presence of hydrogen peroxide was studied. It leads to the pyrite crystals destruction .

Key words: Pyrite, opening of ores, hydrogen peroxide, high pressure.

Развиваемое сейчас направление окислительного разложения пирита при повышенных температурах и давлениях в водно-кислородной среде имеет своей целью увеличить выход

золота в пиритсодержащих рудах. За счет разрушения оболочки пирита, мешающей доступу цианидных реагентов, удастся повысить выход до 95-98% (при максимально извлекаемых

70-80%). В случае упорных руд, содержащих большое количество пирита и углеродные отложения, классическое извлечение цианидным способом, без автоклавного окисления принципиально не возможно.

Окисление пирита изучалась многими авторами (Apello, Postma, 1996; Nicholson, Gilham, Reardon, 1988, 1990; Arkesteyn, 1980; McKibben, Barnes, 1986; Wehrli, 1990; Акинфиев и др., 2001; Peiffer, Stubert, 1999).

Кинетика окисления пирита в буферизированном карбонатом растворе исследовалась в лабораторных условиях [1]. В нейтральной среде пирит окисляется исключительно кислородом, поскольку концентрация трехвалентного железа ничтожно мала в результате выпадения гидроокиси в осадок. Скорость окисления оказалась прямо пропорциональна площади поверхности пирита и концентрации молекул кислорода адсорбированных на ней. При прямом контакте с растворенным кислородом, при pH=6-8, интенсивность окисления дисперсного пирита замедляется ингибирующей пленкой преимущественно гидроокиси железа, образующейся на его поверхности в условиях нейтральной среды. Изначально пленка на поверхности пирита отсутствует. С ростом толщины пленки интенсивность окисления снижается. В таких условиях скорость окисления пирита практически не зависит от кинетики химической реакции, а определяется удельной площадью его поверхности и толщиной пленки.

Эксперименты [2] показали сильное уменьшение скорости окисления пирита со временем, связанное с образованием на его поверхности ингибирующей пленки представленной в основном лепидокрокитом (γ -FeOOH), который является нерастворимой формой. Основными непосредственными растворимыми продуктами реакции окисления пирита являются ионы SO_4^{2-} , H^+ , Fe^{2+} . Надо также учитывать, что промежуточными продуктами окисления могут быть элементарная сера, SO_2 , SO_3^{2-} , Fe^{2+} , которые впоследствии могут преобразовываться в SO_4^{2-} , Fe^{3+} .

Впоследствии при ведении процесса окисления и появлении избытка ионов водорода, среда становится кислой и защитная пленка FeOOH подвергается растворению. Процесс окисления пирита ускоряется и приводит к интенсивному разрушению пиритных зерен. Эксперименты проведенные в автоклаве при повышенных температурах и давлениях доказали увеличение скорости растворения пирита [3].

В этих экспериментах одним из определяющих факторов оказалось влияние парциального давления кислорода и повышение кислотности среды, а не только площадь поверхности пирита. Вскрытие пирита автоклавным способом позволяет значительно ускорить процессы окисления пирита и разрушить его зерна. У этого способа существуют свои недостатки: применение высокого давления и повышенных температур в течении длительного времени (30-60 минут). При больших объемах загрузки автоклавы на 35 атм являются дорогостоящим и взрывоопасным оборудованием. Ведение процесса при 165°C позволяет вести процесс при умеренных давлениях (5 атм), но интенсивность процесса невелика. Согласно работе [1] наилучшие результаты получаются при температуре 250°C. Этой температуре соответствует давление в автоклаве 32 атм, что усложняет промышленное ведение процесса вскрытия пирита, но значительно интенсифицирует его.

В исследованиях, проведенных авторами, процесс окислительного вскрытия пирита проводился по непрерывной схеме обработкой струей воды высокого давления. Поднятие давления в жидкостях, без наличия паровой или газовой фазы, не представляет технических трудностей вплоть до 5000 атм при помощи плунжерных насосов. Безопасность таких систем высока благодаря тому, что общий сжимаемый объем невелик и обычно не превышает 1 литра. В случае аварийной разгерметизации установки давление резко снижается без выброса пара. Применяемые в промышленности установки гидроабразивной резки металлов и камня позволили бы осуществлять этот процесс в промышленном масштабе.

Теоретической предпосылкой применения данного способа вскрытия пирита для увеличения выхода золота в плакированных пиритом микрочастицах является не только механическое разрушение, но и интенсификация процессов окисления. За счет гидравлического удара раскалывание пиритных зерен может облегчить доступ реагентов при образовании микротрещин. Расширение микротрещин должно происходить за счет химического окисления пирита. В связи с этим желательно чтобы окислитель находился внутри образовавшихся открытых дефектов структуры кристаллов и мог бы туда легко диффундировать. В качестве окислителя предлагается использовать раствор пероксида водорода. Имеющиеся данные по вскрытию пирита с помощью перекиси водорода не дают хорошего результата. Это продиктовано тем, что пероксид водорода

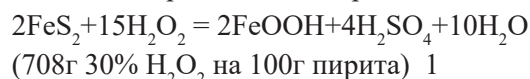
при нормальных условиях, также как кислород приводит к образованию защитной пленки FeOOH . При нагревании реакционного сосуда пероксид водорода интенсивно разлагается с выделением кислорода под каталитическим воздействием ионов Fe^{3+} . Особенно интенсивно процесс разложения идет в щелочной и нейтральной среде, в кислой среде разложение также происходит, но менее активно. Таким образом, холостое разложение пероксида водорода при ведении процесса при повышенных температурах в основном будет сводиться к окислению выделяющимся кислородом. Разложение пирита под воздействием струи воды высокого давления не приведет в момент воздействия к непроизводительному разложению $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, ввиду низкотемпературного ведения процесса. Хотя расчеты показывают, что воздействие скоростной струи воды могут вызывать местный перегрев поверхности пирита в момент попадания пиритной частицы в высокоскоростную струю. Оценим мнимую температуру, которая запасена в кинетической энергии скоростного движения водяной струи. $E_{\text{кин}} = mv^2/2$; если $m=1\text{кг}$, а скорость истечения $v=1000\text{м/с}$, то $E_{\text{кин}}=5*10^5\text{дж}$. Принимая теплоемкость воды $4,16\text{кдж/}^\circ\text{К*кг}$, температура на которую нагреется вода при полной остановке потока и переходе кинетической энергии в тепловую должна подняться на $\Delta T = E_{\text{кин}}/4,16 = 120^\circ\text{C}$. При диаметре отверстия $0,3\text{мм}$ истечение 1кг воды произойдет за 13сек . Ввиду кратковременности процесса контакта пирита с высокоэнергетичным потоком воды, такие температуры могут возникнуть только на поверхности пиритной частицы и не приведут к нежелательному холостому разложению пероксида водорода в растворе.

Для эксперимента была использована головка с диаметром отверстия $0,3\text{мм}$, скоростью истечения потока 1000м/с . Навеска пирита 100г помещенная в боковой наклонный желоб, предназначенный для подачи абразива, смывалась 500мл 30% перекиси водорода в струю выходящую из головки. Время смыва составило 60сек . Попытка нагреть пирит и перекись водорода до 80°C приводила к частичному вспениванию на входе и ухудшению захватывания струей. Так как в приемную емкость пришлось добавить воду, то конечный объем полученного раствора составил $9-9,5\text{литров}$ и был доведен до 10литров . Полученные растворы после каждого эксперимента оставляли на выдержку и анализировали через различные промежутки времени. Одну часть анализировали сразу после эксперимента, максималь-

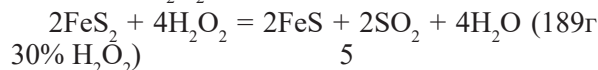
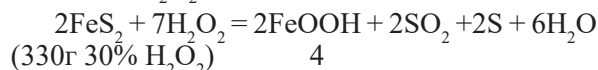
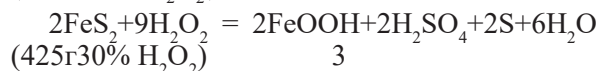
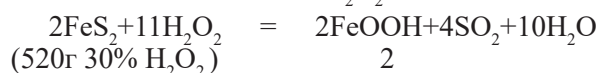
ная выдержка составила трое суток. Анализ проводили на содержание SO_2 , SO_4^{2-} , и S в остаточном пирите. Полученная в результате обработки пульпа представляла частично вспененный продукт, который был отцентрифугирован. Твердый остаток просушен, обработан сероуглеродом для выделения серы. Жидкая часть отдувалась воздухом с помощью водоструйного насоса для удаления SO_2 , который поглощался титрованным раствором перманганата калия, и после подкисления анализировался на остаточное содержание перманганата титрованием. После фильтрования части раствора определялось SO_4^{2-} весовым методом по сульфату бария.

Остаточное содержание пероксида водорода после 72часовой выдержки определялось по объему выделенного кислорода нагреванием до 90°C .

Максимальное количество пероксида водорода, которое полностью может окислить пирит до серной кислоты и трехвалентного железа, может быть рассчитано по реакции.



Другие реакции, которые могут осуществляться в результате окисления пирита, требуют меньшее количество H_2O_2 .



Зависимость изменения содержания серы, сернистого газа, сульфат иона и серы от времени выдержки полученной взвеси пирита приведена на графике рис 1.

Как видно из графиков, основной реакцией при окислении пирита перекисью водорода можно считать реакцию 1. По изменению содержания диоксида серы можно сделать предположение, что окисление идет последовательно через реакцию 2 или 4, а затем диоксид серы окисляется до сульфат иона и его содержание уменьшается. Реакции, приводящие к образованию элементарной серы, идут параллельно, и пероксид водорода слабо действует на серу как окисляющий агент. Вклад этих реакций в процесс незначительный.

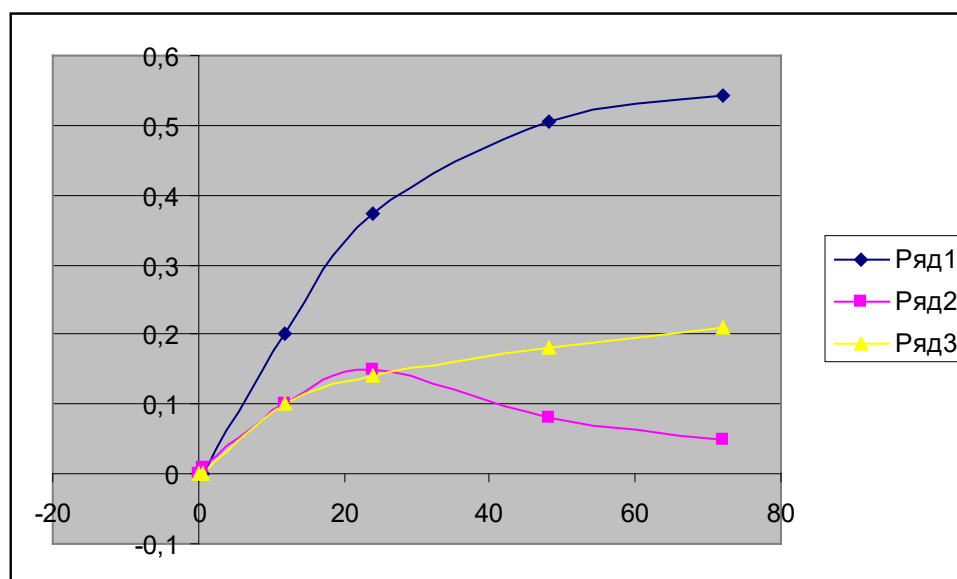


Рис.1. Зависимость содержания продуктов реакций окисления пирита от времени выдержки (час.). Ряд 1 - концентрация сульфат иона г/100мл раствора (всего 10 литров), ряд 2 - содержание

диоксида серы г/1000мл раствора, ряд 3 - количество серы в твердом остатке (г).

Проведенные расчеты показали, что в целом преобразуется 33-34% введенного пирита. Содержание пероксида водорода в конце процесса составило 0,2% от исходного количества. По реакции 1 - должно было остаться 43%, следовательно имеет место самопроизвольное разложение H_2O_2 без участия в предполагаемых реакциях окисления.

Полученные результаты показали, что сразу после эксперимента обнаруживается незначительное образование SO_2 , и ионов SO_4^{2-} , S содержится в следовых количествах. Пероксид водорода частично разлагается, что видно также по вспениванию полученной пульпы и всплыванию пиритных частиц. При выдержке раствора в течении 72 часов обнаруживается практически полное разложение пероксида водорода и появление значительных количеств ионов SO_4^{2-} . Контрольный эксперимент с необработанным скоростной струей пиритом показал появление сульфат ионов в малом количестве, и оценочное преобразование пирита составило 0,5% от исходного. Сера и диоксид серы через 72 часа не обнаружены. Остаточное содержание пероксида водорода составило 2,5% от исходного, то есть имеет место холостое разложение пероксида водорода.

Обработка пирита скоростной струей воды в присутствии пероксида водорода приводит

к разрушению кристаллов пирита. Выдержка полученной пульпы без дополнительного прогрева приводит к образованию продуктов окислительного разложения пирита по характерным для этого процесса реакциям. По-видимому, интенсификация процесса окисления пирита диктуется не только механическим измельчением кристаллов, но и появлением открытых трещин, в которых происходят процессы химического окисления и увеличиваются размеры пор.

Литература

1. Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1988) Pyrite oxidation in carbonate buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochim Cosmochim Acta* 52:1057-1085.
2. Nicholson R.V., Gillham R.W., Reardon E.J. (1990) Pyrite oxidation in carbonate buffered solution: 2 rate control by oxide coatings. *Geochim Cosmochim Acta* 54:395-402.
3. Вишняк А.И. Изменение химического состава подземных вод в ограниченных карбонатных структурах при окислении пирита покровных отложений. /Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук/.

УДК 546.131:547.466.22(575.2) (04)

Орозбаева Нуржамал Олджобаевна, ст.пред.
Осмонова Сайрагул Сабыралиевна, к.х.н.
Дубанаева Катира Джумабековна, к.х.н.

Кыргызский Национальный университет им. Ж. Баласагына, Бишкек

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ХЛОРИД САМАРИЯ-ГЛИЦИН-ВОДА ПРИ 25°C МЕТОДОМ РАСТВОРИМОСТИ

Аннотация. В статье приводятся результаты исследования гетерогенных равновесий в тройной системе, состоящей из хлорида самария, глицина, воды при 25°C и физико-химические свойства твердых фаз.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, глицин, растворимость, гетерогенные равновесия, физико-химические методы исследования.

ГЛИЦИН, СУУ, САМАРИЙ ХЛОРИДИ СИСТЕМАСЫН 25°C ДА ЭРИГИЧТИК БЫКМАСЫ МЕНЕН ИЗИЛДӨӨ

Аннотация. Макалада самарий хлориди, глицин, суудан турган үчтүк системасындагы гетерогендик тендештиктерди 25°C да изилдөөнүн жыйынтыктары жана катуу фазалардын физикалык-химиялык касиеттери келтирилген.

Негизги сөздөр: сейрек кездешүүчү элементер, глицин, эригичтик, гетерогендик тендештик, физикалык-химиялык изилдөө методдору.

INVESTIGATION THE SYSTEM WITH CLORIDE SAMARIUM – GLYCIN-WATER AT 25°C SOLUBILITY METHOD

Abstract. The results of the investigation the heterogeneous equilibriums in triple system consisting of samarium chloride, glycine, water at 25°C and physicochemical properties of solid phases are presented in the article.

Key words: rare earths, glycine, solubility, geterogenous equilibriums physico-chemical methods of research.

Среди разнообразных биоактивных соединений несомненную ценность представляют координационные соединения лантаноидов с биолгандами [1-3]. Наличие у редкоземельных металлов, характерных спектральных и магнитных свойств позволяет применять их в качестве зондов в медицине и биологии [4].

Исследование растворимости в системе $\text{SmCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N-H}_2\text{O}$ проводили в изотермических условиях в водном термостате при 25°C. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 2-3 суток. В качестве исходных веществ использовали глицин марки «ч.д.а.», хлорид самария марки «х.ч.».

Таблица 1. Экспериментальные данные по растворимости в системе $\text{SmCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N-H}_2\text{O}$ при 25°C (в масс. %).

| № | Состав жидкой фазы, масс. % | | Состав твердого остатка, масс. % | | Кристаллизующаяся фаза |
|----|-----------------------------|--|----------------------------------|--|--|
| | SmCl_3 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ | SmCl_3 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ | |
| 1 | - | 25,88 | - | 100 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ |
| 2 | 5,60 | 24,80 | 1,20 | 85,16 | |
| 3 | 10,65 | 24,78 | 2,38 | 83,60 | |
| 4 | 17,83 | 27,82 | 3,88 | 84,68 | |
| 5 | 22,85 | 33,70 | 5,08 | 85,32 | |
| 6 | 23,01 | 33,75 | 30,42 | 55,70 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \text{A}^*$ |
| 7 | 23,00 | 33,90 | 36,86 | 44,98 | |
| 8 | 23,01 | 33,75 | - | - | A^* |
| 9 | 24,37 | 25,45 | 43,78 | 39,30 | |
| 10 | 28,40 | 15,35 | 44,39 | 37,62 | |
| 11 | 37,22 | 12,00 | 46,00 | 37,05 | |
| 12 | 42,15 | 12,00 | 47,20 | 36,47 | |
| 13 | 42,20 | 12,30 | 56,80 | 19,00 | $\text{A}^* + \text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 14 | 42,00 | 12,10 | 58,24 | 5,48 | $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 15 | 40,83 | 7,35 | 58,35 | 3,00 | |
| 16 | 40,73 | 3,46 | 57,62 | 2,00 | |
| 17 | 42,32 | - | 70,39 | - | |

Примечание: A^* - $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание азота по методу Кьельдаля и ион самария (III) методом комплексонометрического титрования в присутствии уротропина и индикатора ксиленолового оранжевого.

Диаграмма растворимости тройной системы хлорид самария-глицин-вода при 25°C (табл.1.,рис. 1.) состоит из трех ветвей растворимости, разграниченных двумя эвтоническими точками. Первая ветвь растворимости соответствует насыщенным растворам, (точки 1-5) из которых в твердую фазу выделяются кристаллы чистого глицина. Растворимость глицина при 25°C составляет 25,88%. Эвтоническая точка (6-7) разделяет области кристаллизации глицина и нового соединения 1:3:3. Средняя

ветвь растворимости соответствует равновесным растворам, из которых выпадают кристаллы нового соединения. Прямолинейные лучи Скрейнемаккера, исходящие из этой ветви, пересекаются внутри треугольника, в точке, которая характеризуется следующим содержанием компонентов: SmCl_3 -47,90%; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ -42,10%; H_2O -10,10%. Пересчет массовых процентов на мольное отношение компонентов показывает, что образуется соединение с соотношением: 1:3:3. Эвтоническая точка 13 соответствует составу насыщенных растворов, из которых в твердую фазу выделяются кристаллы соединения 1:3:3 и гексагидрата хлорида самария. Третья ветвь растворимости принадлежит насыщенным растворам, из которых кристалли-

зуется гексагидрат хлорида самария. Растворимость его при 25°C составляет 42,32 масс.%

Полученное новое соединение, как видно из диаграммы имеет довольно широкие концентрационные пределы существования и конгруэнтно растворимо в воде. Данное соединение было выделено путем кристаллизации насыщенных растворов стехиометрического

соотношения компонентов, проведен анализ на содержание иона самария и азота аминокислоты. Экспериментальные данные состава совпали с данными, полученными по диаграмме и соответствуют формуле с соотношением компонентов 1:3:3. Установленный комплекс представляет собой кристаллический порошок желтого цвета.

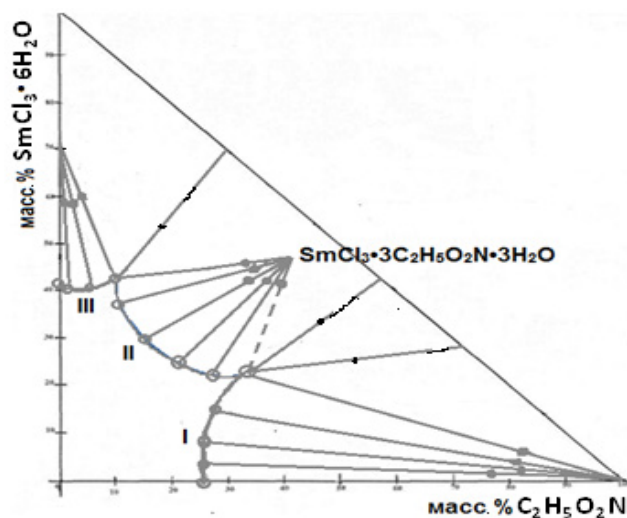


Рис.1. Диаграмма растворимости системы $\text{SmCl}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N-H}_2\text{O}$ при 25°C.

Для подтверждения индивидуальности выделенного комплексного соединения хлорида самария с глицином была исследована растворимость в органических растворителях с различной диэлектрической проницаемостью и найдено, что комплекс не растворим в бензоле и диэтиловом эфире, малорастворим в ацетоне и растворим в этаноле. Пользуясь данными по растворимости веществ в органических растворителях, мы выбрали в качестве индифферентной жидкости бензол, и определяли плотность твердых фаз пикнометрическим методом ($d = 1,137 \text{ г/см}^3$).

Для определения места локализации химической связи снимали ИК-спектры поглощения глицина и полученного соединения.

Интерпретация спектра сделана на основании работы К. Накамото [5]. Основные коле-

бательные частоты, отмеченные автором этой работы, совпадают с частотами на записанном нами спектре аминокислоты.

Сравнивая ИК-спектры поглощения соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ со спектром некоординированного глицина можно отметить, что соединение сохраняет общий характер спектра глицина, который имеет в комплексе цвиттер-ионную форму. Поскольку в таком случае координация через атом азота исключается, должно происходить образование связи Me-O , что является причиной изменения частот колебаний ионизированной карбоксильной группы. В ИК-спектре соединения хлорида самария с глицином антисимметричные валентные колебания $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$ группы смещаются в низкочастотную область (с 1611 см^{-1} до 1593 см^{-1}).

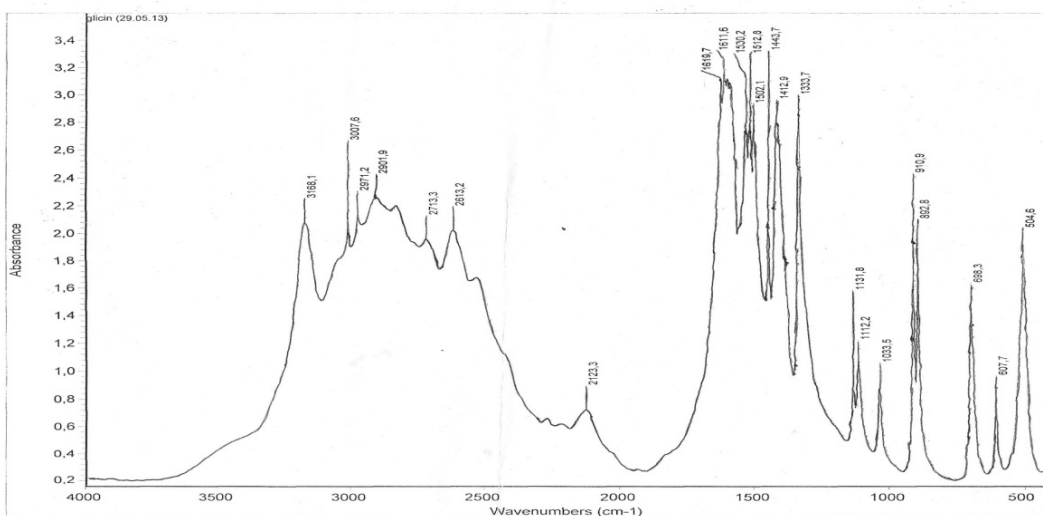


Рис.2. ИК-спектры поглощения глицина.

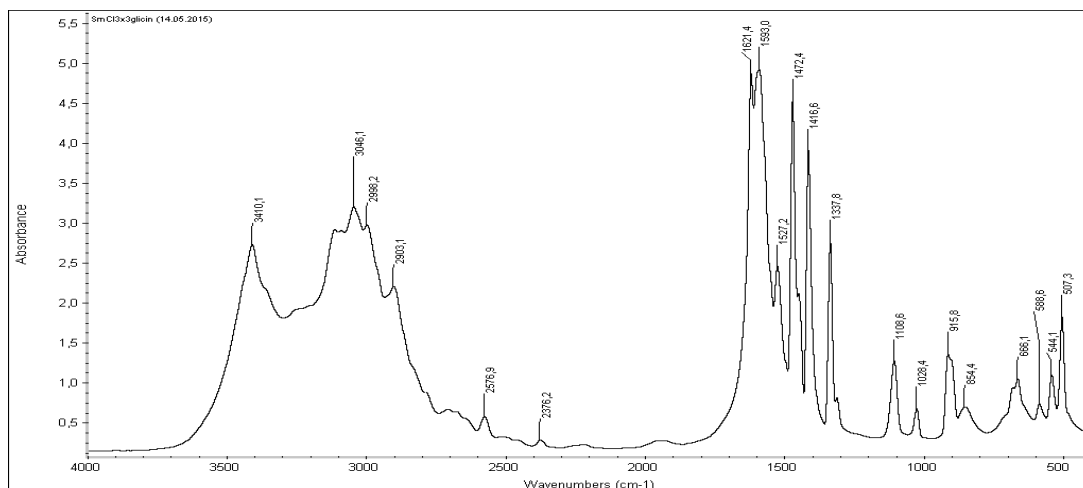


Рис.3. ИК-спектр поглощения соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

О наличии воды в комплексном соединении судили по появлению валентного колебания $\nu(\text{OH})$ в области 3410 см^{-1} . Полоса деформационного колебания NOH в области 1650 см^{-1}

перекрывается антисимметричным валентным колебанием карбоксильного иона и поэтому трудно ее идентифицировать.

Таблица 2. Основные колебательные частоты в ИК-спектрах глицина и $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и их отнесение, (см^{-1})

| $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ | $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Отнесение полос, см^{-1} |
|--|---|--|
| 504 | 507,3; 544,1 | $\rho_t(\text{NH}_3^+)$ |
| 607,7 | 588,6 | $\rho(\text{NH}_2); \pi(\text{COO}^-)$ |
| 698,3 | 666,1 | $\rho_w(\text{COO}^-)$ |

| | | |
|------------------|----------------|---|
| 892,8; 910,9 | 854,4; 915,8 | $\nu_s(\text{CCN}) \rho_r(\text{CH}_2)$ |
| 1033,5 | 1028,4 | $\nu_{as}(\text{CCN})$ |
| 1112,2; 1131,8 | 1108,6 | $\rho_r(\text{NH}_3)$ |
| 1333,7 | 1337,8 | $\rho_w(\text{CH}_2)$ |
| 1412,9; 1443,7 | 1416; 1472,4 | $\nu_s(\text{COO}^-)$ |
| 1502; 1512; 1530 | 1527,2 | $\delta_s(\text{NH}_3^+)$ |
| 1611,6; 1619,7 | 1593; 1621 | $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ |
| 2901,9; 2971,2 | 2903,1; 2998,2 | $\nu(\text{CH}_2)$ |
| 3007,6; 3168,1 | 3046 | $\nu(\text{NH})$ |
| | 3410,1 | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ |

Атомы кислорода трех молекул воды дополняют координационное число комплексообразователя Ln (где Ln=Sm³⁺) до шести.

Предположение об участии атомов кислорода воды в координации с центральным ионом основано на том, что вода в спектрохимическом ряду лиганда занимает более активную позицию, чем хлорид ион.

На основании экспериментальных данных ИК-спектров поглощения, и координационного числа лантаноидов, равного шести, можно предположить следующую формулу координационного соединения:

На основании экспериментальных данных ИК-спектров поглощения, и координационного числа лантаноидов, равного шести, можно предположить следующую формулу координационного соединения:

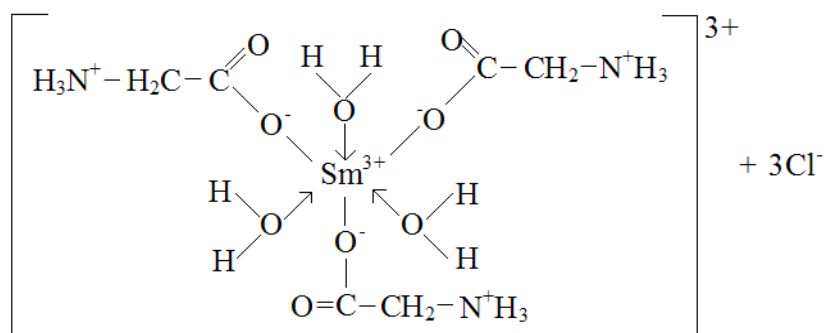


Таблица 3. Рентгенографический анализ комплексного соединения $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

| 2θ | θ | $I\%$ | $d(\text{Å})_{\text{эксп.}}$ | $d(\text{Å})_{\text{теор.}}$ | h | k | l |
|-----------|----------|-------|------------------------------|------------------------------|-----|-----|-----|
| 13,16 | 6,58 | - | 4,1642 | 4,166 | 0 | 0 | 1 |
| 16,55 | 8,27 | - | 3,7801 | 3,7801 | 0 | 1 | 0 |
| 21,32 | 10,66 | 35 | 3,7626 | 3,7460 | 1 | 0 | 0 |
| 23,50 | 11,75 | 13 | 3,3021 | 3,2994 | 0 | 1 | 1 |
| 23,64 | 11,82 | 84 | 3,2385 | 3,2240 | 1 | 1 | 0 |
| 26,98 | 13,49 | 8 | 3,1293 | 3,1262 | 1 | 0 | 1 |

| | | | | | | | |
|-------|-------|-----|--------|--------|---|---|---|
| 27,52 | 13,76 | 13 | 2,9494 | 2,9364 | 1 | 1 | 1 |
| 28,56 | 14,28 | 2 | 2,6868 | 2,6870 | 0 | 2 | 1 |
| 30,29 | 15,14 | 19 | 2,5062 | 2,5201 | 0 | 2 | 0 |
| 33,33 | 16,66 | 67 | 2,3008 | 2,2903 | 2 | 0 | 0 |
| 35,81 | 17,90 | 100 | 2,2929 | 2,2674 | 0 | 1 | 2 |
| 39,12 | 19,56 | 8,7 | 2,0870 | 2,0860 | 0 | 0 | 2 |
| 39,27 | 19,63 | 92 | 1,9506 | 1,9410 | 1 | 2 | 0 |

Дифрактограммы снимались на приборе ДРОН-3 на медном излучении с никелевым фильтром. Были расшифрованы дифракционные линии, определены межплоскостные расстояния $d(\text{Å})$ и интенсивности линии. Определены плоскости отражения hkl и вычислены параметры кристаллической решетки [6]. Кристаллы $\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Охарактеризуются следующими параметрами элементарной ячейки: $a=3,762\text{Å}$, $b=3,783\text{Å}$, $c=4,187\text{Å}$, $\beta=98,36^\circ$ и относятся к моноклинной сингонии.

Литература

1. Киселев, Ю. М. Химия координационных соединений / Ю. М. Киселев., Н. А. Добрынина – М.: Академия, - 2007. – 352 с.
2. Полищук А.В., Карасаева Э.Т., Медков М.А. / Спектрально - люминесцентные свойства и анти-бактериальная активность соединений европия с ципрофлоксацином инорфлоксацином // Коорд. химия. 2004.- Т.30, №11.- С.877.
3. Алексеев В.Г. / Комплексообразование неодима (III) с ампициллином, амоксициллином и цефалексином // Журн. неорганической химии. 2007. - Т.52, №5. - С.763.
4. Панюшкин В.Т. / Редкоземельные элементы – химические зонды // Соросовский образовательный журнал.- 2000.-Т.6, №9. - С.49-53.
5. Накамото К. ИК- спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. - С.274-279.
6. Уманский, Я. С. Рентгенография / Я. С. Уманский, А. К. Трапезников, А. И. Китайгородский. – М., 1951. – 310 с.

УДК:544.552:544.556:544:558

Мурзабекова Эльмира Тункатаровна, в.н.с., к.х.н.
Сулайманкулова Саадат Касымбаевна, д.х.н., профессор
Умралиева Надежда Дуйшенбековна, в.н.с., к.х.н.
Алиясова Эльмира Мейманбаевна, н.с.

Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences
of the Kyrgyz Republic

FEATURES OF FORMATION OF NANOMATERIALS BY IMPULSE PLASMA IN LIQUID

Abstract. A new method to fabricate nanomaterials by using Impulse Plasma in Liquid is presented. Impulse plasma appears from inter-electrode space break-down in high potential difference between two electrodes submerged into a dielectric liquid. By changing the dielectric liquid, we can obtain either metallic particles or oxide or sulfide of metal. This method does not require vacuum chamber and high energy, thus, can provide economical preparation of various types of nanomaterials.

Key words: nanomaterials, nanoparticles, nanotubes, pulsed plasma, dielectric.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЕ В ЖИДКОСТИ

Аннотация. Представлен новый метод получения наноматериалов, с использованием импульсной плазмы в жидкости. Импульсная плазма возникает в результате пробоя межэлектродного пространства с большой разностью потенциалов между двумя электродами, погруженными в диэлектрическую жидкость. Меняя диэлектрическую жидкость, мы можем получить либо металлические частицы, либо оксид или сульфид металла. Этот метод не требует вакуумной камеры и высокой энергии, поэтому может быть экономичным методом, для получения различных типов наноматериалов.

Ключевые слова: наноматериалы, наночастицы, нанотрубки, импульсная плазма, диэлектрик.

ИМПУЛЬСТУК ПЛАЗМАДА, СУЮКТУКТА НАНОМАТЕРИАЛДАРЫНЫН КАЛЫПТАНЫШ ӨЗГӨЧӨЛҮГҮ

Аннотация. Импульстук плазманы суюктуктун ичинде колдонуп, наноматериалдарды даярдоо үчүн жаңы ыкма көрсөтүлгөн. Импульстук плазма диэлектрик суюктукка чулганган эки электроддордун ортосунда пайда болот. Диэлектрик суюктук өзгөрүп, металл бөлүкчөлөрүн, же металл оксидин, же металл сульфидин да алууга болот. Бул ыкма наноматериалдардын ар кандай түрлөрүн алууда үнөмдүү ыкма болушу мүмкүн, ошондуктан кандайдыр бир вакуум жана жогорку энергияны талап кылбайт.

Негизги сөздөр: наноматериалдар, нанобөлүкчөлөр, нанотрубкалар, импульстук плазма, диэлектрик.

INTRODUCTION. Synthesis of metal nanoparticles has been of a great activeness because of their interesting properties different from the bulk substances [1]. There are many methods for metal nanoparticles synthesis. For example, arc discharge in liquid nitrogen [2], liquid ammonia

[3] for production of metal nitrides or carbides and so on. These methods are high cost due to rapid consuming the liquid nitrogen/ammonia and high energy consumption. Recently, a synthesis method of copper nanoparticles/oxides by arc discharge in ascorbic acid/water solution was reported [4]. This

method requires high energy consuming systems and produces colloids, which contain metallic/oxide particles of copper rather than copper powder. On the other hand, the above mentioned methods are based on the arc discharge. Arc discharge produces continuous plasma between the electrodes that cause energy loss to the surrounding media, which lead to high temperature widening throughout the electrodes and surrounding media. Impulse plasma is a pulsed discharge, where the energy loss to the surrounding area is low. Impulse plasma energy is mainly consumed for dispersion of the electrodes.

Since the discovery of buckminsterfullerene C_{60} [5] and later the carbon nanotubes [6], synthesis of carbon nanomaterials has also been an extremely active area. In 1990, a method was developed to make C_{60} in gram quantities [7]. This method is based on carbon evaporation in arc discharge in the inert atmosphere. Recently, it was reported that addition of a small quantity (~3%) of CCl_4 to the He atmosphere of the graphite arc-discharge reaction revealed a marked increase in fullerene yield [8]. But, so far reported methods of fullerene production by electric discharges need vacuum systems, appropriate cooling system. In addition, carbon arc discharge in vacuum system produces along with the fullerenes C_{60} and C_{70} unwanted contaminants, which require long purification procedures. Also, Huang et al. reported the discharge reaction performed in liquid chloroform [9]. However, the formed product consists of the perchlorinated intermediates in forming C_{60} rather than the pure C_{60} .

In this article, we present a new synthesis method of metallic nanoparticles, oxides, sulfides,

and fullerene C_{60} by using the Impulse Plasma in Liquid. Although the impulse plasma in gas was effectively used in metal surface processing, so far, it had not been utilized in nanocrystalline materials synthesis. Impulse Plasma in Liquid method does not require vacuum system, high energy and complex purification procedures and is based on the low voltage impulse plasma in liquid dielectrics.

METHOD. A schematics of our apparatus is shown in Fig. 1. Impulse Plasma in Liquid is pulsed plasma between two electrodes submerged into a dielectrics liquid. Unit is very simple and does not require vacuum system, high-energy, cooling system, but can evaporate even refractory metals. Energy of a single impulse is controlled by changing the capacity of the condensers. We have chosen a single impulse energy and liquid for discharge depending on the being dispersed material's properties. Fullerenes' solubility is high in toluene, so instead of the vacuum system which is usually used in the carbon arc generators we used toluene as a reaction liquid. Directly after the impulse plasma, the formed fullerenes C_{60} are solved by toluene to make pure fullerene containing solution. Unsolved carbon nanomaterials form a black powder at the bottom. In this way, we prepared fullerene containing solution, which can easily be separated by chromatography.

This technique replaces complex purification procedures of C_{60} produced by the arc discharge in inert gas. Similarly, for copper and ytterbium, styrene was chosen to prevent the forming powder from oxidization. For titanium, water was used to obtain titanium dioxide. In this way, chemical composition of forming powders can be controlled.

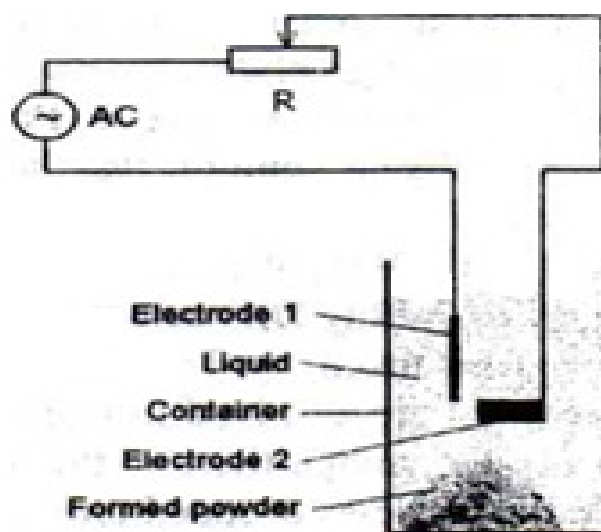


FIG. 1. Schematics of the apparatus used for Impulse Plasma in Liquid method.

Due to small energy-intensiveness that is conditioned by locality of the single plasma impulse due to its small duration (0.01 -1ms) and placement of electrodes into a liquid, the system has no need for cooling system. This is conditioned by small duration of a single impulse that does not cause high temperature widening or significantly moving on the electrode surface. Another significant advantage of this method is that the plasma discharges are produced in a simple beaker filled with a liquid and placed in an open air. These conditions provide more opportunity for in-situ investigations of nanomaterials forming mechanism by the pulsed plasma in liquid. Accordingly, all these advantages make the method effective and provide versatile capability.

EXPERIMENTAL. For copper dispersion by Impulse Plasma, two electrodes made from 6 mm pure copper rods placed inside a beaker, which contains 200ml pure styrene. The discharge voltage and current were 200 V and 5A respectively. Two electrodes were vibrated within the 0.5-1 mm gap. After the Impulse Plasma applied to the electrodes for about 3 hours, copper particles formed about 3 gram powder at the bottom. Formed powder was filtrated and dried in an inert atmosphere. Ytterbium dispersion has also the same procedures and has same production rate of about lg/h. For titanium, two rods, of 6mm 99.7% purity titanium electrodes were submerged into 100ml distilled water. After discharge for several hours, a black powder formed at the bottom, which was then filtrated and dried at the room temperature in an open air.

For the graphite dispersion, two rods of graphite electrodes (6mm diameter, 99.97% purity)

submerged into 150ml toluene. When the circuit connected to AC power source (200V, 5A, 50Hz), pulsed plasma was observed in between the electrodes in toluene. After the discharge reaction for about several minutes, part of the dispersed graphite clusters formed a black soot at the bottom and another part was solved by toluene. Production rate was calculated to be about 0.5 g/h. Toluene solution was sublimated at 110 °C and fullerene soot was extracted.

The X-Ray Diffraction (XRD) patterns were obtained using the powder method by Rigaku Geigerflex X-Ray Diffractometer. The electron diffraction patterns of the products were taken by Transmission Electron Microscopy (TEM) JEOL-200FX: powders were solved in methanol and stirred by ultrasonic treatment to disperse the nanoparticles at the room temperature prior to the TEM analyses. Then the particles dropped onto copper grids covered with carbon film and dried in the air for TEM observations. Chromatogram and UV-vis spectrum for the extracted fullerene soot were taken by HPLC with the following conditions: MD-2010 Plus, Sil-ODA-14 column, 254nm, hexane mobile phase, flow rate of 1ml/min, column temperature of 30°C.

RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Nanoparticles of copper and ytterbium

Figure 2 shows the XRD patterns of the product of copper dispersion by Impulse Plasma (a) and initial bulk copper (b). XRD analysis showed that dispersion of bulk copper by Impulse Plasma in styrene resulted in formation of metallic nanoparticles of copper.

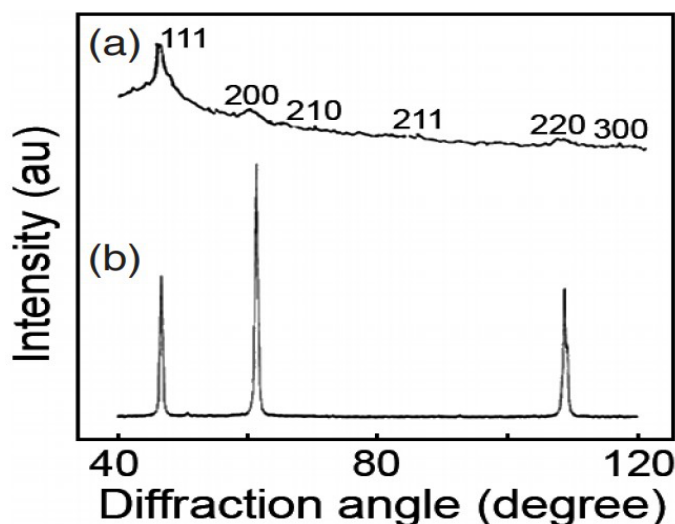


FIG. 2. XRD patterns of dispersion product of copper in styrene (a) by Impulse Plasma in Liquid method and bulk copper (b)

As prepared nanostructures are particles of copper with fee structure (spatial group O_h^5 -Fm3m, Z-4). Crystal lattice of copper after the discharge ($a=3.6215\text{\AA}$) slightly widened comparing to a bulk one ($a_{\text{mass}}=3.6147\text{\AA}$). Particle size of the copper nanoparticles was estimated by the Scherrer's formula to be 30-40 nm. Figure 3 shows the XRD pattern of the dispersion product of ytterbium by Impulse Plasma in styrene (a) and XRD pattern of the initial bulk ytterbium (b). Dispersion of electrodes made from ytterbium by Impulse Plasma in styrene also resulted in forming metallic nanostructures of ytterbium. In Fig.3a, we can see that

XRD analysis of this sample revealed the reflexes of (111) and (200) planes, which correspond to the metallic ytterbium with fee lattice like copper's. For comparison, the XRD pattern of bulk ytterbium is given in Fig. 3b. Analysis shows that the formed powder consists of metallic nanoparticles of ytterbium with the average particle sizes of 25-30 nm. Accordingly, the dispersed from the tips of electrodes copper/ytterbium clusters immediately react with the surrounding styrene that lead to forming of metallic particles and prevent from oxidation.

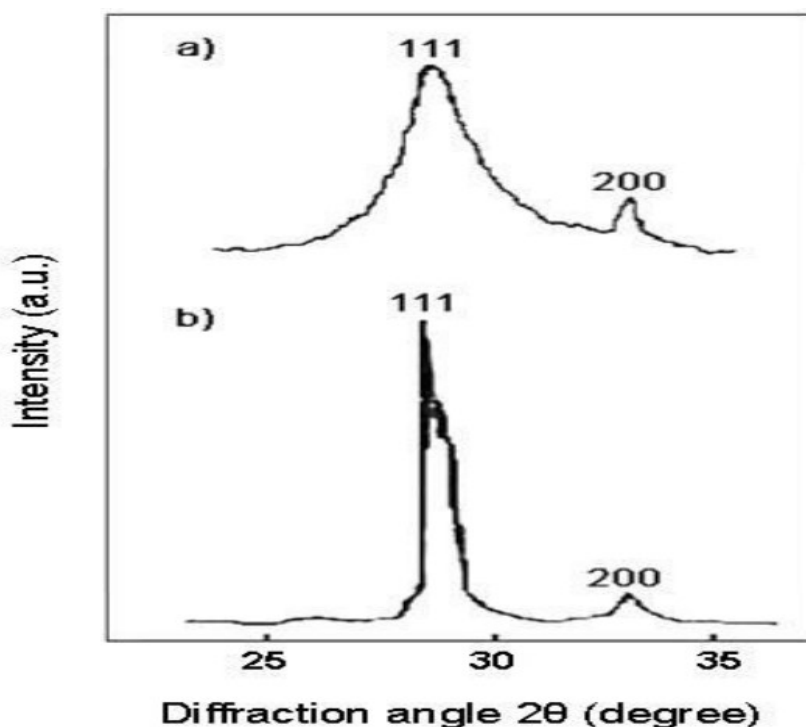


FIG. 3. XRD pattern for the formed powder of the ytterbium dispersion by Impulse Plasma in styrene (a) and XRD pattern of the initial bulk ytterbium (b)

B. Nanocrystalline powder of TiO_2 .

Figure 4 shows XRD pattern of titanium powder prepared by Impulse Plasma in water. By XRD analysis, we determined that powder contains of titanium dioxide rutile and anatase phases. Although the rutile and anatase phases have different melting points at the temperature range of 300-1000 °C, dispersion by Impulse Plasma formed both phases. There are other peaks in the XRD pattern, which do not belong to any of titanium phases. These peaks probably correspond to the

phases that might form in the conditions of Impulse Plasma in Liquid, where the interactions of dynamic pressures and temperatures occur. Conditions of the Impulse Plasma are more intensive comparing to the static temperature and pressure. More surprises are expected, since the Impulse Plasma in Liquid is not studied totally. Ultra fast cooling of the forming titanium clusters by the surrounding water medium provided the nascent Ti nanoclusters reaction with water and formation of titanium oxides.

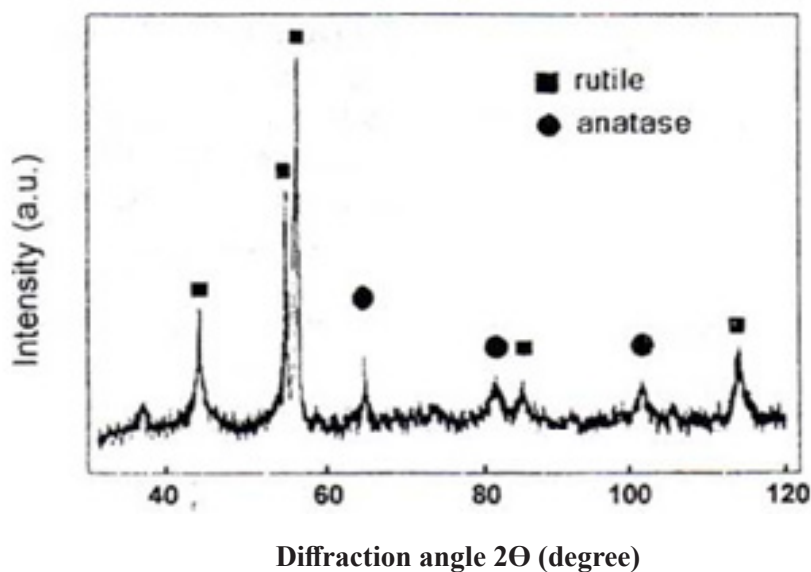


FIG. 4. XRD pattern of dispersion product of titanium by Impulse Plasma in water

TEM images of the self-assembled in the water TiO_2 particles are shown in Fig. 5. As we can see, as prepared nanoparticles are spherically formed

and have grain size of about 15 nm, which was also estimated from XRD pattern to be 20 nm.



FIG. 5. TEM image of dispersion product of titanium in water by Impulse Plasma.

C. Fullerene C_{60} . HPLC analysis of the sublimated carbon nanomaterials from discharge solution showed that they consist of mainly C_{60} (about 95%) and the other kinds of fullerenes (about 5%). From the Figure 6a and Figure 6b, we can see the chromatogram and UV-vis spectrogram respectively. The chromatogram shows a peak at the retention time of 5.16 min, which belongs to C_{60} . And the UV-vis spectrum has

peaks at the wave lengths of 211, 227, 255, 327, 375, 403 nm, which are inherent to C_{60} . Usually, graphite dispersion in water results in production of carbon nanomaterials like: carbon onions¹⁰, carbon nanotubes, etc. Apparently, toluene plays a critical role in collecting from the nascent carbon nanomaterials mainly fullerene C_{60} , and prevents formation of other forms.

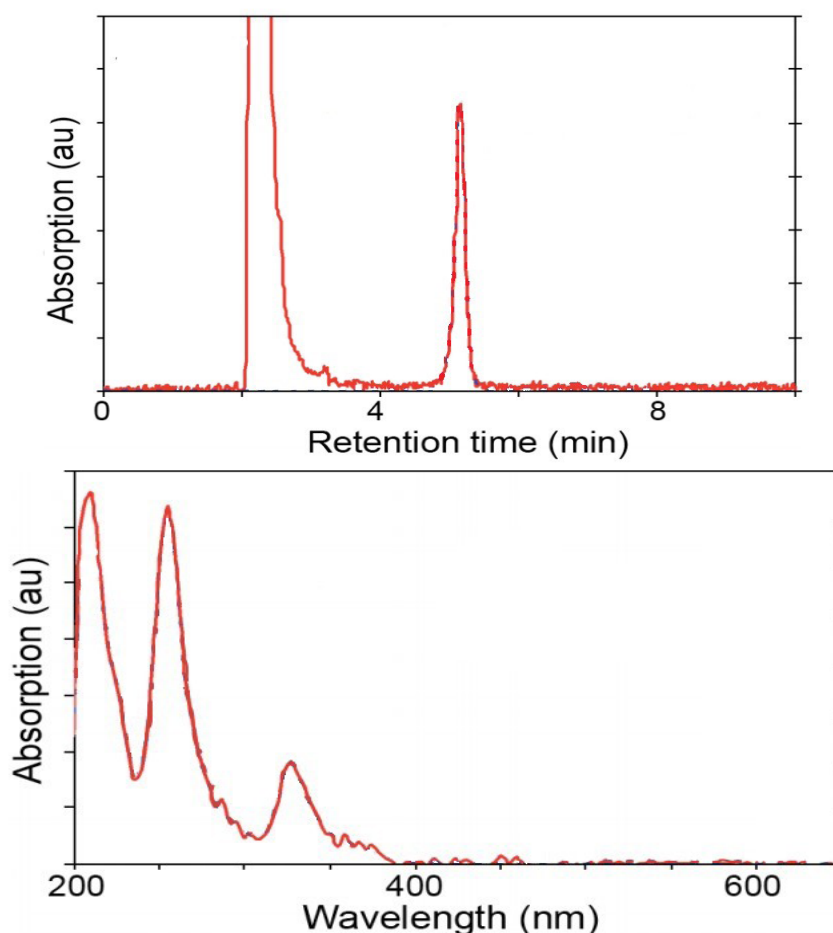


FIG. 6. Chromatogram of the extracted fullerene soot produced by Impulse Plasma in Liquid (a) and UV-vis spectrogram of the same sample (b).

CONCLUSION

In this article, we presented a new method, Impulse Plasma in Liquid, for synthesis of nanocrystalline materials by using the low voltage pulsed plasma in liquid. We have successfully produced metallic nanoparticles of Cu, Yb, and TiO_2 . We also synthesized C_{60} , which is usually produced by arc discharge in inert gas, consuming high energy and vacuum system. The apparatus is easily adoptable for additional in-situ analysis equipment. Advantages of this method such as small energy-intensiveness, no necessity for vacuum system and low cost of the final product make it original and versatile in the synthesis of nanocrystalline materials.

References

1. D.L. Feldheim, C.A. Foss Jr., *Metal Nanoparticles; Synthesis, Characterization, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2002.
2. T. Satsuta, M. Hasegawa, N. Harada, S.J. Asai, *Jpn. Inst. Metal.* 57 (1993) 296.
3. T. Sato, K. Usuki, A. Okuwaki, Y. Goto, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 3879.
4. S.Y. Xie, Z.J. Ma, C.F. Wang, S.C. Lin, Z.Y. Jiang, R.B. Huang, L.S. Zheng, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3743.
5. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. *Nature* 318 (1985) 162.
6. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
7. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* 347(1990)354.
8. F. Gao, S.Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng. *Chem. Commun.*, 2003, 2676.
9. R. Huang, W. Huang, Y. Wang, Z. Tang, L. Zheng. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 5954.
10. N. Sano, H. Wang, I. Alexandrou, M. Chhowalla, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga, K. Iimura, *J Appl. Phys.* 92 (2002) 2783.
11. Y.L. Hsin, K.C. Hwang, F.-R. Chen, J.-J. Kai, *Adv. Mater.* 13, 830 (2001).

УДК: 547.785.5(575.2)(04)

Малабаева Айнура Муратовна, м.н.с.,
Шыйтыева Назира, д.х.н.,
Аламанова Эльмира Мейманбаевна, м.н.с.,
Бердалиева Жылдыз Имакеевна, к.х.н.,
Дуйшонбаева Астра Такыбаевна, к.х.н.,
Арзыбаев Момун Арзыбаевич,
Бекенова Галия Кабешовна

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИМИДАЗОЛА С ХЛОРИДАМИ БИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Синтезировано серия комплексов имидазола с хлоридами Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) и Cd(II) общей формулы MeL_4Cl_2 (Me – Cu, Ni, Zn), MeL_4Cl_2 (Me–Cu, Ni, Zn, Co, Cd) и MeL_6Cl_2 (Me–Mn), где L–лиганд: имидазол. Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ДТА и ИКС в средней ($400-4000\text{см}^{-1}$) и дальней ($250-500\text{ см}^{-1}$) областях.

Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура комплекса CuL_4Cl_2 . Установлено, что темно-синие кристаллы моноклинные: $a-13,9007(7)$, $b-13,3170(6)$, $c-8,8702(5)$ Å, $\beta-90,084$, $\gamma-164,95^\circ$, $D_x-1,61(1)\text{ г/см}^3$, $Z=4$, с пространственной группой $P2_{1/n}$. Ион меди в этом комплексе пятикоординирован. Структурными единицами монокристалла соединения $[Cu(C_3H_4N_2)_4 \cdot Cl_2]$ являются комплексные катионы $[Cu(C_3H_4N_2)_4Cl]^+$ и анионы Cl^- , которые объединены между собой водородными связями. В комплексе ион меди (II) имеет искаженную квадратно-пирамидальную конфигурацию с дополнительной сильно удаленной вершиной $[(4+1)+1]$.

Методом ИКС установлено, что имидазол проявляет себя как монодентатный лиганд, координируя с металлом через пиридиновый атом азота (N_3). Данный вывод подтвержден квантово-химическими расчетами электронного строения имидазола, согласно которому наибольший отрицательный заряд сосредоточен на атоме азота имидазольного цикла.

Синтезирован отечественный, малотоксичный и высокоэффективный препарат–дихлоробис тетраимидазол меди(II) с ярковыраженной гельминтоцидной активностью.

БИВАЛЕНТТҮҮ МЕТАЛЛДАРДЫН ХЛОРИДДЕРИ МЕНЕН ИМИДАЗОЛ КОМПЛЕКСИНИН ПАЙДА БОЛУУСУ

Имидазол менен Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) жана Cd(II) хлориддеринин жалпы формуласы MeL_4Cl_2 (Me – Cu, Ni, Zn), MeL_4Cl_2 (Me–Cu, Ni, Zn, Co, Cd) жана MeL_6Cl_2 (Me–Mn), комплекстик бирикмелер синтезделди, бул жерде L – лиганд имидазол. Алынган бирикмелер РФА, ДТА жана ИК-спектринин орточо ($400-4000\text{см}^{-1}$) жана алыскы ($250-500\text{ см}^{-1}$) областарда мүнөздөлдү. Рентгенструктуралык анализи менен CuL_4Cl_2 комплекстин кристаллдык түзүлүшү аныкталды. Алынган кара-көк кристаллдары моноклиндүү: $a-13,9007(7)$, $b-13,3170(6)$, $c-8,8702(5)$ Å, $\beta-90,084$, $\gamma-164,95^\circ$, $D_x-1,61(1)\text{ г/см}^3$, $Z=4$, мейкиндиктеги группасы $P2_{1/n}$ барабар экендиги тастыкталды. Бул комплексте жездин ионунун координациясы бешке барабар. Монокристаллдык бирикменин $[Cu(C_3H_4N_2)_4 \cdot Cl_2]$ структуралык бирдиктери комплекстик катион $[Cu(C_3H_4N_2)_4Cl]^+$ жана анион Cl^- болуп эсептелинет жана булар бири-бири менен суутектик байланыш менен байланышат. Комплекстеги жездин иону квадрат-пирамидалык түзүлүшкө ээ.

Имидазол монодентаттуу лиганд катары металл азоттун пиридин атому аркылуу координациялык байланыш түзөөрү ИК-спектр методу тастыктады. Имидазолдун электрондук түзүлүшү кванттык-химиялык эсептөө менен аныкталды, чындыгында терс заряд имидазол циклдеги азот атомуна багытталган.

Уулугу аз, жогорку эффективдүү жана гельминттерге жездин тетраимидазол дихлоробис каршы ата-мекендик препараты синтезделип алынды.

THE COMPLEXATION OF IMIDAZOLE WITH THE CHLORIDES OF BIVALENT METALS

A series of imidazole complexes synthesized with chlorides of Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) and Cd(II) of the General formula MeL_4Cl_2 (Me – Cu, Ni, Zn), MeL_4Cl_2 (Me–Cu, Ni, Zn, Co, Cd) and MeL_6Cl_2 (Me–Mn), where L–ligand: imidazole. The obtained compounds were characterized by x-ray diffraction, DTA and X in the middle (400-4000 cm^{-1}) and far (250-500 cm^{-1}) areas.

The crystal structure of the CuL_4Cl_2 complex was determined by x-ray diffraction. Found that the dark blue crystals are monoclinic: $a-13,9007(7)-13,3170(6),-8,8702(5)\text{\AA}$, $\beta 90,084$, $\gamma-164,95\text{\AA}$, DH-of 1.61(1) g/cm^3 , $Z=4$, space group $P2_1/n$. The copper ion in this complex 5-coordinated. The structural units of the single crystal of the $[Cu(C_3H_4N_2)_4 \cdot Cl_2]$ compound are complex cations $[Cu(C_3H_4N_2)_4Cl]^+$ and anions Cl^- , which are interconnected by hydrogen bonds. In the complex, the copper (II) ion has a distorted square-pyramidal configuration with an additional strongly remote vertex $[(4+1)+1]$.

By the X-ray method it was found that imidazole demonstrate itself as a monodentate ligand, coordinating with the metal through a pyridine nitrogen atom (N3). This conclusion is confirmed by quantum chemical calculations of the electronic structure of imidazole, according to which the largest negative charge is concentrated on the nitrogen atom of the imidazole cycle.

Synthesized domestic, low-toxic and highly effective drug–dichlorobis tetriamedat copper(II) with a strong helminthocidal activity.

Большинство процессов, протекающих в биологических системах включает взаимодействие ионов металлов с лигандами с несколькими донорными центрами, поэтому особый интерес представляет синтез, физико-химические исследования и оценка биологических свойств комплексов гетероциклического лиганда с солями «биогенных» элементов. Во многих случаях лиганды, находясь в составе комплексов, обнаруживает биоактивность не свойственную лигандам в свободном состоянии. Так, установлено новое комплексное соединение–добензимидазол сульфат меди, обладающий более выраженными антигельминтными свойствами по сравнению с исходными компонентами [1]. Ионы металлов в комплексах становятся менее токсичными, и приобретают способность катализировать различные биохимические процессы. Поэтому синтез металлохелатов занимает особое положение, так как является хорошими моделями для изучения проблемы конкурентной координации в химии комплексных соединений, благодаря специфическому действию их окружения на стереохимию координационных полиэдров, модификацию физических свойств и роль в биологически важных объектах.

Имидазол, имеющий в своем составе эндоциклические атомы азота является перспективным лигандом для моделирования ферментативных систем.

Имидазол и его производные известны своей фармакологической активностью. Они доступны, реакционноспособны, устойчивы, имеют широкий спектр биологического действия и проявляют антивирусные, антимикробные [2,3], противосудорожные [4], противотуберкулёзные активности [5], а также обладают антигельминтными свойствами [6-8].

Вместе с тем многие азолы также обладают рядом побочных эффектов, и являются крайне токсичными. Поэтому в последние годы ведется интенсивная работа по синтезу координационных соединений азолов с солями «биогенных» металлов. Комплексообразование солей металлов (Co, Cu, Zn, Mn) с гетероциклическими лигандами позволяет снизить токсичность, повысить селективность и, соответственно биодоступность координационного соединения. Следовательно, комплексы имидазола с солями «биогенных» металлов имеют все перспективы использования в ветеринарии и медицине, а исследование их комплексообразования представляет значительный теоретический и практический интерес.

Именно такой подход определяет актуальность данной работы, посвященной исследованию фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах с участием имидазола с хлоридами бивалентных металлов при 25°C.

Методом растворимости впервые исследованы тройные водные системы хлоридов Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) и Cd(II) и имидазола. В ходе изучения систем установлено, что хлориды с имидазолом в водной среде образуют соединения состава 1:4, 1:2:2 (Cu, Ni, Zn, Cd), 1:6:4 (Mn), 1:4:6 (Co) и 1:6:2 (Ni).

Кривые растворимости системы $MeCl_2 - C_3H_4N_2 - H_2O$ (где Me – Cu, Ni, Zn) характеризуются четырьмя ветвями кристаллизации, первые и последние ветви из которых соответствуют кристаллизации исходных компонентов, а вторые и третьи ветви кристаллизации – безводным соединениям состава: $CuCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$; $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$; $ZnCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$ и гидратным соединениям - $CuCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$; $NiCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$; $ZnCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (рис.1-3, табл. 1-3).

Изотерма растворимости системы $MnCl_2 - C_3H_4N_2 - H_2O$ состоит из трех ветвей кристаллизации. Две крайние ветви соответствуют выделению в твердую фазу исходных компонентов – пентагидрата хлорида марганца и имидазола, а средняя ветвь – кристаллизации конгруэнтно растворимого соединения состава $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$. Соединение кристаллизуется в концентрационных пределах выделения 5,3 масс.% $MnCl_2$, 65,5 масс.% $C_3H_4N_2$ и 29 масс.% воды.

Диаграмма растворимости системы хлорид кобальта, кадмия – имидазол – вода состоят из трех ветвей кристаллизации – крайние две

ветви соответствует кристаллизации исходных компонентов. Вторые ветви отвечают выделению в твердую фазу конгруэнтно растворимых соединений состава $CoCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 6H_2O$ и $CdCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot H_2O$.

Для выяснения состава, строения и природы химической связи в вышеуказанных комплексах изучены их физико-химические свойства. Термический анализ комплексов хлоридов бивалентных металлов с имидазолом состава 1:4 и 1:2:2 показал, что для всех соединений термическая деструкция начинается со ступенчатого удаления энергетически неэквивалентных молекул воды. В области 7-100°C происходит удаление, по видимому, слабосвязанной адсорбированной воды а при более высоких температурах (100-150°C) происходит отщепление координированной воды.

Термическое разложение органической части молекулы начинается в интервале температур от 180°C и заканчивается в пределах 350-700°C. На кривых ДТА этот процесс отмечен рядом эндо- и экзо- эффектов, обусловленных разрывом и образованием химической связи. Последние эффекты на кривых нагревания хлорид меди, никеля, кобальта, цинка и марганца при 670, 630, 650, 600 и 660°C соответственно, обусловлены образованием смешанных окислов металлов. Таким образом, термодеструкция комплексов идет по ступенчатому механизму, отражая структурную перестройку, происходящую в процессе нагревания (рис.1).

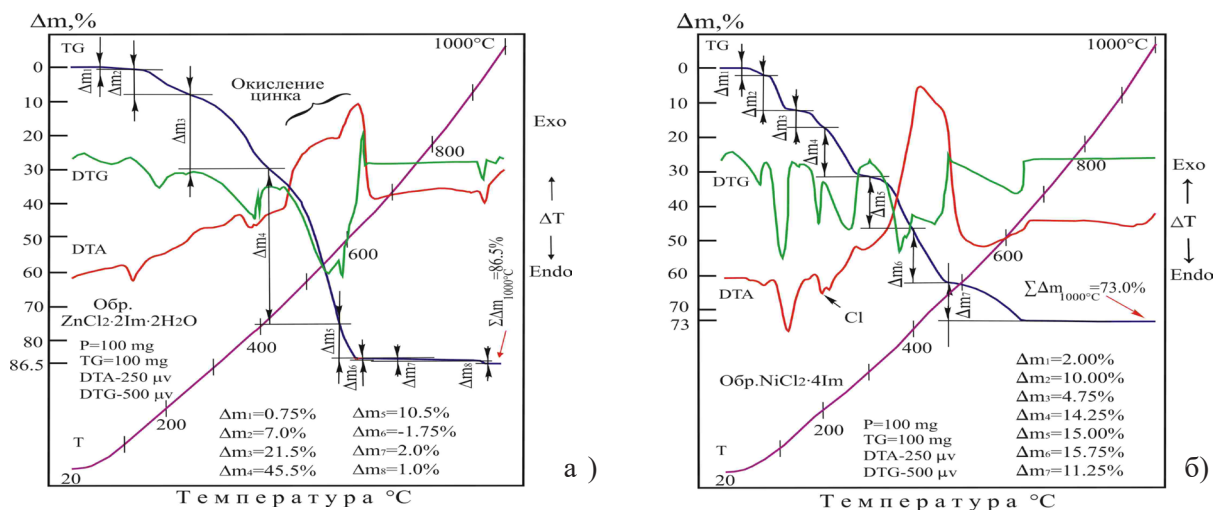


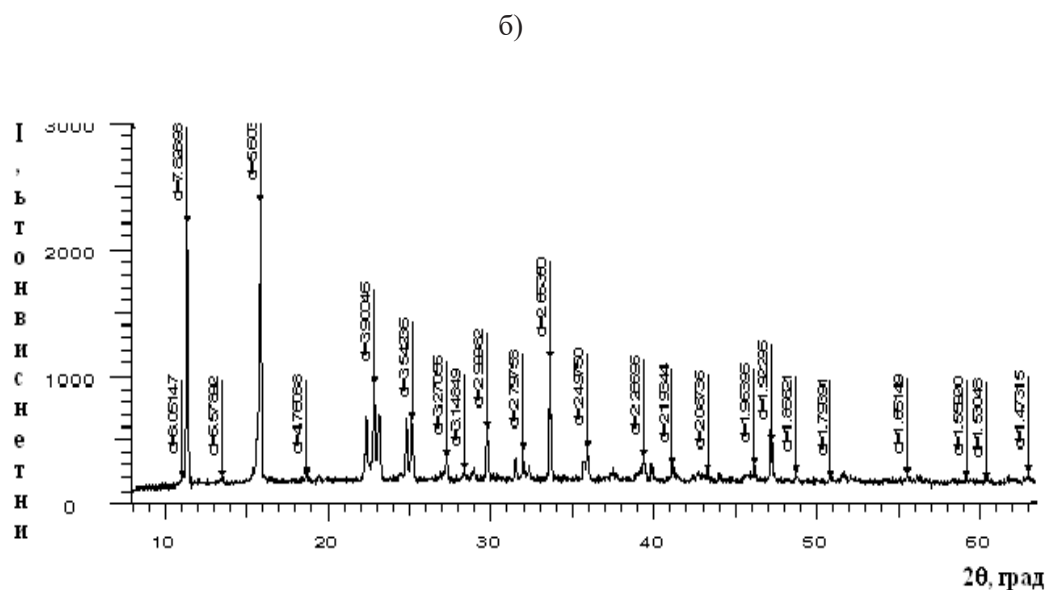
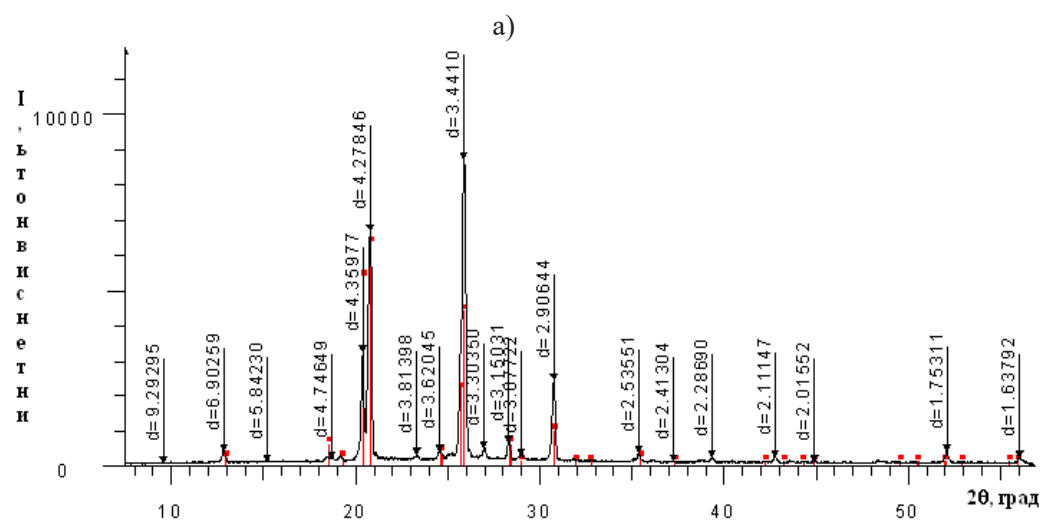
Рис.1. Дериватограмма а- $ZnCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$; б- $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$.

На основании РФА вычислены межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограмм, параметры элементарных яче-

ек и число кристаллических решеток (табл.1., рис.2.).

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры хлоридных комплексов имидазола

| Соединения | Параметры элементарной ячейки | | | Углы, градус | Сингония |
|---|-------------------------------|--------------|---------|--------------|-------------|
| | a | b | c | b | |
| $C_3H_4N_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$ | 9,1641 | 5,478211,876 | 7,7284 | 110,684 | МОНОКЛИННЫЙ |
| $CuCl_2 \cdot C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ | 7,9506 | 12,0889 | 113,950 | 113,950 | МОНОКЛИННЫЙ |
| $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$ | 6,6202 | 9,6663 | 8,576 | 109,815 | МОНОКЛИННЫЙ |
| $NiCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ | 8,3414 | 7,9964 | 8,1214 | 103,618 | МОНОКЛИННЫЙ |
| $ZnCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ | 8,9544 | 8,4477 | 8,3976 | 96,711 | МОНОКЛИННЫЙ |
| $CoCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 6H_2O$ | 8,2536 | 8,5041 | 7,8307 | 109,352 | МОНОКЛИННЫЙ |
| $MnCl_2 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 4H_2O$ | 10,0544 | 7,4864 | 6,8435 | 101,925 | МОНОКЛИННЫЙ |
| | 9,7925 | 8,2826 | 9,1138 | 107,228 | МОНОКЛИННЫЙ |



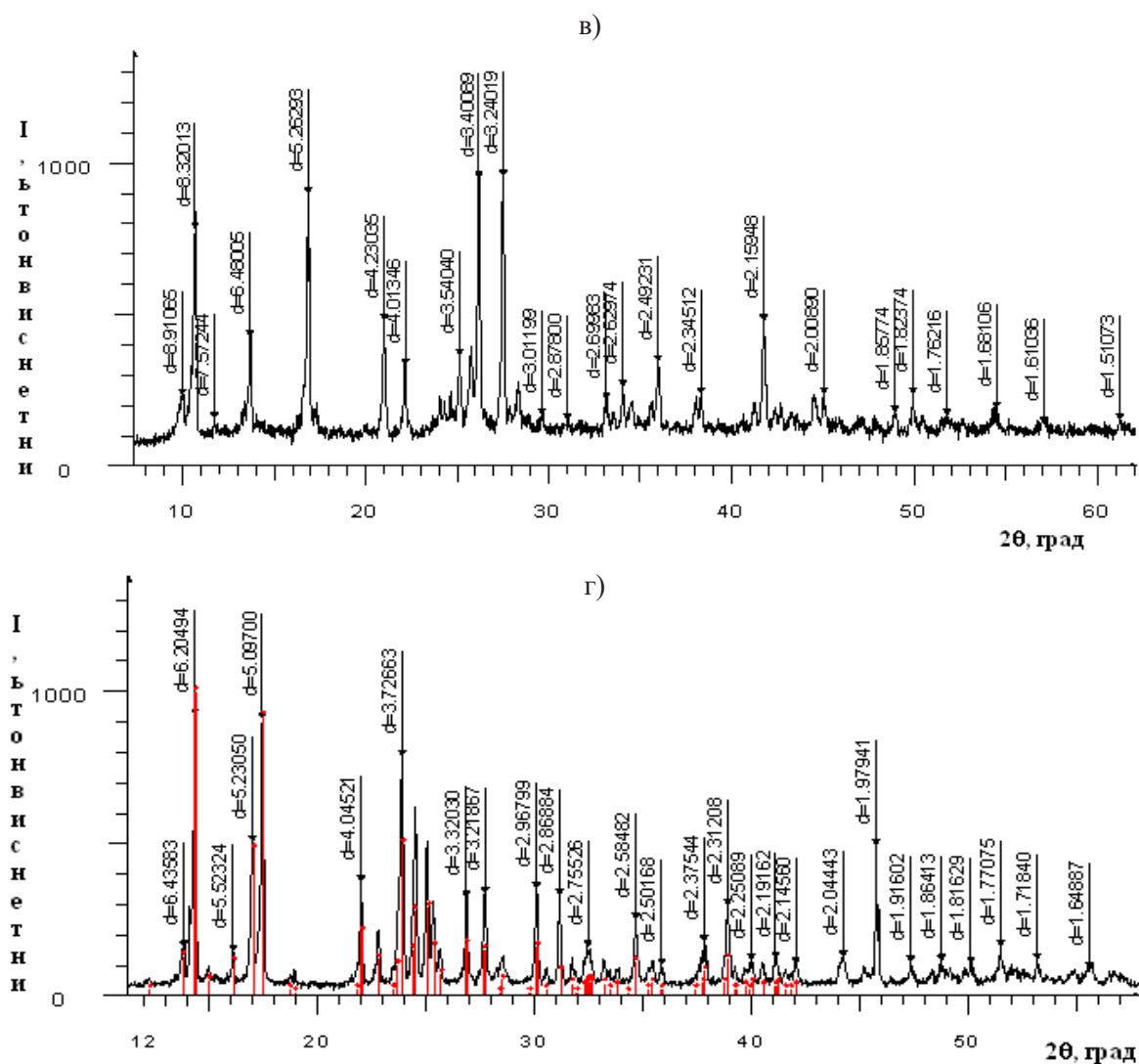


Рис.2. Дифрактограммы: а- $C_3H_4N_2$; б- $NiCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$; в- $NiCl_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$; г- $CuCl_2 \cdot 4C_3H_4N_2$.

Установлено, что новые хлоридные комплексы имидазола имеют индивидуальную решетку и характеризуются собственным набором штрих-диаграмм, отличающихся от исходных компонентов.

Для выяснения конкурентно-координационных свойств донорных групп имидазола и определения строения его комплексов были проведены детальные отнесения колебательных спектров методом ИКС. Отнесения основных полос поглощения в длинноволновой ($250-500\text{см}^{-1}$) и средней ($400-4000\text{см}^{-1}$) областях проводили сравнительным анализом ИК спектров имидазола и его комплексных соединений.

При интерпретации ИК спектров комплекса имидазола с хлоридом $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$,

$Zn(II)$ состава 1:4 и гидратированными хлоридами $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ состава 1:2:2 установлено следующее: исчезновение полос поглощения в области $1700-1800\text{см}^{-1}$ характерных для валентных колебаний сопряженных связей $C=C$, $C=N$, указывает на снятие делокализации электронной плотности внутри имидазольного кольца при переходе от некоординированного лиганда к комплексным соединениям состава $MeCl_2 \cdot C_3H_4N_2$ ($Me = Cu(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$, $Zn(II)$), а высокочастотный сдвиг (на $30-40\text{см}^{-1}$) и усиление интенсивности полос, отвечающих валентным колебаниям азольного кольца ($1450-1580\text{см}^{-1}$), дает основание утверждать, что координация атомов металлов с лигандом (L) происходит через пиридиновый атом азота имидазола (рис.3.).

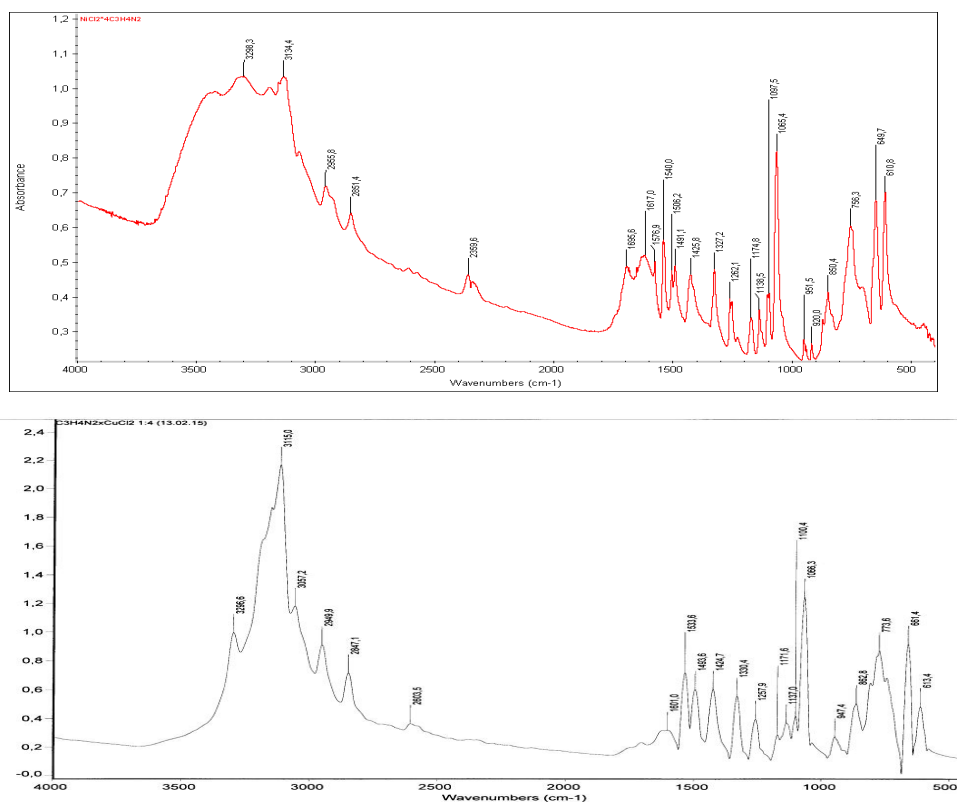


Рис.3. ИК спектр комплексов $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$; $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$

На этот факт также, указывает появление в спектрах комплексных соединений интенсивных полос поглощения при 455cm^{-1} (Cu(II)), 610cm^{-1} (Co(II)), 590cm^{-1} (Ni(II)) и 550cm^{-1} (Zn(II)), которое можно отнести к колебаниям связи $\text{Me}-\text{N}$ и сохранению в неизменном виде полосы валентных колебаний NH – группы при $3400\text{-}3100\text{cm}^{-1}$.

По данным низких частот ($250\text{-}500\text{cm}^{-1}$) установлено появление полос поглощений валентного колебания $\nu(\text{Me}-\text{C}')$ при 275cm^{-1} , 315cm^{-1} (Co(II)), 301cm^{-1} (Ni) и $250, 240\text{cm}^{-1}$ (Zn(II)) с лигандом, которое свидетельствует

о непосредственной координации хлор-ион к иону металла.

Таким образом, на основании данных ИК исследований установлено, что для соединений состава $\text{MeCl}_2 \cdot 4\text{Im}$ координированный полиэдр атомов (Me_2+) – тетрагональная пирамида, образованный четырьмя атомами пиридинового азота, находящиеся в одной плоскости и одним атомом хлора. Атомы хлора связаны двумя путями, один атом хлора связан (ковалентно) с металлами и расположен на слегка искаженной вершине пирамиды, а другой – связан водородной связью (рис.4).

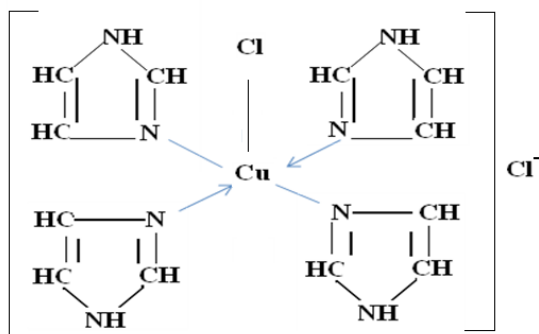


Рис.4. Предполагаема структура комплексов Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) с имидазолом состава 1:4

На основании ИКС установлено, что атомы металлов Cu(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II) в гидратированных комплексах состава 1:2:2 имеют слегка деформированную октаэдрическую форму, в реализации которых, очевидно, участвуют монодентатно координированные атомы азота пиридинового

типа от двух транс-расположенных молекул имидазола. Координационный полиэдр дополняется до октаэдра четырьмя атомами хлора, которые выполняют мостиковую связь, образуя при этом бесконечные полимерные цепи (рис.5).

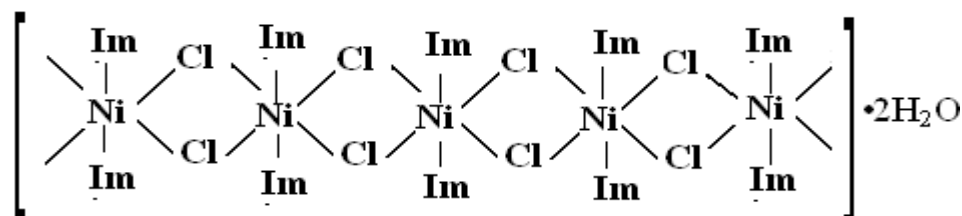


Рис.5. Предполагаемая структура комплексов состава 1:2:2

Методом рентгеноструктурного анализа исследован комплекс $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$. Установлено, что комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии, с пространственной группой $P2_1/n$. Основные кристаллографические данные - длины связей и углы в имидазольном кольце приведены в таблицах 2, 3 а строение фрагмента комплекса (I) со схемой нумерации атомов показано на рис.6. Из рисунка следует, что ион меди(II) в комплексе (I) имеет искаженную квадратно-пирамидальную конфигурацию.

Структурными единицами монокристалла являются катион $[\text{Cu}(\text{Im})_4\text{Cl}]^+$ и анион

Cl^- , в которых атомы меди координированы четырьмя молекулами имидазола и с одним атомом хлора, который расположен в апикальном положении, а второй хлор-ион находится во внешней координационной сфере. Атомы азота имидазольных лигандов образуют тетрагональную основу с длинами связи $\text{C} - \text{N}$ 2,016(1) Å и среднем $\text{cis} - \text{N} - \text{Cu} - \text{N}$ - углом связи 90,29 (II) Å. Транс - $\text{N} - \text{Cu} - \text{N}$ - углы связи показывает значительные отклонения от линейности [$-\text{N}3 - \text{Cu} - \text{N}7 -$] = 174,73(9) °, $-\text{N}1 - \text{Cu} - \text{N}5 = 157,84(7)$. Cu (II) – ион лежит на 0,2016(1)Å выше плоскости определяемой четырьмя координированными атомами азота имидазольных лигандов.

Таблица 2. Кристаллографические данные комплекса $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$

| | |
|----------------------------|--|
| Размер образца, мм | 0.1x0.2x0.4 |
| Пространственная группа, z | $P2_1/n$, 4 |
| a, Å | 13.9002(7) |
| b, Å | 13.3170(6) |
| c, Å | 8.8702(5) |
| β , град | 90.084(4) |
| V, Å ³ | 1641.95(17) |
| D_x , г/см ³ | 1.64(1) |
| Излучение; λ , Å | MoK_α , $\lambda=0.7107$ |
| Дифрактометр | X-Calibur S |
| Тип сканирования | w |
| φ | 45.18 |
| Области h, k, l | $-27 < h < 18, -23 < k < 26, -17 < l < 11$ |

| | |
|--|-------------------|
| Число отражений: измеренных /независимых с $I > 3\sigma$ | 19257/ 5374, 0.05 |
| Метод уточнения | МНК по F^2 |
| Весовая схема | $w=1/s$ |
| Число уточн. параметров | 273 |
| R/wR | 4.67/5.03 |
| Параметр качества уточнения S | 1.16 |
| Доли компонент двойника | 76/24 |
| $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э/Å ³ | 0.70/-0.62 |

Таблица 3. Основные расстояния (Å) и углы (°) в структуре $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4 \cdot \text{Cl}]\text{Cl}$

| Расстояния, Å | | Углы, ° | |
|---------------|----------|---------------|------------|
| Cu-N(1) | 2.016(1) | N(1)-Cu-N(3) | 90.29(11) |
| Cu-N(3) | 1.993(1) | N(1)-Cu-N(5) | 157.84(7) |
| Cu-N(5) | 2.009(1) | N(1)-Cu-N(7) | 89.57(9) |
| Cu-N(7) | 1.995(1) | N(3)-Cu-N(5) | 88.71(10) |
| Cu-Cl(1) | 2.620(1) | N(3)-Cu-N(7) | 174.73(9) |
| Cu-Cl(2) | 4.167(1) | N(5)-Cu-N(7) | 89.44(10) |
| Cl(2)-H(1) | 2.484(1) | N(1)-Cu-Cl(1) | 97.92(9) |
| Cl(2)-H(2) | 2.285(1) | N(3)-Cu-Cl(1) | 92.20(9) |
| Cl(2)-H(4) | 2.370(1) | N(5)-Cu-Cl(1) | 104.32(10) |
| | | N(7)-Cu-Cl(1) | 93.06(10) |

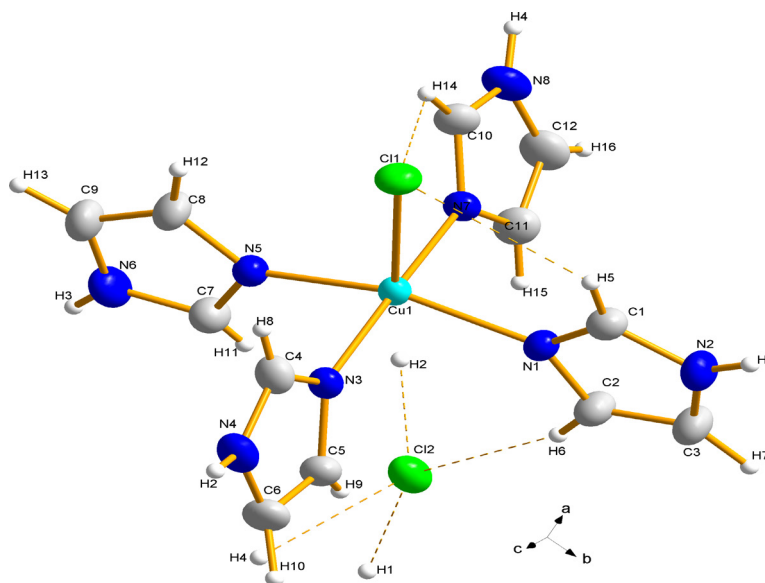


Рис.6. Строение координационного соединения $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4 \cdot \text{Cl}]\text{Cl}$

Таблица 4. Параметры острой токсичности «Химедола» для белых мышей при пероральном введении

| Доза, мг/кг | Количество мышей, гол. | Результаты | | Параметры острой токсичности |
|-------------|------------------------|------------|--------|---|
| | | пало | выжило | |
| 1000 | 6 | 0 | 6 | |
| 1500 | 6 | 1 | 5 | $LD_{0} = 1000$ мг/кг |
| 2000 | 6 | 3 | 3 | $LD_{16} = 1420$ мг/кг |
| 2500 | 6 | 5 | 1 | $LD_{50} = 2110 (1563 \div 2845,5)$ мг/кг |
| 3000 | 6 | 6 | 0 | $LD_{84} = 2970$ мг/кг |
| Контроль | 6 | 0 | 6 | $LD_{100} = 3000$ мг/кг |

Таблица 5. Фармако-токсикологические свойства препарата «Химедол» при гельминтозах животных

| Группа животных | Число животных в группе | Доза, мг/кг | Освобо-ди-лись от гельминтов | Среднее число яиц гельминтов в 1 г фекалий, экз. $M \pm m$ | | Показатель уменьшения числа гельминтов в фекалиях, % |
|-----------------------------|-------------------------|-------------|------------------------------|--|----------------------------|--|
| | | | | До применения препарата | После применения препарата | |
| Первая группа | 10 | 10 | 8 | $125,6 \pm 9,87$ | $104,7 \pm 8,71$ | 83.43 |
| Вторая группа | 10 | 20 | 10 | $145,7 \pm 10,23$ | 0 | 100 |
| Третья группа | 10 | 30 | 10 | $119,2 \pm 7,19$ | 0 | 100 |
| Четвертая группа (контроль) | 10 | - | | $129,8 \pm 9,56$ | $149,4 \pm 11,32$ | 0 |

На основе изучения фармако-токсикологических свойств испытаний препарата «Химедол» при гельминтозах животных **разработан способ лечения** мониезиоза овец. Разработка защищена патентом КР (№1954 от 08. 03.2017г) [9].

Получено временное наставление по применению препарата «Химедола» против мониезиозе и стронгилятозах овец, утвержденная Государственной инспекцией по ветеринарной и фитосанитарной безопасности при Правительстве КР от 22.01.2018.

Литература

1. Дюшеналиева Ч.К., Сулайманкулов К.С. и др. Способ лечения и профилактики мониезиоза трихостронгилезной инвазии с./х. животных. // Патент Кыргызской Республики, - Бишкек, - 2002, -№536.
2. Падейская Е.Н. Метронидазол – антими-кробный препарат для лечения бактериальных и протозойных инфекций. // РЖХ, 2005, №14, - С. 909-913.
3. Противомикробные и противовирусные лекарственные средства. Фармакология США., - М.: РЦ Фармамед, -1998, - С.322-344.
4. Ефремов О.М., Александрова И.Я. и др. // Влияние ряда производных имидазол -4,5

- дикарбоновой кислоты на активность рецепторов N – метил – Д – аспарагиновой кислоты, / Экспериментальная и клиническая фармакология. / Т.68, №1,2005, - С.7-9.
5. Брицун В.Н., Карпов П.А. и др. Противотуберкулёзные свойства производных имидазола и бензимидазола. // Журнал орг.та фарм. Хіміі. / -2011, -Т.9, вып. 3 (35).
 6. Song X.N., Dingl U., Wen H. // Portgrad/ Med. I. -2007/ V.83., -P. 536-542.
 7. Stojkovic M., Inahlen M. Teggi A. // Plos. Negl. Trop. Dis -2009, -V.3(9), -P.524.
 8. Samson – Himmelstjerna G.// Vet.Parasitol. / -2006, -V.136(2), - P.99-107.
 9. Сулайманкулов К.С., Шыйтыева Н., Малабаева А., Арзыбаев М., Бердалиева Ж.И. и др. «Дихлоробис (тетраимидазол) меди (II), обладающий антигельминтной активностью». // Патент КР №1954 от 31.03.2017 г.

УДК 541.49:548.737.1(575.2)(04)

Аламанова Эльмира Азисбековна, м.н.с.
Шыйтыева Назира, д.х.н.
Бердалиева Жылдыз Имакеевна, к.х.н.
Малабаева Айнура Муратовна, м.н.с.
Дуйшонбаева Астра Такыбаевна, д.х.н.
Саматов И.Б.

НОВЫЕ МЕТАЛЛОХЕЛАТЫ ИМИДАЗОЛА С НИТРАТОМ ЦИНКА(II)

Аннотация: Методом изотермической растворимости синтезированы комплексы имидазола с нитратом Zn(II) и установлены образования комплексов состава $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (I) $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (II), кристаллизующиеся в моноклинной сингонии. Определены параметры их элементарной ячейки. Термораспад (I) и (II) исследован термогравиметрическим анализом. Конечным продуктом термолитиза является окись металла.

ИК спектры показали, что координация атомов Zn(II) с имидазолом осуществляется через ненасыщенный атом азота в имидазольном кольце, т.е. через атом азота пиридинового кольца.

Ключевые слова: имидазол, нитрат цинка, метод растворимости, комплексное соединение, термический анализ, рентгенофазовый анализ, ИК спектр.

ЦИНК (II) НИТРАТЫНЫН ИМИДАЗОЛ МЕНЕН БОЛГОН ЖАҢЫ МЕТАЛЛХЕЛАТЫ

Аннотация: Изотермикалык эригичтик методу аркылуу имидазол менен Zn(II) нитратынын өз ара байланышуусунун натыйжасында, моноклиндик сингонияда кристаллдашкан комплекстери $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (I) $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (II), пайда болгону тастыкталды. Алардын элементардык ячейкалары аныкталды. Термогравиметрикалык анализ аркылуу (I) жана (II) комплекстеринин термикалык ажыроосу аныкталды. Термолитиздин акыркы продуктусу болуп металлдын окиси саналат. Zn(II) атомдор менен имидазолдун координациялык байланышы имидазол шакекчесиндеги валенттүүлүгү каныкпаган азоттун атому, же б.а., пиридиндин шакекчеси аркылуу иш жүзүнө ашырылышы ИК-спектри көрсөттү.

Негизги сөздөр: имидазол, цинктин нитраты, эригичтик методу, комплекстик кошулмалар, термикалык анализ, рентгенфазалык анализ, ИК-спектр.

NEW METALLOCHELATES BASED ON NITRATE ZINC (II) WITH IMIDAZOL

Abstract. Imidazole complexes with Zn (II) nitrates were synthesized by the isothermal solubility method and established the formation of $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (I) and $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (II), composition complexes crystallized in monoclinic syngony. Their unit cell parameters were determined. Thermal decomposition of (I) and (II) was studied by thermographic analysis, the final products of thermolysis, according to XRD data are metal oxides.

IR spectrum method revealed that the imidazole is a monodentate ligand with a single center of localization of the pyridine type nitrogen atoms coordination bond.

Key words: imidazole, zinc nitrate, solubility method, complex compound, IR spectrum, thermal analysis and XRD.

В последнее годы огромный интерес проявляется к металлсодержащим фармацевтическим препаратам. Благодаря различным координационным числам, геометрии и кинетическим свойствам, изменяются биологические свойства координационных соединений, что позволяет использовать координационные соединения в медицинской и ветеринарной

тическим свойствам, изменяются биологические свойства координационных соединений, что позволяет использовать координационные соединения в медицинской и ветеринарной

практике, в том числе и в химиотерапии [1,2]. Лигандное окружение металла обладает существенным влиянием на состав и свойства образующегося комплексного соединения, в то же время органические гетероциклические соединения, применяемые в качестве лекарственных средств, могут быть активированы ионами металлов [3]. В связи с этим синтез малотоксичных, высокоэффективных препаратов на основе бивалентных металлов с азотсодержащими органическими гетероциклическими соединениями – имидазолам и его производными является актуальной задачей

биокоординационной химии. Таким образом большой интерес проявляется к данным соединениям благодаря их фармакологическим свойствам: Имидазол и его производные проявляют антимикробные [4], противовирусную [5], противоопухолевую [6] и антигельминтную активность [7-8]. Поэтому с целью поиска перспективных путей создания новых высокоэффективных препаратов нами были изучены фазовые равновесия имидазола с нитратом цинка 25°C. Результаты исследования растворимости сведены в табл.1

Таблица 1. Растворимость в системе $Zn(NO_3)_2 \cdot C_3H_4N_2 \cdot H_2O$ при 25°C

| Жидкая фаза, в масс. % | | Твердая фаза, в масс. % | | Кристаллизующаяся фаза |
|------------------------|-------------|-------------------------|-------------|--|
| $Zn(NO_3)_2$ | $C_3H_4N_2$ | $Zn(NO_3)_2$ | $C_3H_4N_2$ | |
| - | 68,48 | - | 100 | $C_3H_4N_2$ |
| 2,3 | 63,4 | 1,4 | 84,7 | $C_3H_4N_2$ |
| 5,4 | 58,7 | 4,2 | 75,4 | $C_3H_4N_2$ |
| 7,7 | 56,6 | 15,4 | 78,3 | $C_3H_4N_2 + Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 7,5 | 55,8 | 25,2 | 72,5 | $C_3H_4N_2 + Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 7,8 | 56,4 | 38,4 | 57,5 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 10,1 | 42,5 | 37,2 | 56,7 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 14,5 | 37,6 | 30,4 | 50,1 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 17,5 | 32,3 | 33,5 | 50,9 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 29,2 | 27,1 | 35,6 | 45,2 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 29,4 | 27,6 | 52,6 | 37,5 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 32,3 | 15,04 | 52,5 | 36,5 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 40,5 | 15,02 | 52,8 | 25,8 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ |
| 40,8 | 15,7 | 55,2 | 24,42 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ |
| 40,9 | 12,2 | 59,3 | 16,4 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ |
| 46,21 | 9,8 | 60,1 | 10,5 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O + Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ |
| 57,22 | 2,46 | 60,40 | 0,98 | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ |

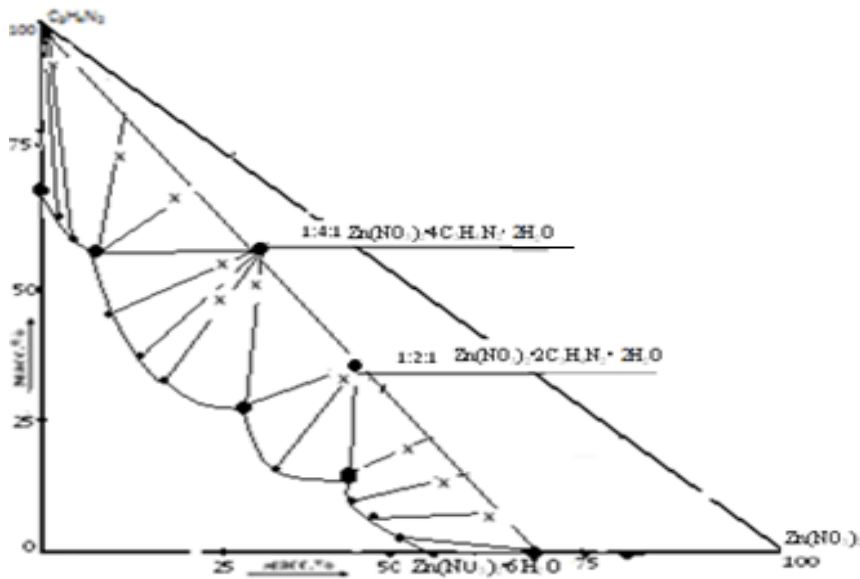


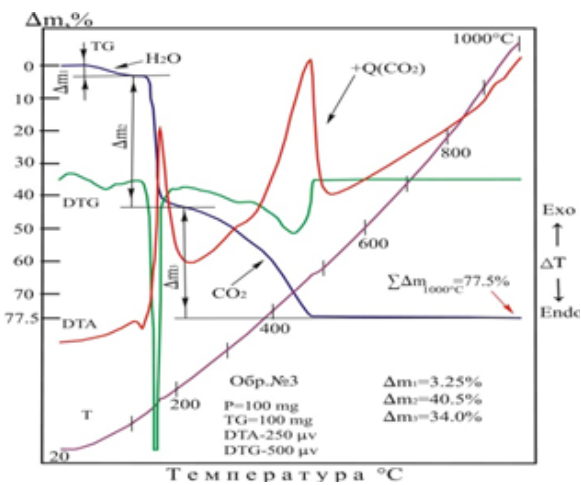
Рис.1. Диаграмма растворимости системы $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$

Кривая растворимости системы $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot H_2O$ характеризуется четырьмя ветвями кристаллизации. Первая и последняя ветви соответствуют кристаллизации из насыщенного равновесного раствора чистого имидазола и шести водного нитрата цинка. Вторая и третья ветви кристаллизации соответствуют гидратным соединениям состава $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$. Соединения кристал-

лизуются в концентрационных пределах 56,4-32,3 масс% имидазола, 7,80-17,5 масс% нитрата цинка и 27,1-15,04 масс% имидазола, 29,2-32,3 масс% нитрата цинка, соответственно. Оба соединения в воде растворяются конгруэнтно.

Данные термогравиметрического анализа кристаллогидратов имидазольных комплексов Zn(II) состава 1:2:2 и 1:4:2 подтверждают установленный состав соединений другими методами (рис 2 а,б)

а)



б)

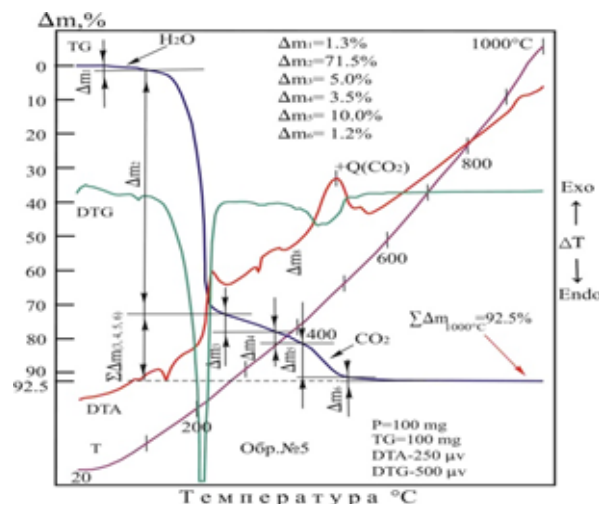


Рис.2 Термограммы соединений: а) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$, б) $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$

В результате градиентного нагревания комплекса $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ претерпела три главных этапа термического преобразования. Об этом свидетельствует наличие на кривых дериватограмм явно выраженных эффектов, вызванных разложением системы в трех диапазонах температур (рис.2) В интервале 20-110°C наблюдается эндотермический эффект, вызванной дегидратацией комплекса. В этом промежутке температур потеря веса составляет 3,25% массы образца.

Следующая ступень термодеструкции комплекса протекает в пределах 110-220°C. Вызвана она разложением молекулы имидазола ($C_3H_4N_2$) и частичной деструкции (в области 220°C) нитрата цинка. Часть образовавшихся свободных молекул водорода и азота улетучивается, не успев окислиться. Об этом свидетельствует наличие на ДТА-кривой в области 125°C эндотермического пика, который был срезан интенсивным экзотермическим проявлением (175°C) вызванными образованием оксонитритов, образующихся в результате взаимодействия водорода, азота и кислорода. Потеря веса данного этапа разложения составила 40,5% от общего веса.

Далее процесс сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом 220-485°C оставившим на ДТА линии глубокий экстремум при 480°C. В интервале температур 270-355°C возможна, частичная деструкция

нитрата цинка и общая потеря веса при этом составила 34,0 мг. Дальнейшее нагревание образца не приводит к развитию каких-либо химических реакций, и только около 940°C ДТА- кривая отмечает слабое экзотермическое проявление, обусловленное дальнейшим разложением неорганической соли. Дериватограмма комплекса $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ характеризуется наличием термоэффектов в пределах температур 20-100, 100-260, 260-360, 360-410, 410-510, 510-1000°C (рис.3).

При 60°C соединение подвергается плавлению, небольшие потери, зафиксированные на кривой убыли массы ($m_1=1,3\%$), связаны с удалением адсорбированной влаги. В пределах температур 100-260°C наблюдается глубокий экстремум экзотермического характера. Этот сильный термоэффект, возможно связан с совместными разложениями молекул кристаллизационной воды, имидазола и нитрата цинка. Убыль массы при этом составляет 71,5% от общей массы. Следующие стадии термоэффектов, проявляющихся с поглощением тепла ($\Delta m_3, \Delta m_4, \Delta m_5$) соответствуют дальнейшему распаду промежуточных продуктов разложения, потери массы, которые составляют 5,0; 3,5 и 10,0%, происходят процесс сублимации и окисление соли. Конечным продуктом термоллиза является оксид цинка. Для определения функциональных групп, участвующих в комплексообразовании с ионом $Zn(II)$, использованы ИК спектры имидазола (рис.3).

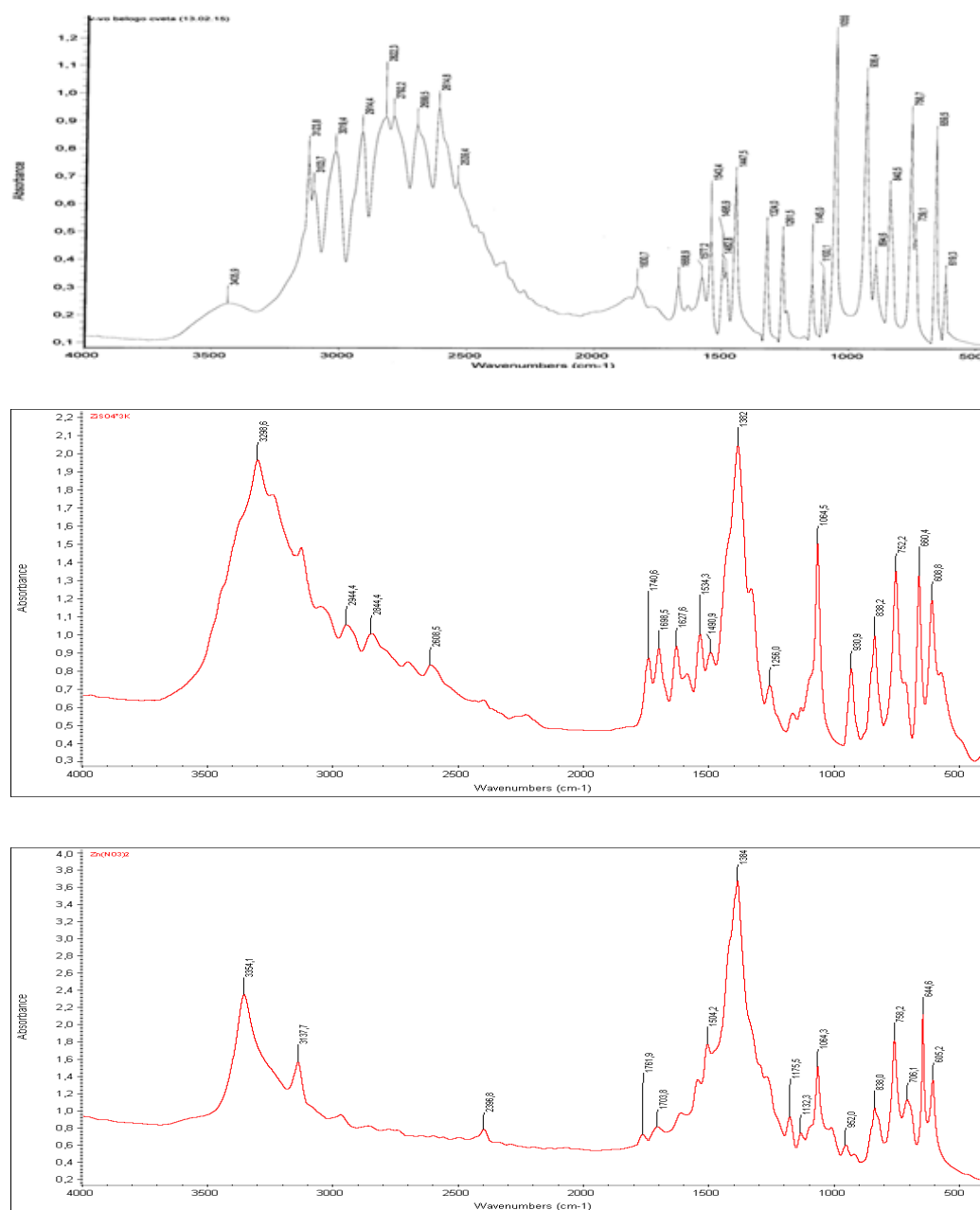


Рис.3. ИК-спектры соединений: а) $C_3H_4N_2$, б) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$, в) $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$

Признаком координации имидазола во внутренней сфере комплексов (I) и (II) является смещение интенсивных полос деформационных и внеплоскостных колебаний имидазольного кольца при 650 и 1055 cm^{-1} в высокочастотную область в ИК спектре комплексов $660,4$ и $1064,2$ cm^{-1} , соответственно. Смещение полосы поглощения валентных колебаний гетероцикла (связь $C=N$; 1515 cm^{-1} в Im) в ИК спектрах соединений 1534 cm^{-1} , указывает на участие в связи с ионом металла пиридинового атома азота (N_3). В спектре нитратного комплекса

имидазола, форма, интенсивность и положение характерных частичных полос поглощения валентных $\nu_{(NO_3^-)} = 1382$ cm^{-1} и деформационных $\delta_{(NO_3^-)} = 752$ cm^{-1} колебаний нитрат-ионов свидетельствуют о существовании в комплексе ионной формы нитратной группы, следовательно она находится во внешней сфере. В комплексе $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ молекула воды находится в виде кристаллогидратов, на что указывает присутствие в его спектре полос поглощения кристаллизационной воды $\nu_{OH} = 3300$ cm^{-1} , δ_{HOH} при $1700-1627-1630$ cm^{-1} и $\rho_{HOH} = 540, 510$ cm^{-1}

¹. В связи с тем, что они связаны посредством водородной связи и, соответственно, они отщепляются при более низких температурах, на что указывает результаты ДТА.

Таким образом, на основании результатов ДТА, РФА и ИК спектроскопических данных можно предположить, что комплекс Zn

$(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет искаженно тетраэдрическую форму, в реализации которых, очевидно, участвуют монодентантно координированные атомы азота пиридинового типа (N_3) от четырех молекул имидазола. А нитрат-ион и молекулы воды находятся во внешней координационной сфере. (рис.4)

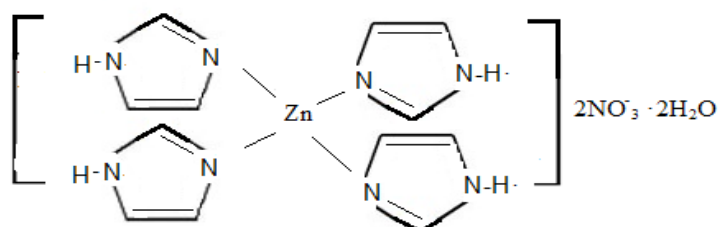


Рис.4. Структура комплекса $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

А в спектре комплекса $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается высокочастотный сдвиг колебательных частот связанных с валентными колебаниями имидазольного цикла на $10\text{-}25\text{см}^{-1}$, что указывает на ослабление сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$, и $\text{C}=\text{C}$, вследствие координации имидазола через N-атом пиридинового типа. Это заключение подтверждается тем, что во-первых колебательная частота вне плоскостных колебаний имидазольного цикла также смещается в сторону высоких частот на $20\text{-}25\text{см}^{-1}$, во-вторых, в высокочастотной области спектров сохраняются полосы валентных колебаний NH-групп. Определить точно способ координации нитрат-ионов с металлом (как монодентатный хелатный-бидентатный или мостиковый бидентатный ацидолиганд) по колебательным спектрам довольно трудно, т.к симметрия нитрат-иона в этих структурах отличается незначительно (C_{2v} или C_s симметрия). К тому же в данном случае эта задача усложняется тем, что в области $1500\text{-}1300\text{см}^{-1}$, характерной для полос ν_3 группы NO_3^- , особенно важной для установления типа ее координации, поглощает сам имидазол. Однако, на основе сравнения спектров некоординированного имидазола и его

нитратного комплекса состава 1:2:2 в областях соответствующих колебательным частотам $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \text{NO}_3^-$ группы, важно иметь в виду ИК спектр комплекса в области $1500\text{-}1300$ имеет следующий вид: В первую очередь, около $1480,0\text{см}^{-1}$ проявляется узкая, средней интенсивности полоса при $1504,2\text{см}^{-1}$, которая однозначно обусловлено валентными колебаниями циклических $\text{C}=\text{N}$, и $\text{C}=\text{C}$, связей имидазола, и широкая, очень интенсивная полоса (смешанных $\nu_{\text{цикл}} + \nu_{3(\text{NO}_3)}$ колебаний) наблюдается в области меньших частот и в менее широком диапазоне $1460\text{-}1382\text{см}^{-1}$. Полоса $\nu_{3(\text{NO}_3)}$ также расщепляется, но разделение полос незначительно ($\Delta\nu = 75\text{см}^{-1}$), что указывает на монодентантную координацию нитрат-иона с цинком.

Таким образом, из вышеуказанных предположений следует, что комплекс $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также имеет искаженно-тетраэдрическую форму, в реализации которых участвуют монодентантно координированные атомы пиридинового азота от двух молекул имидазола и двух нитрат-ионов.

Молекулы воды находятся во внешней координационной сфере и не связаны с цинком (рис...5)

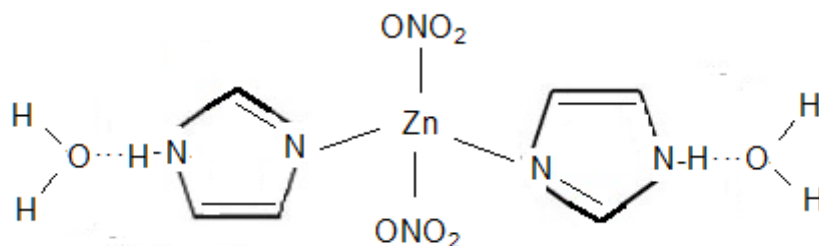


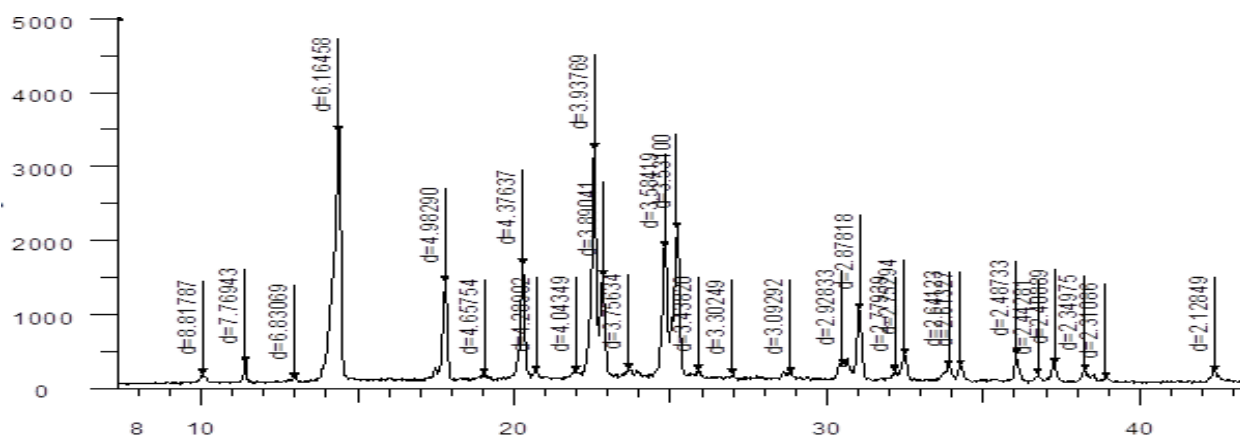
Рис.5. Структура комплекса $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Методом РФА вычислены межплоскостные расстояния, интенсивности пиков дифрактограмм, параметры элементарных ячеек, число формульных единиц в элементарной ячейке, пространственная группа и рентгено-

вая плотность. Установлено, что новые комплексные соединения имеют индивидуальные решетки и характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний, отличающихся от исходных компонентов

(рис.6 а, б)

а)



б)

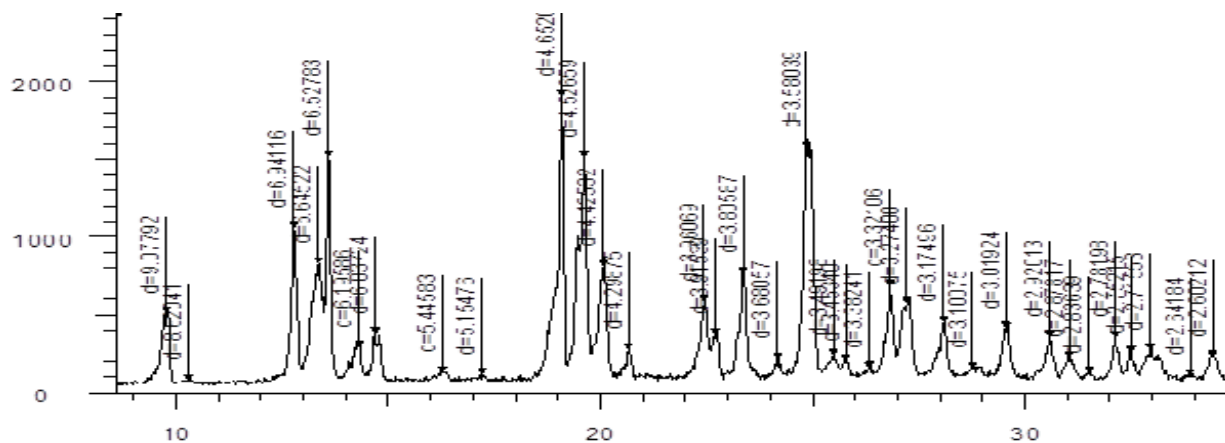


Рис.6. Дифрактограммы соединений: а) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4C_3H_4N_2 \cdot H_2O$, б) $Zn(NO_3)_2 \cdot 2C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$

Литература

1. Дюшеналиева Ч.К., Сулайманкулов К.С., Шыйтыева Н.К., Токтомагов Т.А., Касымбеков Б.К., Арзыбаев М.К., и др. // «Способ лечения и профилактики мониезиозотрихостронгипезной инвазии сельскохозяйственных животных». Патент КР, №536
2. Bruijninx P., Sadler P., «New trends for metal complexes with anticancer activity». In: *Current Biology*, 2008, v.12(2), -p. 197-206
3. Hambley T.W. «Developing new metal - based therapeutics: challenges and opportunities. In: *Dalton Transactions*, 2007, v.43, - p.4929-4937.
4. Падейская Е.Н. «метронидазол – антимикробный препарат для лечения бактериальных и протозойных инфекций». / *РЖХ*, 2005, №14, - С. 909-913.
5. Противомикробные и противовирусные лекарственные средства. Фармакология США., М., РЦ «Фармамед», -1998, - С.322-344.
6. Машковский М.Д., Лекарственные средства. И.1,2. -М.: Медицина, 1998, - С.624,547
7. Razonable R.R. // *World J. Gastroenterol.* -2008, -V.14/30, - p.4849-4860.
8. Trofe I., Pote L., Wade E. и др. // *Ann Pharmacother.* – 2008, -V.42(10), -p.1447-1457.

УДК: 541.48.66.01

**Калчаева Бурулкан Шаршеналиевна, н.с.,
Кочкорова Зарина Бекмырзаевна, к.х.н., вед.н.с.,
Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович, д.х.н., академик НАН КР,
Бообекова Сайнаке Бообековна, к.х.н.**

КОЧКОР АЙМАГЫНДАГЫ ЖАРАТЫЛЫШ ТУЗУН ИШТЕТҮҮДӨН КАЙНАТМА ТУЗДУ АЛУУ

Кочкор аймагындагы жаратылыш тузунун эритмесинен Ca^{2+} жана Mg^{2+} иондорун козу кулак кислотасы менен натрийдин жегичинин катышуусунда бөлүп алуу мүмкүнчүлүгү изилденген. Изилдөөнүн натыйжасында Ca^{2+} жана Mg^{2+} иондорун эритмеден чөктүрүп алуу эритменин температурасы 60°C жана чөйрөсү $\text{pH}=4-6$ болгондо жакшы болору аныкталды. Ал эми реакциялык аралашмадагы магний ионун чөктүрүүнүн убактысы эритменин pH чөйрөсүнө көз каранды экендиги аныкталган.

Негизги сөздөр: жаратылыш тузу, козу кулак кислотасы, натрийдин жегичи, туздуу эритме.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОЙ СОЛИ КОЧКОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ПОВАРЕННУЮ СОЛЬ

Исследована возможность очистки природной соли Кочкорского месторождения от примесных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с применением щавелевой кислоты в присутствии гидроксида натрия. Показано, что осаждение примесных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} лучше производить при $\text{pH}=4-6$ и выше 60°C температуры раствора. Выявлено, что продолжительность перемешивания реакционной смеси при осаждении ионов магния в основном обуславливается pH раствором.

Ключевые слова: природная соль, щавелевая кислота, гидроксид натрия, солевой раствор.

PROCESSING OF NATURAL SALT OF THE KOCHKOR DEPOSIT FOR THE BAKED SALT

The possibility of purifying the natural salt of the Kochkor deposit from impurity ions Ca^{2+} and Mg^{2+} using oxalic acid in the presence of sodium hydroxide was investigated. It is shown that precipitation of impurity ions Ca^{2+} and Mg^{2+} is best performed at $\text{pH} = 4-6$ and the solution temperature of above 60°C . It was found that the duration of stirring of the reaction mixture during the precipitation of magnesium ions is mainly determined by the solution pH .

Key words: natural salt, oxalic acid, sodium hydroxide, saline solution

Курамында щелочтуу, щелочтуу жер металлдарынын хлориддерин жана сульфаттарын аралашма түрүндө алып жүргөн туздардын эритмесин тазалоо боюнча көп эле изилдөөлөр жүргүзүлгөн [1-5]. Ошентсе да, туз эритмесиндеги аралашып жүргөн кальций, магний, сульфат иондорун чөктүрүүдө рентабилдүү чөктүргүчтөрдү

табуу, жаратылыш тузун кайра иштетүүдө технологиялык процесстерди өнүктүрүү көйгөйлөрү дагы эле кездешет жана жаңы изилдөөлөрдү жүргүзүүнү талап кылат.

Жаратылыш туз кенинин эритмесин тазалоо технологиясында кальций жана магний аралашма иондорунан арылтуу, көпчүлүк учурда, сода-каустикалык ыкма менен

жүргүзүлүп, ага (0,55г/л) соданын жана (0,12г/л) щелочтун эритмелери ашыкча өлчөмдө колдонулуп келе жатат [5].

Бизге натрийдин хлоридинин эритмесинен кальцийдин иондорун натрийдин жегичинин катышуусунда козу кулак кислотасы менен чөктүрүү мүмкүнчүлүгүн аныктоо боюнча изилдөөлөрдү жүргүзүү кызыгууну туудурду.

Натрийдин жегичинин катышуусунда козу кулак кислотасын чөктүргүч катары тандап алуу, ал кальцийдин иону менен өтө аз эрүүчү кальцийдин оксалатын CaC_2O_4 (эригичтиктин көбөйтүндүсү Э.К. $\text{CaC}_2\text{O}_4 = 2,6 \cdot 10^{-9}$ га барабар болгон) пайда кылгандыгы менен байланыштуу, ал эми кальцийдин карбонатынын эригичтигинин көбөйтүндүсү Э.К. $\text{CaCO}_3 = 4,4 \cdot 10^{-9}$ га барабар болот [6]. Мындан сырткары, кальцийдин ионун кычкыл чөйрөдө (рН=4) чөктүрүүдө, бир эле убакта туздуу эритмеден сульфат-иону чөктүрүлгөндүктөн, чыпкалоонун технологиялык циклы кыскартылат жана натрийдин жегичинин саны азаят.

Кочкор аймагындагы жаратылыш тузунун эритмесинен аралашкан иондорду (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) чөктүрүү процессин изилдөө үчүн, катуу жана суюк фазанын (К:С) 1:4 катышында 450С температурада, 45 мүнөт аралыгында аралаштырылган жаратылыш тузунан туздуу эритме даярдалган. Бул эритменин химиялык анализи [7] иште жазылган ыкма менен аныкталып, 100 г жаратылыш тузундагы иондордун кармалышы пайыз менен төмөндөгүдөй болду: Ca^{2+} - 0,37; Mg^{2+} - 0,048; SO_4^{2-} - 4,68; Cl^- - 4,67. Мында көрүнүп тургандай, тузда Ca^{2+} , Mg^{2+} жана SO_4^{2-} иондорунун эритмедеги саны, кайнатма туз (ГОСТ Р 51574-2000) үчүн туура келүүчү концентрациядан жогору болгондуктан туз эритмесин тазалоо зарыл экендигин көрсөтөт.

Аралашмадагы SO_4^{2-} жана Ca^{2+} иондорду чөктүрүүнү төмөндөгүдөй кылып жүргүздүк. Туз кислотасынын катышуусунда туздуу эритмененин чөйрөсүн рН=2,9 чейин жеткизип, температурасы 800С болгон ысык эритмеден сульфат-ионду барийдин хлоридинин эритмеси менен чөктүрүлдү. Реакциялык аралашмада барийдин ионунун сульфат-ионго болгон массалык катышы 1,36:1 түздү. Пайда болгон барийдин сульфатынын чөкмөсүн бөлбөй туруп, суспензияга козу кулак кислотасынын эсептелген көлөмүн кошуп, андан кийин аралашмага натрийдин жегичинин эритмеси аралаштыруу жолу менен акырындап суспензиянын чөйрөсү рН=4 болгонго чейин кошулду. Пайда болгон барийдин сульфатынын (BaSO_4) жана кальцийдин оксалатынын (CaC_2O_4) чөкмөлөрүнүн бөлүкчөлөрүнүн ириктениши үчүн суспензия 800С температурада 15 мүнөтчө аралаштырылды, андан кийин чөкмөнү эритмеден чыпкалоо жолу менен бөлүп алып, эритмедеги Ca^{2+} , Mg^{2+} жана SO_4^{2-} иондорунун калдыктары [7] иште жазылган ыкма менен аныкталды.

Туздуу эритмени тазалоо технологиясында иондорду толук чөктүрүү үчүн керектүү болгон чөктүргүчтүн белгилүү өлчөмүн аныктоо маанилүү болуп эсептелинет. Ошондуктан, кальцийдин ионун чөктүрүүдө, кальцийдин ионунун оксалат-ионго карата болгон ар түрдүү массалык катыштарын изилдөө үчүн тажрыйбалар жүргүзүлүп, туздуу эритмеден кальцийдин ионун чөктүрүүдө максималдуу эффективдүүлүк $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:2,6$ болгон массалык катышында болоору аныкталды.

1-таблицада Кочкор аймагындагы жаратылыш тузунун эритмесиндеги аралашкан Ca^{2+} , Mg^{2+} жана SO_4^{2-} иондордон тазалоонун жыйынтыктары келтирилген

1. Таблица. Туздун эритмесин тазалоонун жыйынтыктары

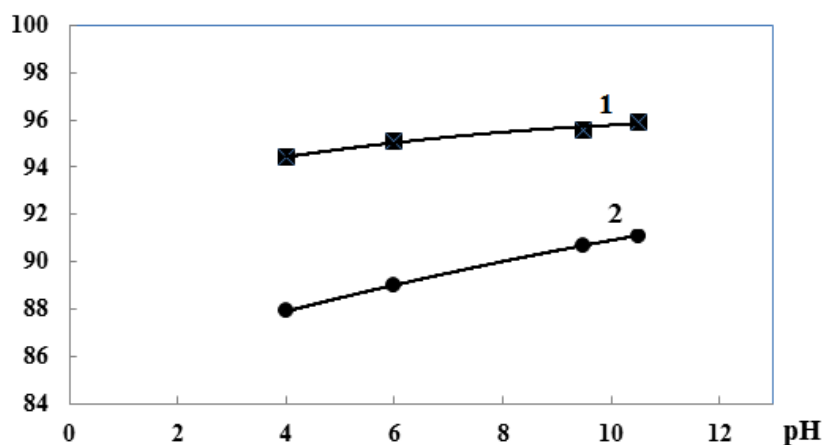
| Туздун эритмесинин химиялык курамы | Иондордун кармалышы г/л | | Иондордун чөктүрүү даражасы % |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | Тазаланганга чейин | Тазалангандан кийин | |
| Ca^{2+} | 0,93 | 0,052 | 94,2 |
| Mg^{2+} | 0,081 | 0,010 | 87,6 |
| SO_4^{2-} | 10,68 | 0,84 | 92,1 |

SO_4^{2-} -иблицадан көрүнүп тургандай Ca^{2+} жана SO_4^{2-} иондорун козу кулак кислотасы менен чөктүрүү процессинде, туздуу эритмеден алардын бөлүгү SO_4^{2-} -гышы билинээрлик байкалат. Ca^{2+} жана SO_4^{2-} иондорун чөктүрүү процессинде чөктүрүү даражасы 94,2 жана 92,1% SO_4^{2-} -ин жетет. Белгилей кетсек, Ca^{2+} жана SO_4^{2-} иондорун чөктүрүүдө Mg^{2+} иону дагы чогуу чөктүрүлүп, анын даражасы 87,6% га жетет. Мындай көрүнүш, мүмкүн кальцийдин оксалатынын (CaC_2O_4) чөкмөсүнүн бетинде сиңирилген (адсорбирленген) оксалат-иону магнийдин иону менен байланышып, магнийдин оксалатынын (MgC_2O_4) болушу менен,

б.а Ca^{2+} ионун чөктүрүү процессинен кийин, Mg^{2+} иону да MgC_2O_4 түрүндө чөктүрүлөт.

Магнийдин ионунун максималдуу чөктүрүлүшү $pH > 10,5-10,8$ [5] болгон учурда жүрөөрүн эсепке алуу менен, туздун эритмесинен кальцийдин жана магнийдин иондорунун чөктүрүү даражасынын өзгөрүшү эритменин ар түрдүү pH -маанисинде (4; 9; 9,5 жана 10,5) изилденди.

1-сүрөттө туздун эритмесинен аралашкан иондорду (Ca^{2+} жана Mg^{2+}) тазалоодо эритменин pH -чөйрөсүнүн таасирин изилдөөлөрдүн жыйынтыктары көрсөтүлгөн.



1-сүрөт. Туздун эритмесиндеги иондорду чөктүрүү даражасына эритменин pH -чөйрөсүнүн таасири 1 - Ca^{2+} , 2 - Mg^{2+}

1 - сүрөттөн көрүнгөндөй эритменин pH -чөйрөсү негизинен магнийдин ионун чөктүрүү процессине таасирин тийгизет. Эгерде $pH=4$ болгон учурда, туз эритмесинен 87,6% магний иону чөксө, ал эми $pH=10,5$ болгондо магнийдин ионунун чөктүрүү даражасы 91,1% га чейин жетет. Белгилей кетсек, pH -тын 4- төн 6-га чейинки маанисинде магнийдин ионун чөктүрүү даражасы 89,1% га жетет, бирок туз эритмесинде магнийдин ионунун калдыгы кайнатма туз үчүн болгон чектен ашпайт. Ал эми кальцийдин иондору үчүн эритменин pH -чөйрөсү чөктүрүү процессине практикалык жактан эч таасирин тийгизбейт. Эгерде $pH=4$ болгон учурда кальцийдин ионунун чөктүрүү даражасы 94,2% ды түзсө, андан кийинки эритменин $pH=10,5$ ке чейин жогорулаганда, болгону 1,5% га чейин эле көбөйөт.

Туздун эритмесин тазалоонун технологиялык процессин кайра иштеп чыгууда, негизги маселелердин бири болуп, чөкмөлөрдүн жеңил чыпкаланышын же

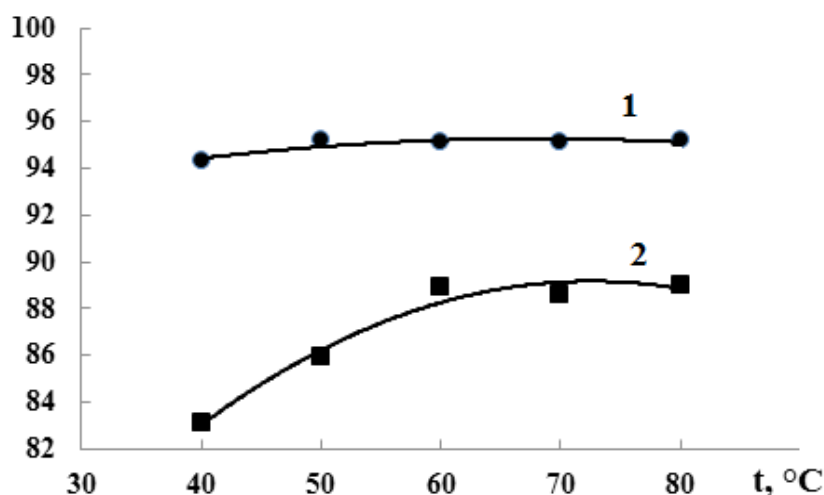
болбосо тундурулушун камсыз кыла турган чөктүрүүнүн оптималдуу шарттарын түзүү болуп саналат.

Пайда болгон чөкмөлөрдүн формасы жана өлчөмү көп факторлордон көз каранды. Аларга реакциялык аралашманын температурасы, суспензияны аралаштыруунун же тундуруунун узактыгы, реактивдерди куюунун ылдамдыгы, аларды кошуунун ырааттуулугу ж.б. кирет. Сульфаттарды сода менен чөктүрүүдө, жегичтин эритмесинен натрийдин сульфатынын толук бөлүнүшү $25^{\circ}C$ температурада жүргүзүлөт, бул учурда чөкмөлөрдүн кристаллдашуу ылдамдыгы төмөндөйт жана чыпкалоого кыйын болот. Ошондуктан, чөктүрүү процесси $50^{\circ}C$ температурада жүргүзүлөт [5]. Сульфат-ионду кальцийдин хлориди менен $20^{\circ}C$ натрийдин хлоридинин концентрацияланган эритмесинде бөлүп алууда гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) пайда болсо, ал эми $70^{\circ}-90^{\circ}C$ температурада пентасоль ($5CaSO_4 \cdot 3H_2O$) пайда болот. Кальцийдин сульфатын $50-60^{\circ}C$

да чөктүрүүдө, чыпкалоо жана тундуруу процесстери комнаталык температурага караганда өтө тез жүрөт [8,9]. Сода-акиташтык жолу менен туздуу эритмени тазалоо болсо ысытуусуз жүргүзүлөт [3,4].

Ошентип, туздун эритмесин тазалоонун технологиялык процесси, көп учурда темпе-

ратуралык режим менен аныкталат. Ошондуктан, туз эритмесин тазалоонун оптималдуу температурасын табуу үчүн, аралашма Ca^{2+} жана Mg^{2+} иондорду 40, 50, 60, 70 жана 80°C температурада чөктүрүүнү жүргүздүк. Изилдөөлөрдүн жыйынтыгы 2-сүрөттө берилди.

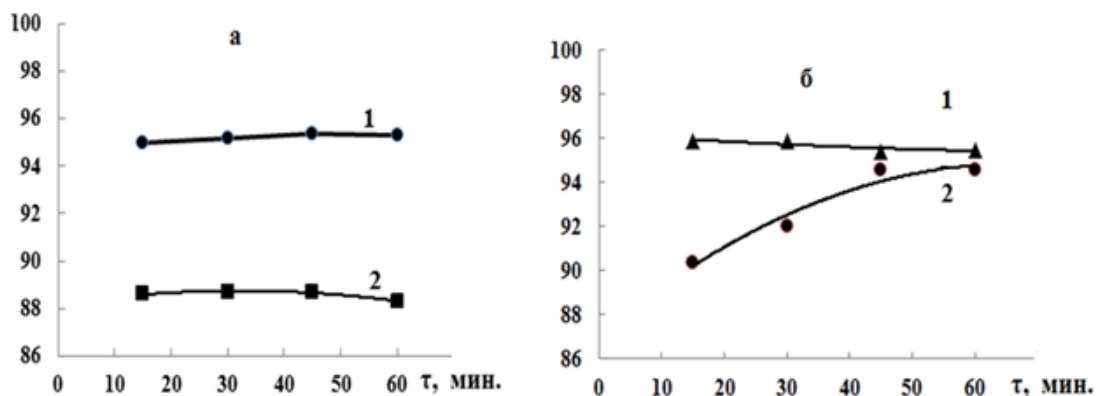


2-сүрөт. Туздун эритмесиндеги иондорду чөктүрүү даражасына эритменин температурасынын таасири: 1- Ca^{2+} , 2 - Mg^{2+} .

2-сүрөттөн көрүнүп тургандай, эритменин температурасы негизинен магнийдин ионунун чөгүшүнө чоң таасирин тийгизет. Эгерде, 40°C температурада магнийдин ионунун чөктүрүү даражасы 83,2% ды түзсө, ал эми 80°C температурада магнийдин ионунун чөктүрүү даражасы 89,0% га чейин жетет.

Иондорду чөктүрүү процессине таасир берүүчү эң маанилүү факторлордун бири болуп, реакциялык аралашманы аралаштыруунун узактыгы болуп саналат.

3-сүрөттө Ca^{2+} жана Mg^{2+} иондорунун рН=6 (а) жана рН=10,5 (б) болгон учурда чөктүрүү даражасынын суспензияны аралаштыруунун узактыгынан болгон көз карандылыгы келтирилген.



3-сүрөт. Чөйрөсү рН=6 (а) жана рН=10,5 (б) туздун эритмесиндеги иондордун чөктүрүү даражасына суспензиянын аралаштыруу узактыгынын таасири 1 - Ca^{2+} , 2 - Mg^{2+} .

3-сүрөттөн көрүнүп тургандай, иондорду рН=6 да чөктүрүүдө туздуу эритмеден Ca^{2+} жана Mg^{2+} иондорун чөктүрүүгө аралаштыруунун узактыгы практикалык жактан таасир тийгизбейт. Эритменин чөйрөсү рН=10,5 болгондо, аралаштыруунун узактыгы Mg^{2+} ионунун чөктүрүү процессин жогорулатат. Аралаштыруунун башталышында (10 - 30 мин) эритмеден Mg^{2+} ионунун бөлүнүп чыгышы акырындык менен жогорулайт жана 45 мүнөттүк аралаштыруудан кийин Mg^{2+} иону эң көп санда чөктүрүлөт да, Mg^{2+} ионунун чөктүрүү даражасы 94,6% га чейин жетет.

Жогорудагы айтылгандардын негизинде туздун эритмесин Ca^{2+} жана Mg^{2+} иондорунан тазалоодо козу кулак кислотасын натрийдин жегичинин катышуусунда колдонула тургандыгы корсетүлдү. Эритменин температурасы 60 градустан жогору болгон убакта аралашкан Ca^{2+} жана Mg^{2+} иондорун чөктүрүүнү жүргүзүү керек. Mg^{2+} ионун чөктүрүүдө реакциялык аралашманы аралаштыруу убактысы эритменин рН чөйрөсүнө болгон көз карандылыгы корсетүлгөн.

Адабияттар

1. Беркман А.Г. и др. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. – М.: АН СССР, 1951. - 250с.
2. Боярчек А.Ф., Овечкин Е.К., Уразовский С.С. // Труды ВИСИ. Харьков, 1949. Т.5 – С. 71-136.
3. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. – М.: Химия, 1966. - 232с.
4. Позин М.Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1974. -792с. (ч.1), 791 с. (ч. 2).
5. Фурман А.А., Бельда М.П., Соколов И.Д. Поваренная соль производство и применение в химической промышленности. – М.: Химия, 1989. -271 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химии, 1989.-448 с.
7. Методы анализа рассолов и солей. – Л.: Изд. Химия, 1965. - 403с.
8. Боровиков А.Я., Бондаренко Н.В., Иваницкая Л.Н., Заяц В.В., Скороход Г.А., Скрипник В.А. Способ очистки растворов хлористого натрия от кальция. А.с. 1234365 СССР, МКИ с 01 Д 3/14, 1986г.
9. Горшков В.П., Токарская Л.Л. Способ очистки поваренной соли. Л.: ВНИИ солян. промышленности. №4113137/23-26; А.с.1535828 СССР, МКИ с 01 Д 3/14, 1990г.

УДК: 553.43:553.21

Абдуллаева Майрам Дукуевна, д.т.н., профессор,
Алтыбаева Дильбара Тойчueвна, д.х.н., профессор,
Аматова Нуржамал Садвокасовна, к.г-м.н., профессор,
Каримов Абдисатар, н.с.,
Таалайбек кызы Уулкан, магистрант

Ошский Государственный Университет
Ошский Технологический Университет

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕГМАТИТА КЕРАМИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ “ТЕРЕК” ТОКТОГУЛЬСКОГО РАЙОНА КЫРГЫЗСТАНА

Аннотация. Приведены результаты литературного обзора и минералогических исследований пегматита керамического месторождения “Терек” Токтогульского района Кыргызстана.

Ключевые слова: пегматит керамический, плагиоклаз, кварц, мусковит, турмалин, магнитное обогащение, магнитная фракция, кварц-полевошпатовый концентрат.

КЫРГЫЗСТАНДЫН ТОКТОГУЛ РАЙОНУНДАГЫ “ТЕРЕК” КЕН БАЙЛЫГЫНЫН КЕРАМИКАЛЫК ПЕГМАТИТИНЕ МИНЕРАЛОГИЯЛЫК ИЗИЛДӨӨЛӨР

Аннотация. Абдуллаева Майрам Дукуевна, т.и.д., профессор, Алтыбаева Дильбара Тойчueвна, х.и.д., профессор, Аматова Нуржамал Садвокасовна, г-м.и.к., профессор, Каримов Абдисатар, илимий кызматкери, Таалайбек кызы Уулкан, магистрант

Аннотация. Кыргызстандын Токтогул районундагы керамикалык пегматиттин “Терек” кен байлыгы боюнча адабияттык анализдин жана минералогиялык изилдөөлөрдүн жыйынтыктары берилген.

Негизги сөздөр: керамикалык пегматит, плагиоклаз, кварц, мусковит, турмалин, магниттик байытуу, магниттик фракция, кварц-талаашпаттык концентрат.

MINERALOGICAL STUDIES OF THE PEGMATITE OF THE TEREK CERAMIC DEPOSIT IN THE TOKTOGUL DISTRICT OF KYRGYZSTAN

Abstract. The results of a literature review and mineralogical studies of the pegmatite of the Terek ceramic deposit in the Toktogul District of Kyrgyzstan are presented.

Key words: ceramic pegmatite, plagioclase, quartz, muscovite, tourmaline, magnetic enrichment, magnetic fraction, quartz- feldspar concentrate.

Как известно, в экономике Кыргызской Республики одно из приоритетных направлений занимает горнодобывающая отрасль. В Токтогульском районе Джалал-Абадской области Кыргызстана имеется Терекское месторождение пегматита керамического. Месторождение Терек выделено в ареале компактного распространения пегматитовых тел на северном склоне хребта Тахталык. Месторождение расположено у северной рамки Тахталыкской площади, южнее поселка Учтерек и связан с ними трассой Ош-Бишкек и полевой дорогой хорошего качества, т.е. месторождение доступно для автомобильного транспорта как с севера, так и с юга. Характерной особенностью месторождения является наличие на нем поля пегматитов, представляющие собой серию ветвящихся сближений жил. Прогнозные ресурсы пегматитового тела, вытянутого на 400 м, при средней мощности 45 м, на глубину 100 м составят 1800000 м³ [1,2].

Пегматит керамический – горная порода магматического происхождения, состав которого включает полевой шпат, кварц, мусковит и турмалин. Как известно, полевошпатовое сырье широко используется в стекольной, керамической, фарфорофаянсовой, электротехнической отраслях промышленности, при производстве различных стройматериалов, абразивов и т.д. [3]. Рост объемов строительства и ремонтно-строительных работ в Кыргызстане предопределяет увеличение потребности в таких видах продукции, как керамическая плитка, керамогранит, санитарный фаянс, стекло различного назначения, тепло-, звуко- и электроизоляторы и т.д. В связи с этим, исследования пегматитов месторождения Терек Токтогульского района Джалал-Абадской области с целью их комплексного использования является актуальной задачей.

Пегматит керамический месторождения Терек крупнокристаллический, светло-серого цвета, мусковит-кварц-полевошпатового состава с гнездами и отдельными кристаллами, размером до 3 см черного турмалина (шерла). С поверхности выветрелые и дают вид визуальной однородности, отмечается наибольшая насыщенность шерлом (до 2-3 %) поверхности в южной половине пегматитового тела. В то же время в этой же половине наблюдаются и наиболее “чистые” зоны, согласные простиранию пегматитового тела [1].

На месторождении пройдено 5 канав, общим объемом 254,4 м³, отобрано 183 точечные

пробы по пегматитовому телу, 29 бороздовых и 31 пунктирбороздовая проба по вмещающим породам. Из коренного обнажения между канавами 56 и 55 отобрана технологическая проба №2 [1]. Из точечных проб и технологической пробы отобрано по одной усредненной пробе, по которым нами проведено минералогическое исследование.

Оценка минералогического состава пегматита керамического месторождения “Терек” произведена микроскопическим методом, с использованием бинокулярного микроскопа [4]. Микроскопическое описание породы пегматита керамического месторождения «Терек»: пегматит керамический светло-серого цвета, пятнистая, текстура неоднородная, структура неравномерно зернистая от крупных (10×2,5) см порфирических выделений до среднезернистых и мелкозернистых образований. В порфирических выделениях зерна плагиоклаза (pl) призматически удлиненные, зернистые, светло-серого цвета относительно чистые, без посторонних включений. Отдельными участками расположены среднезернистые участки структур. Сложенный кварц (Q) с включениями черного турмалина. Турмалин образует тесные прорастания с кварцем. Отдельными участками развиваются кварц – плагиоклаз – турмалиновые участки. Турмалин образует скученные участки в кварц-плагиоклазном (Q-pl) субстрате.

В результате минералогических исследований определен минералогический состав пегматита керамического технологической пробы ТП-2 месторождения “Терек” (в % объема породы):

Микроклин до 60

Кварц = 20

Мусковит = 5

Турмалин=10

Турмалин в сростании с кварцем = 5

Результаты исследования показывают, что пегматит керамический месторождения Терек, состоит из 60% микроклина и 20% кварца, что может служить сырьем для тонкой керамики.

Качество товарного «полевого шпата» и «пегматита» для нужд керамической промышленности оценивается по ГОСТ 7030-54, технические требования которого, к химическому составу керамического сырья приведены в таблице 1.

Таблица 1. Технические требования к химическому составу керамического сырья по ГОСТ 7030-54.

| Показатели | Полевые шпаты | | Пегматит | | |
|--|---------------|--------|----------|--------|--------|
| | 1 сорт | 2 сорт | 1 сорт | 2 сорт | 3 сорт |
| Fe ₂ O ₃ , в % не более | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |
| K ₂ O+Na ₂ O, в % не менее | 12 | 11 | 8 | 8 | 8 |
| CaO, в % не более | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| Свободный кварц, в % не более | 8 | 10 | 30 | 30 | 30 |

Первые сорта полевых шпатов и пегматита пригодны для изготовления художественного фарфора, качественных электроизоляторов; пегматит первого и второго сортов годятся для приготовления хозяйственного фарфора и фаянса. Для санитарно-бытовой керамики и низковольтных изоляторов годен пегматит и третьего сорта [5].

В технических требованиях к химическому составу керамического сырья регламентируется содержание железа (FeO, Fe₂O₃), являющийся вредной примесью. Присутствие железа ухудшает электроизоляционные свойства, снижает белизну и прочность изделий на электропробой, приводит к образованию «мушки» и повышению пористости «электро-фарфора» [6]. В связи с этим проведена научно-исследовательская работа по уменьшению содержания железа (FeO, Fe₂O₃) в составе кварц-полевошпатового концентрата.

Для исследования отобрана рабочая проба весом 85,2 г, полученная после четвертого раза квартования изначальной пробы пегматита керамического ТП-2, ($\frac{2}{20}$)_м 1300 г. После пропускания через сита $\frac{2}{20}$ мм от исходной пробы весом 85,2г получены следующие три фракции: 1. (-10 мм), (+20 мм) = 60,8г 2. (-20 мм), (+1мм) = 17г 3. (-1мм) = 7,0г. Далее каждая фракция по отдельности измельчена и пропущена через сито d=1мм. После оттирки с отмучиванием в водной среде порошка каждой фракции отделен шлам. Высушенная фракция -1мм, измельчали и просеивали через сито d=0,25мм. Каждая фракция в отдельности подвержена магнитной сепарации, в результате которой получены 4,2г железосодержащие минералы, 73,0г кварц-полевошпатовый концентрат.

Проводили исследования минералогического состава магнитной фракции весом 4,2г от рабочей пробы ТП-2, весом 85,2г. Результаты исследования показали, что:

- магнитная фракция состоит полностью из кристаллов турмалина тригональной сингонии;

- призматические кристаллы турмалина тригональной сингонии с вертикальной штриховкой.

Блеск - стеклянный, смолистый, цвет - черный, твердость – высокая, спайность - совершенная, излом - неровный.

Исследования минералогического состава кварц-полевошпатового концентрата весом 73,0г показали, что кварц-полевошпатовый концентрат неоднородная, состоит из зерен микроклина до 60% зерна минерала полупрозрачная. Сингония моноклиновая, наблюдается в призматических и таблитчатых кристаллах. Цвет - белый, блеск – стеклянный, спайность - совершенная (0110), излом - раковистый, ступенчатый.

Кварц. Сингония тригональная, встречается в виде пирамидальных кристаллов. Цвет - бесцветный, водяно-прозрачный, блеск - стеклянный, излом – раковистый, твердость - высокая, часто кварц пронизан черными, тонкими кристаллами турмалина. Нераскрытые зерна кварца совместно с турмалином составляет до 20% объема фракции.

Мусковит пластинчатый. Сингония моноклиновая, встречается в виде плоско-пластинчатых, узко чешуйчатых кристаллов. Расщепляется на тонкие пластинки по спайности. Цвет - бесцветный, спайность - совершенная,

блеск – стеклянный. Мусковит пластинчатый составляет около 10% объема фракций.

Таким образом, литературный обзор по изученности месторождения “Терек” показывает его положительный потенциал, который обусловлен доступностью керамического сырья и благоприятными географо-экономическими условиями. Результаты минералогических исследований технологической пробы ТП-2 показали, что пегматит керамический месторождения «Терек» является качественным сырьем для изделий тонкой керамики.

Литература

1. Отчет о результатах проведенных геологических поисков проведенных Тахталыкской партией. г Ош, 2015г.
2. Геология СССР. том XXV. Киргизская ССР. Полезные ископаемые. Гл. редактор Козловский Е.А. М. «Недра» 1975.
3. А.А. Исмаев, М.Ю. Юнусов, Д.М. Максудов Полевошпатовое сырьё Средней Азии для производства фарфора. Москва. Легпромбытиздат, 1988
4. Абдуллаева М.Д. и др. Отчет по НИР на тему: Обогащение и комплексная переработка нефелинового сиенита месторождения Зардалы. Отчет за 2015-2016 гг. г.Ош, 2016г.
5. «Требования промышленности к качеству минерального сырья». Справочник для геологов. Издание 2-е переработанное. Выпуск 12. «Полевошпатовые сырье» Автор выпуска В.М. Борзунов. научн. редактор В.П. Петров. Государственное научно-техническое издательство литературы по геологии и охране недр. Москва. 1960.
6. И.А. Булавин. Технология фарфорового и фаянсового производства. Москва «Легкая индустрия». 1975

УДК: 546.59:622.7:691.32(575.2)(04).

Алиясова Эльмира Мейманбаевна, м.н.с.;
Сулайманкулова Саадат Касымбаевна, д.х.н., проф., зав. лаб. нанотехнологии;
Мурзабекова Эльмира Тункатаровна, к.х.н., с.н.с.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КРАСКИ С МИКРОСФЕРАМИ

Аннотация. Разработан состав теплоизоляционной краски на основе ценосфер из золы-уноса Бишкекской ТЭС.

Ключевые слова: зольные микросферы, теплоизоляция, ценосферы, теплопотери, температура.

МИКРОСФЕРАЛАРДЫН НЕГИЗИНДЕ ИШТЕЛИП ЧЫККАН ЖЫЛУУЛОО СЫРЛАРЫ

Аннотация. Бишкек ЖЭБнин чымын гүлүнөн ценосфералардын негизинде жылуулоо сырларынын курамы иштелип чыккан.

Негизги сөздөр: микросфералар, жылуулоо, ценосфера, жылуулук жоготуу, температура.

HEAT-INSULATING PAINTS WITH MICROSPHERES

Abstract. The paper presents the results of studies on the development of a thermal insulating paint based on cenospheres from fly ash from the Bishkek TPS obtained in the laboratory of nanotechnologies.

Key words: ash microspheres, heat insulation, cenosphere, heat loss, temperature.

Поиск эффективной теплоизоляции помещений, труб горячего водоснабжения и решение этой проблемы не теряют свою остроту. Для получения теплоизоляционных покрытий применяют различные наполнители, среди которых и алюмосиликатные микросферы. Такие свойства зольных микросфер (ценосфер), как низкая теплопроводность, плотность, инертность, термостабильность в широком интервале температур, возможность перфорирования поверхности позволяют рекомендовать этот наполнитель для получения термостойких покрытий, полимерных композиционных материалов с низкой плотностью. Кроме того, это эффективный и дешевый материал. [1]

Ценосферы получены из золы-уноса Бишкекской ТЭС, (содержание в золе - около 1%). После неоднократного отмучивания водой выделен высокодисперсный белый порошок (рис.1). По результатам рентгенофазового анализа состав этого порошка совпадает с составом ценосфер, выделенных авторами работы [2].



Рис.1. Микросферы, полученные в лаборатории.

По результатам X-гау анализа (которые будут изложены в другой статье), получены ценосферы диаметром от 40 до 500 мкм. Они химически стойки, инертны и обладают низкой насыпной плотностью 0,12 - 0,60 г/см³ и теплопроводностью от 0,08 до 0,11 Вт/м °К. Ценосферы повышают укрывистость покры-

тий, тем самым выступая заменителем дорогих пигментов, например, диоксида титана. Также они повышают атмосферостойкость покрытий после нанесения водно-дисперсионных красителей с их содержанием. Благодаря хорошей сыпучести и подвижности ценосфер при смешивании получают однородные смеси. Проведенные нами эксперименты показали, что чем больше ценосфер, тем меньше текучесть краски и блеск покрытий. При добавлении 1-2% микросфер, физические свойства покрытий не изменяются. Если же добавить к краске 4-5% ценосфер, то получают глубокоматовые покрытия.

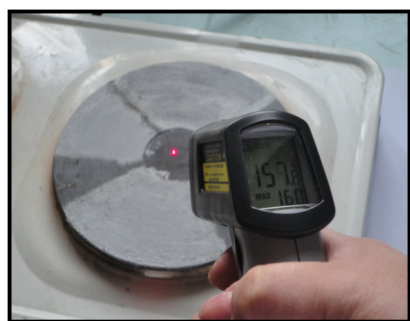
Технология получения теплоизоляционного покрытия, состоит из нескольких стадий: приготовление гомогенизированной смеси структурирующего компонента - каолина и пигмента, к которой добавляют ценосферы (теплоизолирующий компонент) и связующее (акрил), тщательно перемешивают с водой. Полученную краску наносят на предварительно подготовленную поверхность. Преимуществом акриловой теплоизоляционной краски является то, что она содержит в качестве экологически чистого растворителя - воду, т. е. при применении такой краски не выделяются вредные вещества, что очень важ-

но при современном состоянии окружающей среды. Недостатками фасадных красок является невысокая стабильность и морозостойкость, легкая подверженность микробиологическому разрушению. Введение ценосфер в состав красок позволяет устранить эти недостатки. При этом лучше сохраняется цвет. Благодаря высокому коэффициенту преломления красок с ценосферами выдерживается интенсивное УФ - излучение свойственное нашей местности. Кроме всего этого, не теряется еще одно важное свойство акриловых красок - высокая паропроницаемость и воздухопроницаемость [3].

Экспериментальная часть.

Эксперименты проводились с добавлением стабилизированных по размерам и составу просеиванием через систему сит ценосфер. Краска была изготовлена с содержанием ценосфер в количестве 10 масс. %.

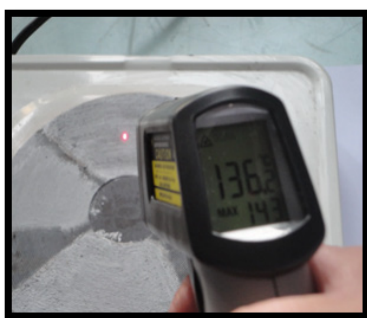
Тепловые свойства полученной краски изучались нанесением на поверхность отдельных секторов холодной плитки в 2, 3, 5 и 7 слоев. Толщина одного слоя покрытий составляет 0,4-0,5мм [4]. Температура поверхности плитки измерялась пирометром марки МЕГЕОН 161850.



а)



б)



в)



г)



д)

Рис.2 а) измерение температуры неокрашенной поверхности; б) измерение температуры поверхности, окрашенной в два слоя; в) - три слоя; г) - пять слоев; д) - семь слоев.

При нагреве неокрашенной поверхности до 157°C, двухслойное покрытие показывает 138°C, трехслойное покрытие - 136°C, пятислойное -129°C, семислойное -119°C.

Из полученных измерений следует, что наличие 10% масс. микросфер в краске, приводит к понижению теплопотери на 38°C при семислойном покрытии.

При добавлении 20% ценосфер в состав краски, понижение теплопотери при семислойном покрытии составило 37°C, т.е. увеличение массового содержания ценосфер на снижение тепловых потерь влияет незначительно.

Литература

1. Самороков, В.Э. Использование микросфер в композиционных материалах / В.Э. Самороков, Е.В. Зелинская // Вестник ИрГТУ – 2012. – Т. 68. – № 9. – С. 201-205.
2. Данилин, Л.Д. Полые микросферы из зол-уноса – многофункциональный наполнитель композиционных материалов / Л.Д. Данилин, В.С. Дрожжин, М.Д. Куваев и др. // Цемент и его применение. – 2012. – № 4. – С. 100-105.
3. Микросферы алюмосиликатные (зольные микросферы) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.microspheres.ru> [18.06.2013]
4. А. Д. Яковлев, Н. З. Евтюков, Т. И. Гольц. «Порошковые краски с применением микросфер» 26.07.2012г.
5. Кантерова Т. И. [и др.], Порошковые покрытия и методы их нанесения, М., 1986. Обзорная информация НИИТЭХим. Сер. Технология лакокрасочных покрытий.

УДК:547.458.88(575.2)(04)

Jorobekova Sharipa Zhorobekvna, doctor of chemical sciences, professor,
Kydralieva Kamila Asanbekovna, doctor of chemical sciences,
Khudaibergenova Elnura Merlisovna, Serikova Lyudmila Vasilievna.

Institute chemistry and phytotechnology of NAS KR

EVALUATION OF SIGNIFICANT FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS PROPERTIES OF HIGH PURITY PECTIN SUBSTANCES

Abstract. High purify pectin substances from sugar beet pulp were obtained. The results of chemical and physic - chemical analysis of the compounds are presented. Pectin nanospheres were fabricated in aqueous media containing Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions, at was established, the temperature of depolymerization of calcium pectate is higher in comparison with pectin. At may be due to cross-linking of pectin chains by the formation of coordinative bonds between carboxy groups of the different macromolecules and calcium – ions. The effect of calium amount on the mean size and zeta – potential of pectin particles was, revealed.

Key words: pectin, pectic acid, calcium pectate, nanospheras, zeta-potential.

ЖОГОРКУ САПАТТА ТАЗАЛАНГАН ПЕКТИН ЗАТТАРЫНЫН БИМЕДИЦИАНДА КОЛДОНУДА МААНИЛҮҮ КАСИЕТТЕРИНЕ БАА БЕРҮҮ

Аннотация. Кант кызылчасынан жогорку сапаттагы пектин заттары алынган. Ал заттардын химиялык курамы жана физика – химиялык анализдердин жыйынтыктары келтирилген. Пектиндүү наносфелар Ca^{2+} жана CO_3^{2-} иондорунун катышуусунда суу эритмесинен алынган. Пектинге салыштырмалуу пектат кальцийдин деполимеризациялануу температурасы жогорураак болду. Бул пектиндеги ар түрдүү макромолекулар кальций иону менен бекем координациялык байланышуунун негизинде пектиндүү чынжырчалардын бириктирилиши менен шартталышы мүмкүн. Кальцийдин санын пектин бөлүкчөсүнүн жана дзета – потенциалынын көлөмүнө болгон таасири аныкталды.

Негизги сөздөр: пектин, пектин кычкылдыгы, кальций пектаты, наносфера, дзета -потенциалы

ОЦЕНКА ВАЖНЫХ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ВЫСОКООЧИЩЕННОГО ПЕКТИНА

Аннотация. Получены высокоочищенные пектиновые вещества из сахарной свеклы. Определён химический состав и представлены результаты физико-химического анализа этих веществ. В водной среде в присутствии ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} получены пектиновые наносферы. Температура деполимеризации пектата кальция оказалась выше по сравнению таковой для пектина. Это может быть обусловлено сшиванием пектиновых цепей посредством образования прочных координационных связей карбоксильных групп разных макромолекул с ионами кальция. Выявлено влияние количества кальция на размеры частиц и величину их дзета – потенциала.

Ключевые слова: пектин, пектовая кислота, пектат кальция, наносфера, дзета-потенциал.

Introduction

In recent years, a larger number of studies have been conducted on polysaccharides and their derivatives for their potential application as nanoparticle drug delivery systems. Polysaccharides offer a wide diversity in structure and properties due to

their wide range of molecular weight and chemical composition. Due to the presence of various reactive groups in their structure, polysaccharides can be easily modified chemically and biochemically. Moreover, the presence of hydrophilic groups in their structure, such as hydroxyl, carboxyl and

amino groups, enhance bioadhesion with biological tissues, forming noncovalent bonds, which is an useful strategy to improve bioavailability of drugs included in drug delivery system [1,2].

One of the important polysaccharides for the medical application is pectin. Pectin has a heterogeneous chemical structure based on large amounts of poly(D-galacturonic acid) bonded via $\alpha(1\rightarrow4)$ glycosidic linkage. This natural polymer has a few hundred to about one thousand building blocks per molecule, corresponding to an average molecular weight of about 50000 to about 180000 Da [2]. In the beginning, applications of pectin concentrated in food industry, as gelling or thickening agent, but lately is started being also used as an excipient for biomedical purposes [3,4].

By this most of the researching groups focused on looking for water resistant pectin derivatives, which were also enzymatically degradable. For

this purpose, calcium salts binding by non-covalent associations with the carbohydrate chains of pectin were investigated, which can reduce the solubility and a stable of pectin preparations in low pH solution. Thus, calcium pectinate is a potential candidate as a drug carrier in different formulations such as microspheres, films, gels or droplets [5]. Effectiveness of biomedical application of pectins and their derivatives depends from purity of these preparations. Therefore the development of new approaches to technology of the obtaining of the pure pectins is actual problem also.

The aims of our work are the preparation of high purity pectin from sugar beet pulp obtaining of calcium pectate complexes, characterization of their compositions and structures and elucidation of the effects of calcium amount on mean size and zeta-potential for pectate.

Experimental part

Methods and materials

Pectin (Pec) was isolated from sugar beet pulp by use of the optimized technological scheme which presented on Figure 1. [6].

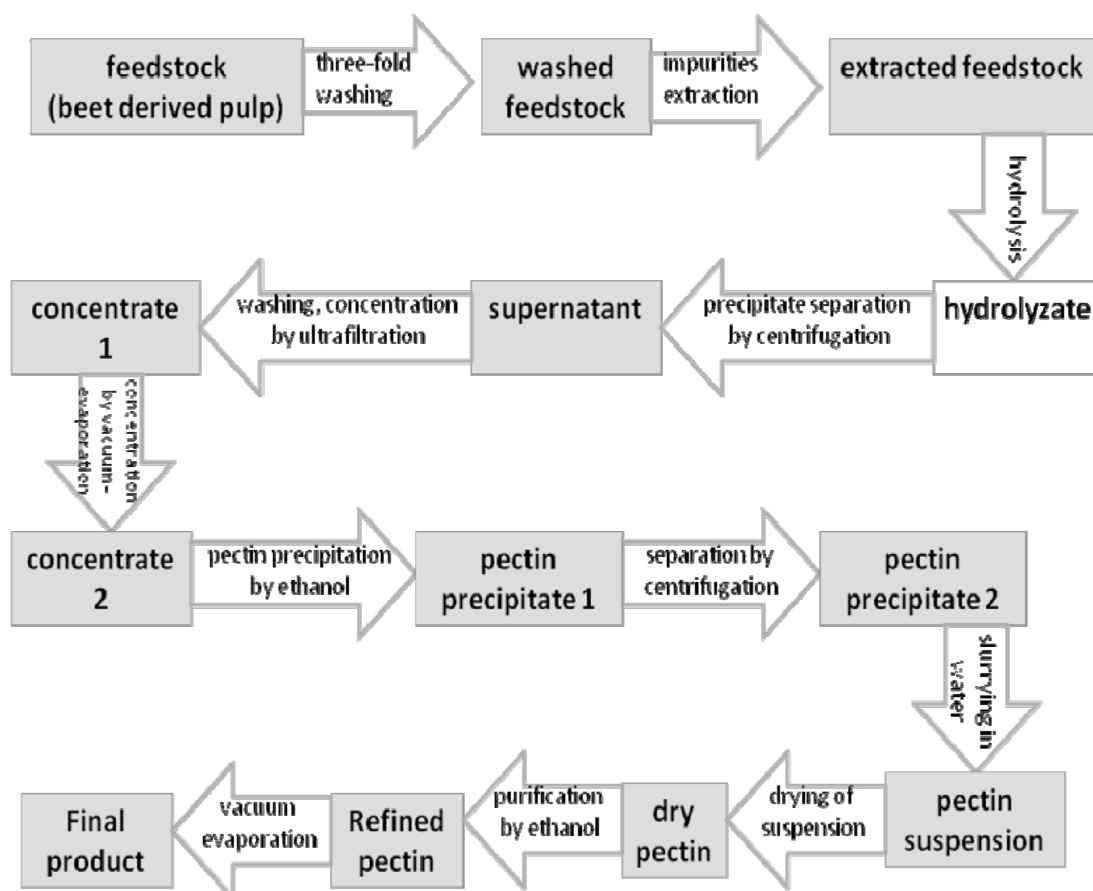


Fig. 1. Laboratory technological scheme for refined pectin production [6].

Technological stages indicated in Figure 1. is described as follows:

- Washing of pectin feedstock (beet by-products) was performed by tap water triple at 30-35 °C at 1:10 hydromodulus during 15 min.

- Extraction of impurities was conducted by HCl at pH 3.3 at 60°C, hydromodulus was 1:20, process time was 2 hours.

- Hydrolysis of pectin feedstock was carried out by HCl at pH 1.4 at 65°C, hydromodulus was 1:20, process time was 2 hours.

- Precipitate separation was conducted using centrifuge at 1500 rot/min during 15 min.

- Washing and concentration of pectin solution were performed using ultrafiltration device equipped filter element with 50kD cut off threshold at 35-40°C and 0.5 atm excess pressure.

- Pectin solution concentration was conducted at 50°C using vacuum-evaporated device (UVV-50), concentration ratio is 4.

- Pectin was precipitated by absolute ethanol at 10°C.

- Pectin precipitate was separated using centrifuge at 1500 rot/min during 15 min.

- Wet precipitate of pectin was slurried at distilled water using a homogenizer during 5 min at 2500 rot/min.

- Drying of homogenized suspension of pectin was performed using evaporator at 100-120 °C for incoming air and 50-55 °C for outgoing air.

- Pectin from impurities was purified by the following ethanol-containing solutions during three stages: at the 1st stage by mixture of 65 % ethanol and 6% vol. HCl; at the 2nd stage by-65 % ethanol; at the 3rd stage by absolute ethanol. Hydromodulus of suspension made 1:8, washing time was 20 min. Pectin precipitate was separated from flushing water by centrifugation at 1500 rot/min during 15 min.

- Refined pectin was dried at vacuum exsiccator at 50° C.

Preparation of pectic acid (PA). 10 g. of sugar beet pectin was dissolved in 1L. of 0,1 M NaOH and let alone during 24 hours for the deesterification. In order to isolate of produced pectic acid, the solution is treated with isopropyl alcohol in the ratio 1:1. The precipitated pectic acid is left overnight to stabilize it. The precipitate is filtered and washed successively 2-3 times with isopropyl

alcohol and drying in the air. The produce nano-sized fractions of PA (0,1% concentration, pH 4.0) was irradiated by ultrasonic waves of 1000 kHz intensity during 15 minutes [7].

Preparation of calcium pectate complexes (PecCa). Pectin produced from sugar beet pulp were used for calcium pectate complexes fabrication. To fabrication calcium pectates 2 g of pectic acid was dissolved in water for 30 minutes at 60°C at vigorous mixing. Then 10, 20, 30, 40, and 50 mL of 0.5% CaCl₂, respectively and water till 150 mL in each flask were added. Concentration of CaCl₂ made 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15% respectively in each flask. Name of samples are referred as Pec-Ca(0.03), Pec-Ca(0.06), etc. accordingly.

FTIR analysis. Fourier transform infrared (FTIR) spectra were obtained by pressing the PecA sample into KBr pellet and analyzing with a FTIR spectrometer IR-200 (Specod M-80) on spectral range of 500-4000 cm⁻¹.

System thermogravimetric analysis was performed on a NETZSCH STA 409 PC/PG. Approximately 9 mg of samples was sealed in the Al₂O₃ pan, and measurement was performed at a heating rate of 5°C/min. An empty pan was used as a reference. The temperature was calibrated with pure indium, with a melting point of 156.60°C. Argon was used as an inert gas.

The particle size and size distribution were evaluated, and the zeta potential was determined from the ultrasonic absorption spectra on the DT-1200 electroacoustic spectrometer, Dispersion-TechnologyInc. The frequency range of the measurement was 1-100 MHz.

Results and discussion.

Yield of final product using developed scheme made 32%. Final product is cream-coloured fine-dispersed powder, residual moisture is 8±2%; pectin content is 74±5%.

Pectin (as above-mentioned) is a heterogeneous polysaccharide that contains large amounts of poly (D-galacturonic acid) bonded via α-(1→4)-glycosidic linkage, where the carboxyl groups are partially in the methyl ester form.

The structure of pectin and their derivatives can be presented by Figure 2.

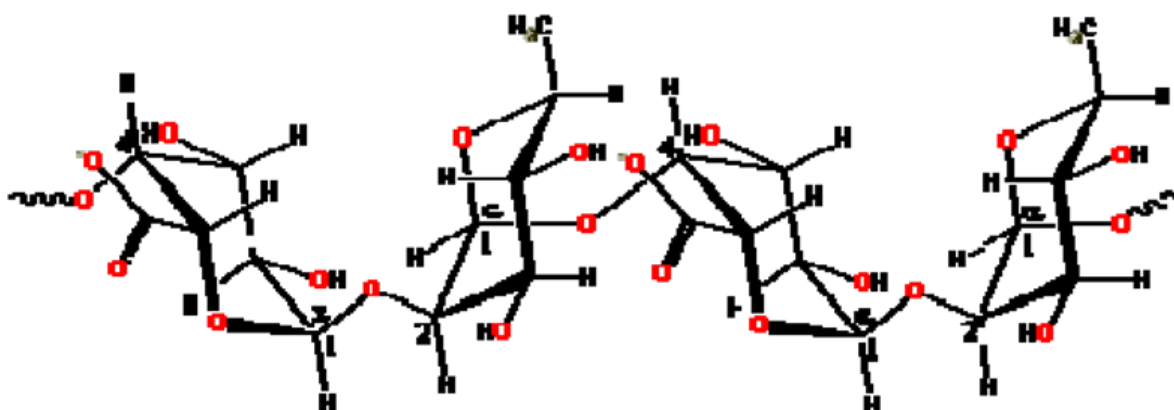


Fig. 2. Representative chemical formula of pectin

It is extracted from sugar-beet pulp, apple pomoes and citrus peels, naturally occurring, and abundantly available carbohydrate [8]. Pectin is rich in carboxyl groups that can attract metal cations due to their negative charge. These functional groups have been described as the main groups in-

involved in the metal sorption processes [9].

By use of ultrasonic irradiation has been obtained nanosized Pec and PA Characteristics of pectin and pectic acid isolated are given on the Table 1.

Table 1. Physico-chemical analysis of pectin substances

| Sampl e | Experimental, % | | | Theoretical, % | | | COO H, % | OCH ₃ , % | Amount , g | Yield , % |
|-------------|-----------------|-----|------|----------------|-----|-------|----------|----------------------|------------|-----------|
| | C | H | As h | C | H | Metal | | | | |
| Pectin | 40.2 | 6.3 | 2.0 | 42.6 | 4.9 | - | 11.39 | 3.96 | - | - |
| | 7 | 1 | 4 | 2 | 2 | | | | | |
| Pectic acid | 38.3 | 5.5 | 0.9 | 40.9 | 4.5 | - | 17.74 | 0.21 | 11.50 | 80 |
| | 2 | 1 | | 1 | 5 | | | | | |

As it was shown from Table 1, the content of methoxyl groups were decreased from 3.96 (Pec) to 0.21% (PA), amount of -COOH group – from 11.39 (Pec) to 17.74 % (PA)

FTIR spectras of Pec and PA have a similar appearance (Fig.3), a wide band of absorption with a

3420 cm⁻¹ maximum and a branch at 3330 cm⁻¹ were observed in a high frequency area. This band corresponds to valency fluctuation of the hydroxyl groups participating in system of hydrogen bonds. In low-frequency area $\nu(C=O)$ band is 1750 cm⁻¹, band at 1730 cm⁻¹ corresponds to water absorp-

tion associated with superposition of images of asymmetric fluctuation at 1630 cm^{-1} of the ionized carboxyl groups $\nu(\text{COO}^-)$. A band with maximum at 1420 cm^{-1} relates with symmetric valency fluctuation of the same group $\nu(\text{COO}^-)$. A weak absorption at 955 cm^{-1} is caused by fluctuation of

the γ (OH)-hydroxyl perturbed with hydrogen bonds. This band is typical for pectic substances [10]. The Spectra of PA are characterized by a more intense band and absorption of the carboxyl group.

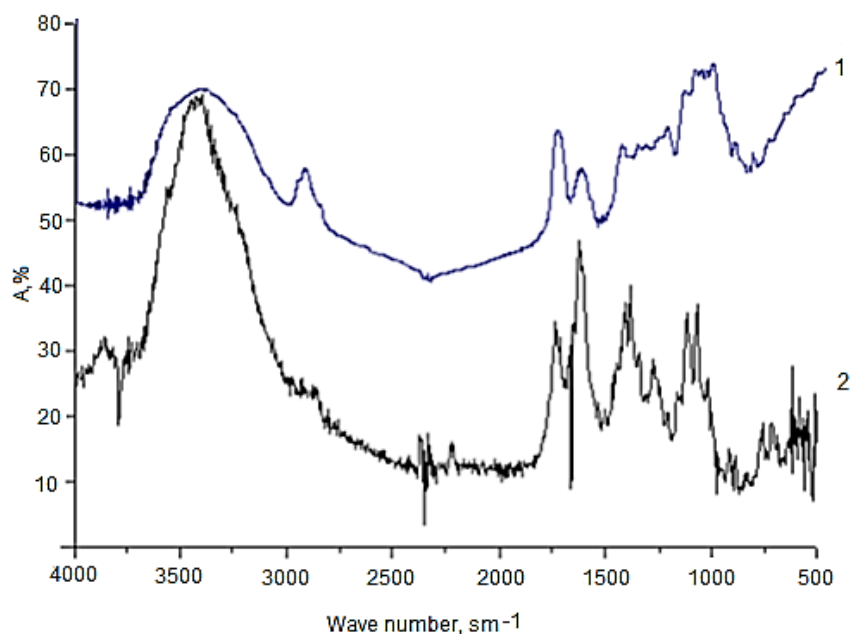


Fig 3. FTIR spectra of Pec (1) and PA (2)

To monitor the composition and structural dependence on the thermal degradation of pectin and calcium pectate Pec-Ca (0,15) the thermogravim-

etry analysis was used. Figure 4 and 5 shows the results of the thermogravimetric analyses (TGA, DTG, and DTA) of pectin and calcium pectate.

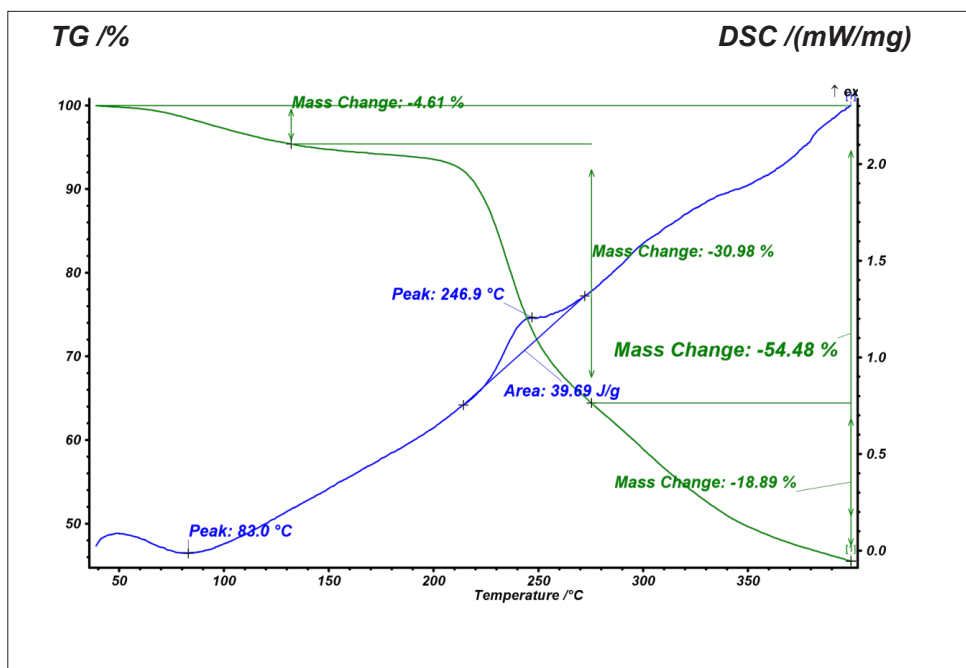


Fig. 4. DSK curves for pectin sample

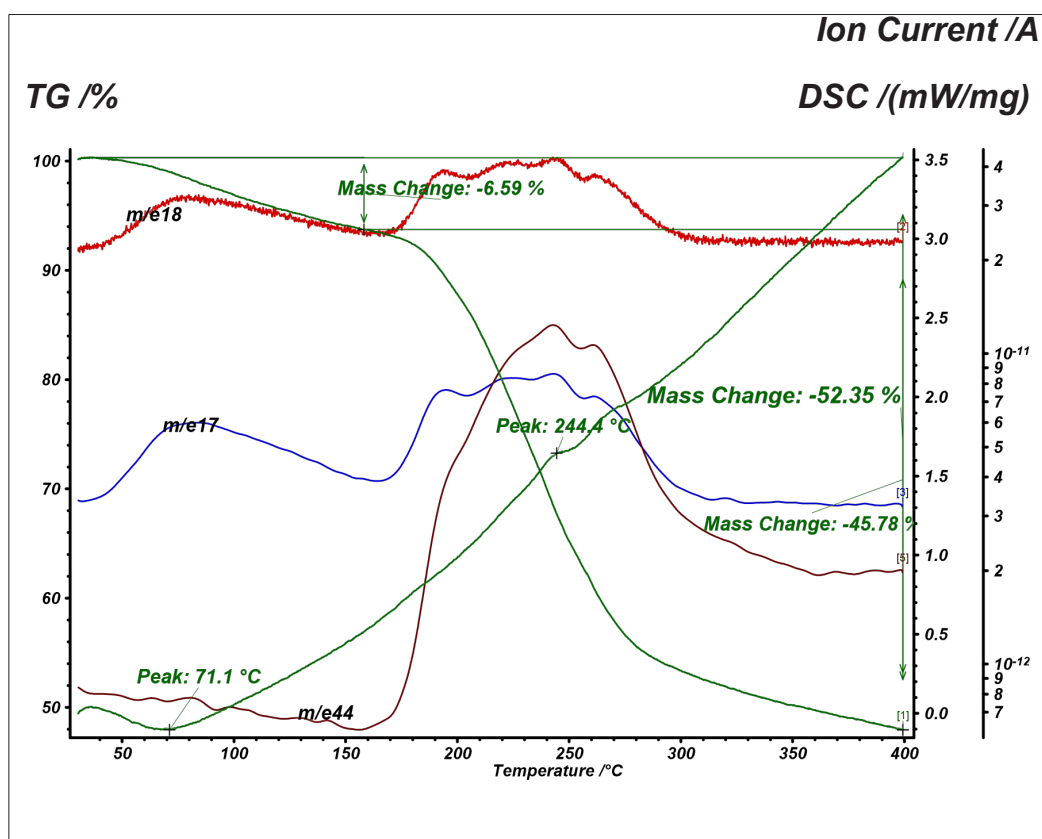


Fig.5. TGA, DTG, and DTA curves for calcium pectate sample

The DTG curve shows an initial peak between 40 and 110°C at 71.1°C with a weight loss of up to 4.61%, which was related to moisture evaporation. This peak may arise from the loss of chemical bonding water. A strong peak started at 220°C with the maximum at 244°C can be found in the DTG curve, it is induced by the thermal depolymerization of pectin chains. Accordingly, this thermal event also caused a broad exothermic peak in the range of 220 to 330°C in the DTA curve. The temperature for thermal depolymerization of pectin chains in calcium pectate is about 20°C higher than that of pectin alone, revealing the depolymerization has been hindered to some degree. This may be due to the existence of strong interactions between pectin molecules and calcium salt.

Effect of calcium amount on mean size and zeta-potential of pectin substances.

Pectin is generally able to form strong gel in the presence of calcium ions. Moreover pectin with a high calcium chloride favors the interaction between the carboxyl groups and the calcium ions. The free carboxyl groups in the pectin (pectic acid) molecule are distributed block-wise,

therefore the gelation of this pectin is possible because of the “egg-box” structure (Fig.6), resulting from chelation of calcium ions in electronegative cavities formed by the carboxyl residues and hydroxyl groups [11].

Forming of calcium-pectate gel reduces the solubility of pectin, especially pectic acid. Calcium forms cross-links between two pectin molecules in a section of the chain, which is free from methoxyl groups. Increasing the calcium chloride content in the solution from 0.03% to 0.15 % by complexforming resulted in a reduced mean size and zeta-potential of calcium pectate samples (Table 3, Fig.7 and 8). Increasing the amount of calcium leads to a greater degree of cross-linking and aggregation of the initial dimers giving higher gel strength and results in the slower size pattern. This result can be explained by the influence of calcium on the gel formation. The gel strength increases with the addition of calcium up to a critical concentration. Above this concentration, the gel strength weakens. This weakening is caused by excessive cross-linking by the calcium and hence formation of a non homogenous gel matrix.

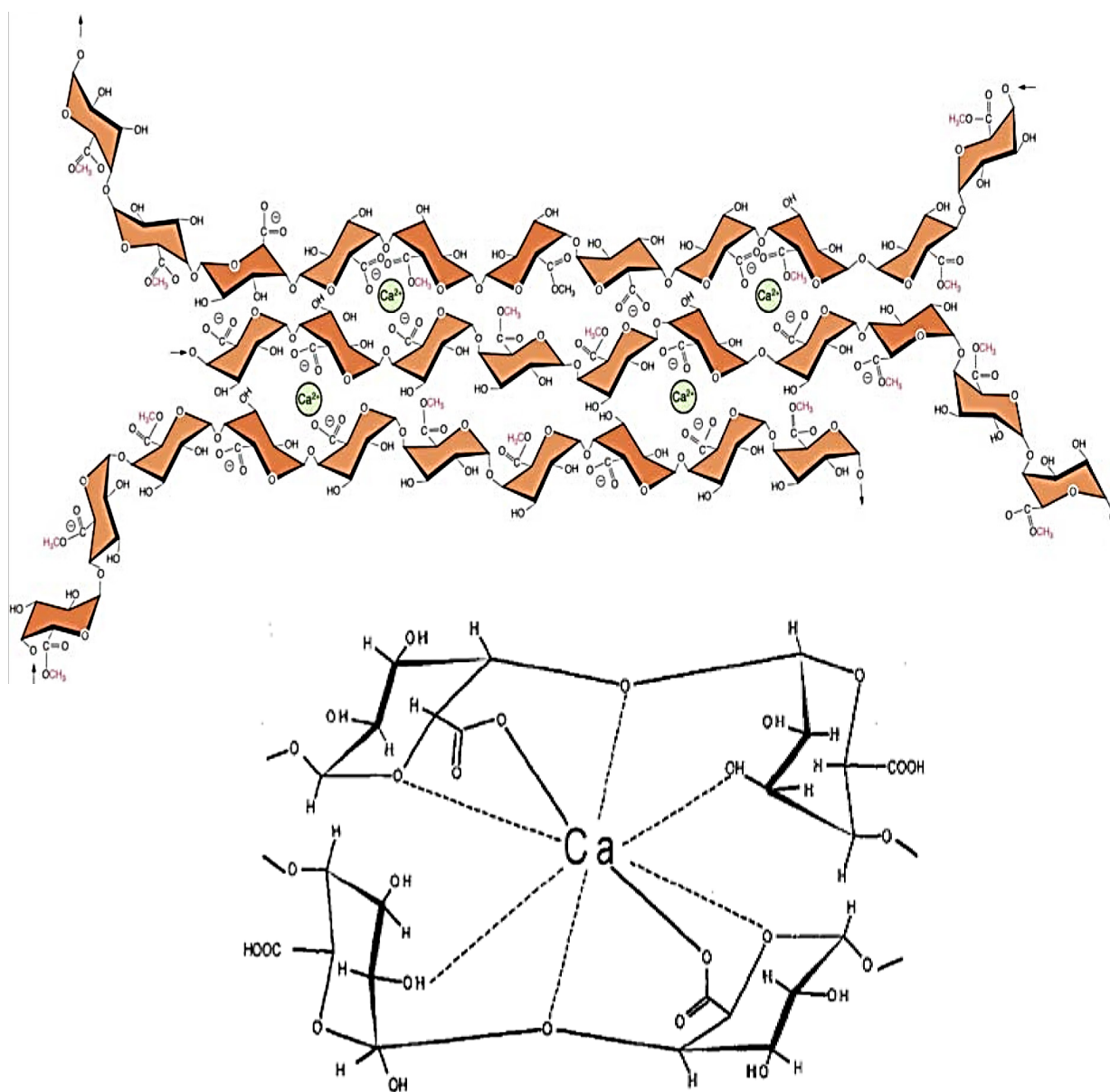


Fig.6. Structure fragments and unit of calcium pectate [11]

The comparison of the physical properties of the formulations containing pectin, alone or combination with different levels of calcium chloride, is given in Tables 3.

Table 3. Mean size, zeta-potential and dynamic mobility for beet-derived calcium pectate samples

| Sample | Mean size, nm | ξ , mV | Dynamic mobility |
|--------------------|---------------|------------|------------------|
| Пес-Пес1* | 83.16 | 93104.6 | 0.67 |
| Пес-Пес1-Ca(0.03) | 4.28 | 56.58 | 0.07 |
| Пес-Пес1-Ca(0.06) | 4.15 | -92.58 | 0.13 |
| Пес-Пес1-Ca(0.09) | 2.7 | -2887.11 | 0.24 |
| Пес-Пес1-Ca(0.12) | 3.78 | -224.88 | 0.3 |
| Пес-Пес1-Ca(0.15) | 3.74 | -241.86 | 0.38 |
| Пес-Пес2* | 5.55 | 195,76 | 0.22 |
| Пес-Пес2- Ca(0.03) | 4.7 | 34,7 | 0.04 |
| Пес-Пес2-Ca(0.06) | 3.4 | -73,3 | 0.12 |
| Пес-Пес2-Ca(0.09) | 4.45 | -159,8 | 0.24 |
| Пес-Пес2-Ca(0.12) | 3.9 | -258,07 | 0.38 |
| Пес-Пес2-Ca(0.15) | 3.94 | -272,05 | 0.04 |
| Пес-Пес3* | 90.89 | 3394.6 | 0.26 |
| Пес-Пес3-Ca(0.03) | 5.17 | 96.93 | 0.11 |
| Пес-Пес3-Ca(0.06) | 4.24 | 30.53 | 0.07 |
| Пес-Пес3-Ca(0.09) | 4.4 | -108.27 | 0.14 |
| Пес-Пес3-Ca(0.12) | 6.06 | -3526.8 | 0.28 |
| ПесПес3-Ca(0.15) | 6.9 | -299.36 | 0.3 |

*index 1, 2, and 3 accordingly means day of measurement

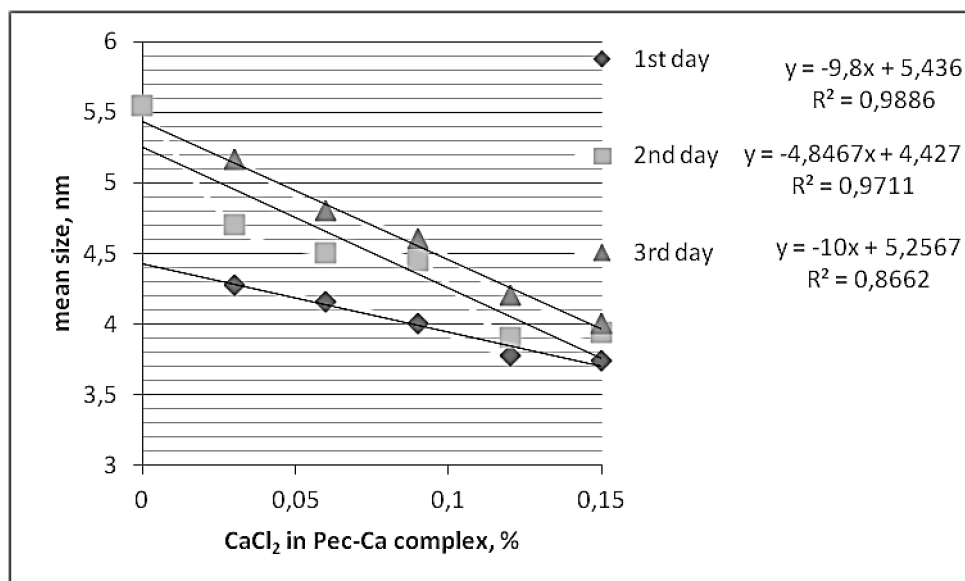


Fig.7. Mean size for beet-derived calcium pectate samples

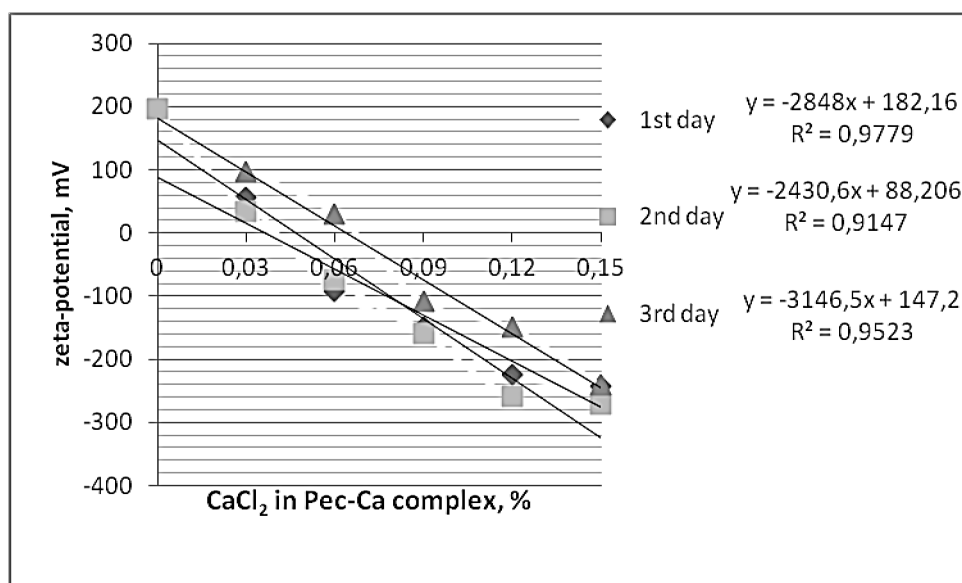


Fig. 8. Zeta-potential for beet-derived calcium pectate samples

It was concluded, changing calcium content in the pectin-based formulations or retention interval of solutions in 2-3 days could modify mean size and zeta-potential for formulations. The results from this study enable us to state that the complexes containing pectin and calcium are an interesting way of formulating controlled-size formulations. The manufacturing processes are easy, inexpensive, and do not require special production equipment.

Literature

1. Lee J.W., Park J.H., Robinson J.R. Bioadhesive –based dosage forms: the next generation // *J. Pharm.Sci.*, - 2000.- 89(7). - P.850-866.
2. Rogovina, S.Z., Vikhoreva G.A. Polysaccharide-based Polymer Blendz: Methods of their Production // *Glycoconj J.* -2006.- 23.- P.611-618.
3. Liu, Won Y.J., Cooke P.H. et al. Pectin /poly(lactide-co-glycolide composite matrices for biomedical applications. // *Biomaterials.*- 2004.- 25(16). - P.3201-3210.
4. Liu, L., Fishman M.L., Kost J., Hicks K.B Pectin based systems for colon-specific drug delivery via oral route // *Biomaterials.*- 2003.- 24 (19).- P.3333-3343.
5. A. Martinez et.al. Polysaccharides-Based Nanoparticles for Controlled Release formulations. In *The Delivery of Nanoparticles*. Ed. By Dr. Abbass A. - 2012.- Ch.9. - P.185-222.
6. Muratov V.S., Gorbunova N.V., Zakharova N., Kydraliev K.A., Jorobekova Sh. Technology optimization for pectin isolation from the beet roots (*Beta vulgaris*). In: *Proced. of the Int. Conference “Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine”*. St. Petersburg.- 2011.- P.121. <http://www.onlinereg.ru/site.php?go=161&page=3054&lang=ENG>.
7. Aimuchamedova G.B., Ashubaeva Z.D., Umaraliev E.A. Chemical modification of pectin substances. - Bishkek: Ilim, 1970. -124 p.
8. Renard C.M., Crepeace M.J. // *Carbohydrate. Res.* - 1995. 275. - P.155-164.
9. Volesky B. Sorption and biosorption BV-Sorbex. Inc. Montreal.-St. Lawbert. Quebec. Canada/- 2003. - P.320.
10. Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill N.C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. (4th ed.) N.Y: Wiley. 1981.
11. Siew C.K., Williams P.A. New insights into the mechanism of gelation of alginate and pectin: charge annihilation and reversal mechanism // *Biomaterials.*- 2005. - 6. - P.963-969.

УДК 577.16 + 541.128

Пишугин Федер Васильевич, чл.-кор. НАН КР, д.х.н, профессор,
Шалпыков Кайыркул Тункатарович, д.б.н., профессор,
Тулбердиев Игорь Темерканович, к.х.н., в.н.с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПИРИДОКСАЛЬ ГИДРОХЛОРИДА с L- А-АСПАРАГИНОМ

Аннотация: В работе представлены результаты изучения кинетики взаимодействия L- α -аспарагина с пиридоксалем по γ -NH₂ –группе с образованием устойчивых к химическим превращениям оснований Шиффа, которые в результате перестройки образует циклическую структуру аминокислотного фрагмента. Предложены схемы механизмов конденсации.

Ключевые слова: витамины B₆, аминокислоты, структуры аминокислот и оснований Шиффа.

ПИРИДОКСАЛЬ ГИДРОХЛОРИДДИН L-А-АСПАРАГИН МЕНЕН КОШУЛУУДАН АЛЫНГАН ПРОДУКТУЛАРЫНЫН РЕАКЦИЯГА ЖӨНДӨМДҮҮЛҮГҮ МЕНЕН БИОЛОГИЯЛЫК АКТИВДҮҮЛҮГҮНҮН КВАНТОВО-ХИМИЯЛЫК ЖОЛ МЕНЕН БААЛАНЫШЫ

Аннотация. Макалада L- α -аспарагиндин пиридоксаль менен γ -NH₂– тобу аркылуу өз ара таасиринин кинетикасын изилдөө жыйынтыктары каралган. Топто Шиффа негизинин химиялык реакцияга туруктуулугу пайда болуп, анын башкача өзгөрүүсүнүн натыйжасында аминокислоталуу фрагменттин циклдүү түзүлүшү пайда болору аныкталган. Конденсациялануу механизмдеринин схемасы сунушталган.

Негизги сөздөр: B₆ витаминдери, аминокислоталар, аминокислоталардын түзүлүшү жана Шифф негиздери.

QUANTUM-CHEMICAL ASSESSMENT OF THE REACTIVITY AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE REACTION PRODUCTS OF PYRIDOXAL HYDROCHLORIDE with L-ASPARAGINE

Abstract. In the article given of a quantum chemical assessment of the study of the kinetics of the interaction of L-asparagine with pyridoxal on the amide group with the formation of stable azomethine compounds, which lead to a rearrangement with the formation of cyclic structures. A scheme of condensation mechanisms is offered.

Key words: Vitamins B₆, Amino acids, Structure of amino acids and bases Schiff.

Стереохимия аминокислот играет ключевую роль в структуре белков, пептидов, ферментов человека и животных. Компонентами этих биологических объектов являются L-аминокислоты. С этим связана стереоспецифика действия ферментов с теми субстратами, которые имеют определенную конфигурацию. Аминокислоты D-ряда встречаются во многих пептидах, процедурируемых микроорганизма-

ми, входя в состав биополимеров их клеточных тканей. Включение в структуры белков и ферментов D- α -аминокислот у человека приводит к фатальному исходу. Аспарагиновая кислота играет центральную роль в удалении азота из органических соединений. Реакция переаминирования служит начальным этапом катаболизма избыточных аминокислот. В организме аспарагиновая кислота является одним

из компонентов образования и удаления азота в форме мочевины [1]. В белках боковые звенья аспарагиновой аминокислоты, и аспарагина, по-видимому выполняют роль не только для того, чтобы придавать им гидрофильные и гидрофобные свойства и формировать структуру белков, но и в зависимости от их физико-химических свойств принимать участие во многих биохимических процессах.

Ранними нашими работами было установлено, что химические превращения аминокислот и биоаминов под действие пиридоксала и пиридоксаль-5'-фосфата [2-7] зависят от их структуры, pH среды, температуры и растворителя. Путем измерения кинетики химических процессов, выделения промежуточных и конечных продуктов было установлено, что образование оснований Шиффа и их химические превращения происходят в три стадии: первая стадия присоединение аминогруппы аминокислоты к карбонильной группе пиридоксала с образованием промежуточного продукта – аминспирта (резкое уменьшение оптической плотности), вторая – дегидратация аминспирта с образованием основания Шиффа (более медленное увеличение оптической плотности), третья стадия – элиминирование α -водорода или CO_2 с последующим их гидролизом с образованием конечных продуктов (самая медленная стадия). Скорости каждой из этих стадий зависят от структуры начальных, промежуточных и конечных продуктов, pH среды, растворителя, температуры, стерических и термодинамических факторов. Анализ литературных и наших экспериментальных исследований показал, что с увеличением основности NH_2 - групп скорости на стадии присоединения и образования аминспиртов возрастают, а скорости дегидратации аминспиртов уменьшаются. В целом скорость образования оснований Шиффа зависит от соотношения констант скоростей этих двух стадий.

Экспериментальная часть

В работе использовались пиридоксаль гидрохлорид марки ХЧ (FerakBerlin), аминокислоты и их амиды (Reanal, Англия). Буферные растворы готовили по общепринятой методике. Кинетику реакции измеряли на спектрофотометре СФ-26 и сахариметре DigiPolD-SAutomaticSacharimeter. Термостатирование реакционных смесей проводили при помощи термостата УН-8 точностью до $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Навески пиридоксала гидрохлорида, аминокислот и их амидов в эквимольных количествах растворяли в водно-спиртовых буферных растворах и выдерживали 30 мин при заданной

температуре. За начало реакции принимали момент смешивания термостатированных растворов пиридоксала, аминокислот и их амидов. Кинетические измерения проводили в термостатированных кюветах толщиной 1,008 мм и поляриметрических трубках длиной 1,9 дм. Поскольку УФ спектры растворов пиридоксала изменяются в зависимости от pH среды и растворителя, в кюветах сравнения помещали эквимольные растворы пиридоксала в том же растворителе, с таким же значением pH среды. pH растворов измеряли на универсальном ионометре ЭВ-74 с точностью до $\pm 0,1$ единицы pH. Константы скорости конденсации пиридоксала с L- α -, D- α - аспарагиновыми кислотами, и L- α -аспарагином рассчитывали на компьютере для обратимых и необратимых реакций. [8]. Исходные и конечные продукты идентифицировались методами элементного анализа, УФ- и ИК- спектроскопией, ТСХ и ЖХ. ИК-спектры снимались на ИК спектрофотометре NicoletImpact 420. Анализ продуктов взаимодействия проводился на жидкостном хроматографе PLC-20 фирмы ColeParmer с сорбентом С -185 микрон, элюент H_2O : CH_3CN = 80%: 20%. Структура и величины зарядов на атомах с условием оптимизации геометрических и термодинамических факторов определялись по программе HyperChem (методом MNDO). Синтез и идентификацию продуктов конденсации пиридоксала с L- α - и D- α - аспарагиновыми кислотами проводили по методикам приведенных в работах [2-7].

Взаимодействие пиридоксаль гидрохлорида с L- α -аспарагином

В настоящее время ученые смогли полностью остановить рост самых агрессивных форм рака груди, обнаружив, что его клетки не могут проникать в другие части тела без аспарагина, одной из двадцати самых распространенных аминокислот. Когда биологи заблокировали работу гена Asns, отвечающего за сборку молекул аспарагина, распространение метастаз по телу мышей полностью прекратилось, что говорит о высокой перспективности такой методики борьбы с раком.

Особый интерес представляло изучение кинетики и механизма взаимодействия пиридоксала с L- α -аспарагином.

Изучение структуры и величин зарядов на атомах азота α - NH_2 (-0,280) и γ - NH_2 (-0,338) группах в молекуле L- α -аспарагина по программе Hyper Chem методом MNDO показал, что вероятность взаимодействия его с пиридоксалем по γ - NH_2 группе и пространствен-

ным факторам более вероятно по сравнению с α - NH_2 -группой с образованием устойчивых к химическим превращениям оснований Шиффа.

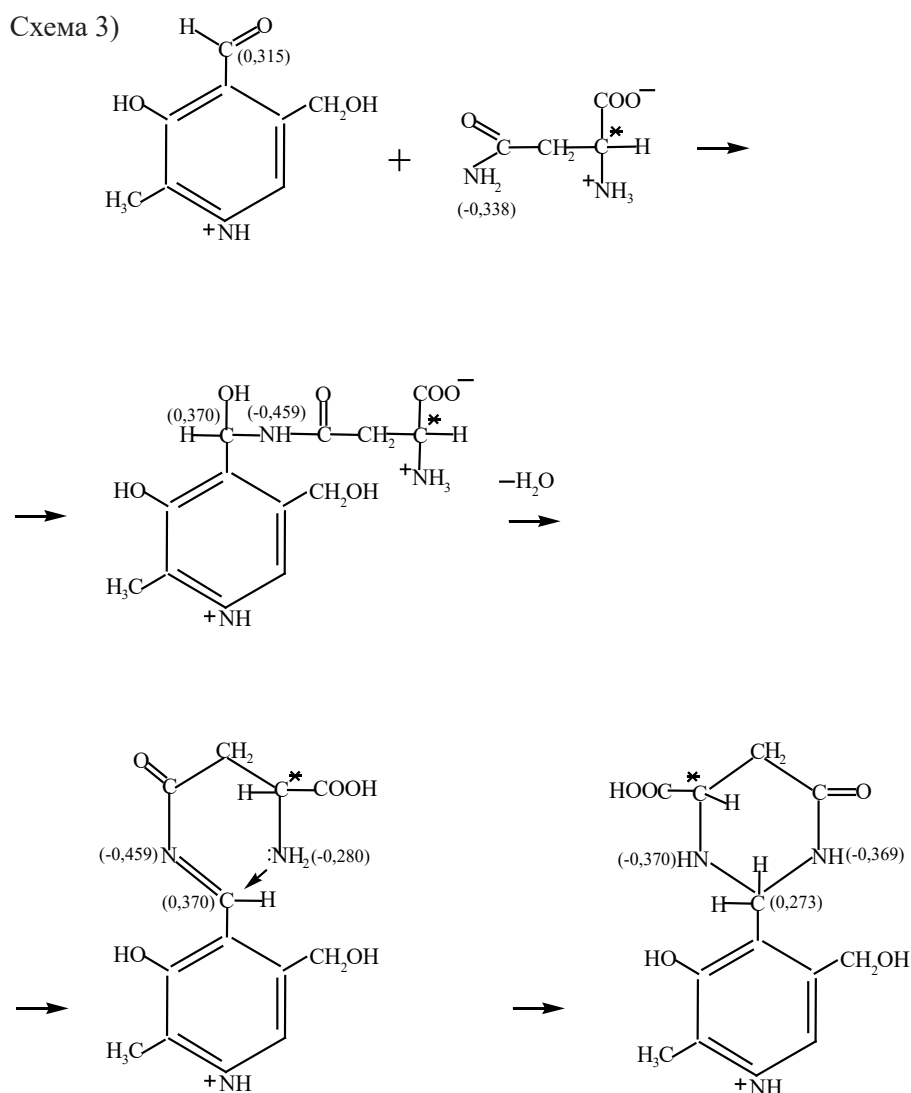
Результаты приведенных на рис. 1 и 2 показали существенные различия в скоростях и механизме образования аминспиртов и оснований Шиффа при взаимодействии пиридоксаль с L-аспарагином по сравнению с взаимодействием его с L- α -аспарагиновой кислотой. На стадии образования аминспиртов и последующей стадии их дегидратации с большим их выходом образуются устойчивые к химическим превращениям основания Шиффа с сохранением хирального центра и оптической активности.

При продолжительном выдерживании растворов смеси пиридоксаль гидрохлорида с L- α -аспарагином, выделения и идентификации конечных продуктов было обнаружено,

что элементный состав, оптическая активность и оптическая плотность их сохраняется с небольшим изменением интенсивности УФ-спектров поглощений по сравнению с основаниями Шиффа. Эти экспериментальные данные позволили предположить возможность образования циклических форм, которые образуются при нуклеофильной атаке свободной электронной пары атома азота α - NH_2 группы на $\text{C}=\text{N}$ – связь основания Шиффа.

Изучение структуры исходных, промежуточных и конечных продуктов конденсации L- α -аспарагина по γ - NH_2 -группе с пиридоксалем по программе HyperChem. методом MNDO показал, что OH-группа в аминспиртах и азометиновый фрагмент в основаниях Шиффа и его циклическая форма находятся в одной плоскости пиридинового фрагмента (схема 3).

Циклический фрагмент расположен перпендикулярно плоскости пиридинового кольца и развернут относительно его $\sim 90^\circ$.



Можно предположить, что такие структуры имеющие пиримидиновый цикл и напоминающие модифицированную структуру урацила, входящего в состав РНК [1], может стать одной из причин возникновения метастаз других органов при раке.

Изучение биологической активности полученного соединения

Биологическая активность была изучена методом PASS, результаты исследований представлены в таблице.

| Pa | Pi | Название деятельности |
|-------|-------|--|
| 0,921 | 0,003 | Ингибитор монодегидроаскорбатредуктазы (НАДН) |
| 0,917 | 0,004 | Бета-адренергический ингибитор киназы рецептора |
| 0,917 | 0,004 | Ингибитор рецепторной киназы, связанной с G-белком |
| 0,913 | 0,001 | Ингибитор фосфатидилсериндекарбоксилазы |
| 0,906 | 0,001 | Ингибитор пиридоксальназы киназы |

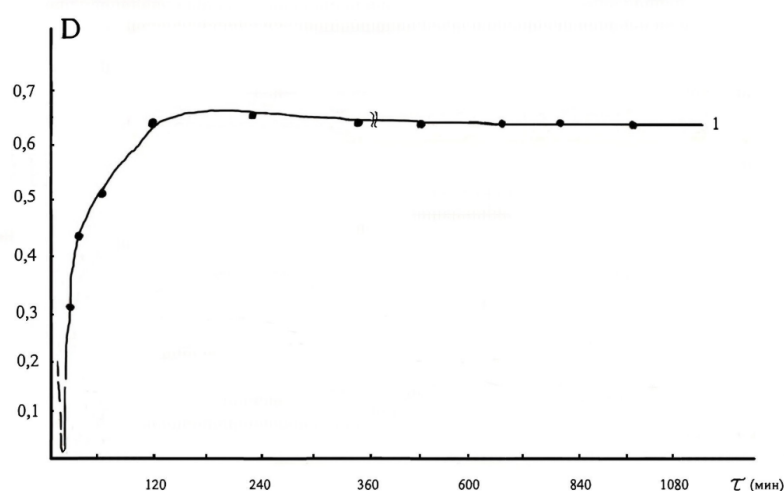


Рис.1 Изменение оптической плотности смесей 0,01 М растворов пиридоксаль гидрохлорида с L-α- аспарагином (1), во времени на стадиях образования, дегидратации аминокислот и их химических превращений. (70% -ный спиртово-водный буферный раствор, pH 6,45, T 20°C).

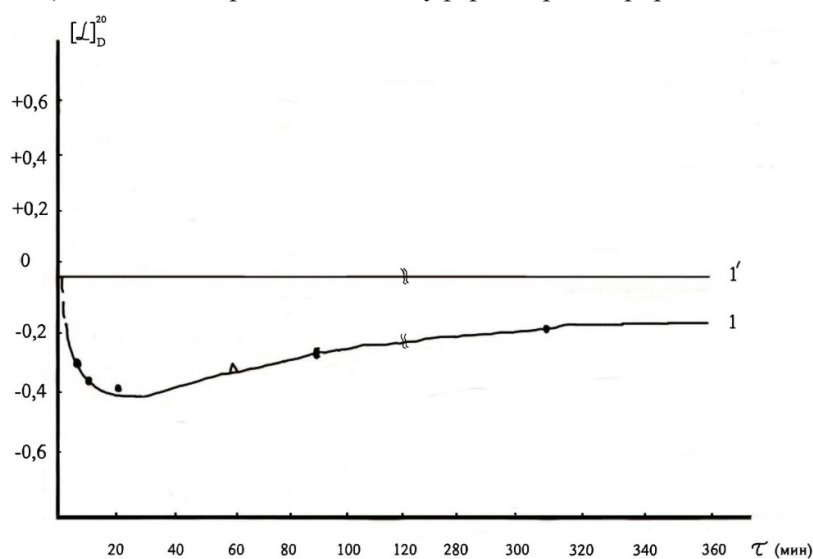


Рис.2 Изменение удельных углов вращения смесей 0,04 М растворов пиридоксаль гидрохлорида с L-α- аспарагином (1), на стадии образования, дегидратации аминокислот и их химических превращений; удельные углы вращения исходных аминокислот: L-α- аспарагина (1'), (70% -ный спиртово-водный буферный раствор, pH 6,45, T 20°C).

Литература

1. Мецлер Д. Биохимия. - М. : Мир, 1980, т.2. - С.527.
2. Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т. ЖОХ.2005.Т. 75. вып. 9. - С. 1538.
3. Пищугин Ф.В., Тулебердиев И.Т. ЖОХ.2008.Т.78. вып. 6. - С. 997.;
4. ПищугинФ.В., ТулебердиевИ.Т. ЖОХ.2009.Т. 79. вып. 1. - С. 120.
5. ПищугинФ.В., ТулебердиевИ.Т. ЖОХ.2010.Т. 80. вып. 9. - С. 1518.;
6. ПищугинФ.В., ТулебердиевИ.Т. ЖОХ.2012.Т. 82. вып. 7. - С. 1168.
7. ПищугинФ.В., ТулебердиевИ.Т. ЖФХ.2017.Т.91 № 10. - С.1648.
8. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. - М: Мир, 1966, - С. 31.

УДК 661.53:547.474.3(575.2)(04)

Джуманазарова Асылкан Зулпукаровна,
д.х.н., профессор

Матаипова Анаркан Кушубековна,
ст. преп. кафедры биохимии, патофизиологии
и фармакологии ОшГУ, г.Ош

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ МОНОАММОНИЙНОЙ СОЛИ (ГЛИЦИРАМА)

Аннотация. В статье рассмотрены различные аспекты строения супрамолекулярных комплексов глицирризиновой кислоты, ее моноаммонийной соли (глицирама) с разными фармаконами с применением ряда физических методов исследования и квантово-химических расчетов.

Ключевые слова: глицирризиновая кислота, глицирам, супрамолекулярные комплексы, методы исследования супрамолекулярных комплексов.

ГЛИЦИРРИЗИН КИСЛОТАСЫНЫН ЖАНА АНЫН МОНОАММОНИЙ ТУЗУНУН (ГЛИЦИРАМДЫН) СУПРАМОЛЕКУЛАЛЫК КОМПЛЕКСТЕРИН ИЗИЛДӨӨ ҮКМАЛАРЫ

Аннотация. Макалада бир катар физикалык ыкмалардын (методдордун) жана кванттык-химиялык эсептөөнүн жардамы менен алынган глицирризин кислотасынын, анын моноаммонийдуу тузунун (глицирамдын) түрдүү фармакондор менен пайда болгон комплекстеринин түзүлүш өзгөчөлүктөрү каралды.

Негизги сөздөр: глицирризин кислотасы, глицирам, супрамолекулалык комплекстерди изилдоо ыкмалары.

METHODS OF INVESTIGATION OF COMPOSITION AND STRUCTURE OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF GLYCYRRHIZIC ACID AND ITS SALTS MONOAMMONIUM (GLICIRAM)

Abstract. The article deals with various aspects of the structure of supramolecular complexes of glycyrrhizic acid, its monoammonium salt (glycyram) with different pharmacocons using a number of physical methods of research and quantum chemical calculations.

Key words: glycyrrhizic acid, glycyram, supramolecular complexes, methods of research of supramolecular complexes.

На силу и терапевтический эффект лекарства может повлиять модификация системы доставки лекарства. Формирование супрамолекулярных комплексов активных фармацевтических ингредиентов является одним из наиболее известных методов улучшения лекарственной устойчивости,

биодоступности и уменьшения токсичности. Циклодекстрины являются самыми известными и широко используемыми лекарственно-комплексирующими агентами, которые оказывают влияние как на физико-химические параметры, так и на фармакокинетику лекарств. Тем не менее, осуществляется постоянный

поиск новых комплексирующих агентов супрамолекулярных систем. С этой точки зрения, гликозид различных видов солодки *Glycyrrhiza* L. - 18β-глицирризиновая кислота (GA) и ее моноаммонийная соль глицирам (GC) [1] рассматриваются как перспективные комплексирующие соединения для нужд в области фармацевтической промышленности.

По мнению специалистов, работающих в области супрамолекулярной химии, определение состава и строения комплексов подобного типа, являются одной из наиболее трудных задач, которые обусловлены слабыми межмолекулярными взаимодействиями между компонентами комплексов.

Механизм образования супрамолекулярного комплекса глицирризиновой кислотой отличается от механизма комплексообразования циклодекстрином и является вопросом споров среди ученых и до конца еще не решен [2]. Для изучения подобных комплексов используется практически весь арсенал физико-химических методов исследования, каждый из которых раскрывает те и или иные аспекты взаимодействия компонентов комплексов.

Мы сочли полезным рассмотреть вопрос о том, какие аспекты строения подобных комплексов могут быть решены при использовании того или иного физико-химического метода исследования на примерах комплексообразования GA, GC с разными фармаконами. Мы считаем, что подобный анализ будет полезен для тех ученых, кто только приступает к изучению супрамолекулярных структур.

ИК-спектроскопия является наиболее часто применяемым методом при изучении супрамолекулярных систем, который используется наряду с УФ-спектроскопией.

Комплексные соединения GA с известными противомикробными препаратами (левомецетином, сульфациндазолом, салазодиметоксином, сульфаметоксипримом, сульфадимезином, сульгиним, изониазидом, резорцином, фурацилином и окситетрациклином) [3] были получены путем смешивания их в молярном соотношении 1:1 в водно-этанольном растворе и изучены с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах этих комплексов наблюдается смещение максимумов поглощения OH и C=O групп в низкочастотную область по сравнению со спектром исходного гликозида на 10-20 см⁻¹, что подтверждает образование межмолекулярных водородных связей между молекулами лекарственного вещества и GA.

Комплексообразование GC (1) с β-циклодекстрином (2) исследовано методами ИК-Фурье- и УФ-спектроскопии [4]. Интересно, что в данном случае молекула GC выступает в качестве «гостя». Констатируется, что связь CO в составе группы COO⁻ молекулы 1 в комплексе поглощает при 1602 см⁻¹, т.е. наблюдается сдвиг на 12 см⁻¹ в высокочастотную область. При этом интенсивность пика уменьшается. Кроме того отмечено изменение максимумов поглощения связей CO в группах C-O-C и C-OH как для 1, так и для 2. Так, у 1 при комплексообразовании полоса поглощения 1169 см⁻¹ сдвигается на 13 см⁻¹, полоса 1075 см⁻¹ – на 5 см⁻¹, а полоса 1037 см⁻¹ – на 9 см⁻¹. Для 2 отмечено менее значительное смещение полос поглощения. Такие изменения в ИК-спектрах можно объяснить тем, что при клатрировании образуются водородные связи с участием OH-групп у C-2 и C-3 глюкозных остатков 2 и групп OH и COO⁻ углеводной цепи молекулы 1, а также между OH-группами у C-6 глюкозных остатков 2 и COOH группой у C-20 агликона 1. УФ-спектроскопией показано, что GC образует с β-циклодекстрином клатрат состава 1:1.

УФ-спектроскопия. Для доказательства, что синтезированное новое химическое соединение - “симваглизин” (СВГ), является молекулярным комплексом GA с симвастатином (СВ) в соотношении 1:4 был использован **UV-VIS-спектрофотометрический анализ.** UV-VIS-спектрофотометрический анализ смеси СВ и GA показал, что с увеличением концентрации GA в результате образования комплекса меняется форма спектра, максимум становится ниже и смещается в область коротких длин волн. При малых концентрациях GA (до 0,2 мМ) изменений в спектре поглощения СВ не наблюдалось, в то время как при дальнейшем росте концентрации ГК происходило существенное изменение вида спектра [5]. Из полученных данных авторы полагают, что в диапазоне от 0,2 до 0,8 мМ GA образует циклические ассоциаты, состоящие из 2-4 молекул GA. Дальнейший сдвиг полос поглощения комплекса в сторону коротких волн при больших концентрациях GA указывает на то, что с ростом концентрации GA около 0,8 мМ и выше происходит укрупнение комплекса и изменение его стехиометрии.

При анализе УФ-спектров растворов, содержащих глицирам (1) и β-циклодекстрин (2), максимум поглощения (1) (258 нм) не изменялся при увеличении концентрации (2). Однако растворы 1 с добавкой 2 имеют меньшую оптическую плотность, т.е. наблюдается гипсо-

хромный эффект, указывающий на межмолекулярные взаимодействия [6].

В работе [7] исследовано комплексообразование глицирама (GC) с аминокислотами L-аргинином (Arg) и глицином (Gly). Методом изомольярных серий показано, что глицирам образует комплексы состава 1:1 указанными аминокислотами.

Получен новый молекулярный комплекс состава 1:1, включающий GC и L-триптофан (Trp) [8]. Методом УФ-спектрофотометрии исследовано взаимодействие GC с Trp в водных растворах при pH 7,2. Комплекс имеет константу устойчивости $K_{GC-Trp} = (4,8 \pm 0,2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. GC формирует комплекс с Trp при участии ионных и гидрофобных взаимодействий, что было установлено методом ИК-спектроскопии.

Молекулярные комплексы кристафона (Кри) с глицирамом (NH₄-Гли) изучены УФ-спектроскопией [9]. УФ-спектры растворов Кри и NH₄-Гли в водно-спиртовых растворах в присутствии NH₄OH имеют четко выраженные полосы поглощения карбонильных групп с максимумами $\lambda_1 = 286 \text{ нм}$, $\lambda_2 = 253 \text{ нм}$, соответственно. В УФ-спектре реакционной смеси Кри и NH₄-Гли состава 1:1, а также выделенного из нее твердого продукта, основная полоса карбонильной группы NH₄-Гли (253) практически исчезает, остается только суммарная полоса в области 284 нм. При избытке NH₄-Гли в реакционной смеси состава Кри : NH₄-Гли, а также твердого продукта, выделенного из нее, вид УФ-спектра изменяется: основная полоса имеет $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ нм}$, а полоса с $\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ нм}$ практически отсутствует. Таким образом, при взаимодействии NH₄-Гли с Кри в присутствии NH₄OH в водно-спиртовой среде могут быть получены молярные комплексы различного состава.

ЯМР-спектроскопия. По изменению времени спин-спиновой релаксации T₂ протонов GA было продемонстрировано образование мицелл GA при ее концентрации выше 0,8 мМ [10]. Мицеллообразование исследовалось также в работе японских авторов, посвященной водорастворимым производным глицирризина, в частности, сульфатам натрия [11].

В ранее упомянутой работе [5] говорится о том, что вопросы о структуре комплексов GA и о том, какие именно функциональные группы GA участвуют в комплексообразовании, на сегодняшний день остаются дискуссионными. В случае комплексов СВ с GA в настоящей работе исследовались изменения в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР). В

спектре ПМР GA при добавлении в раствор СВ наблюдался сдвиг линии протона при двойной связи, расположенного в центральной части молекулы вблизи карбонильной группы, что указывает на участие тритерпенового остатка в образовании комплекса с СВ. Кроме того, изменения в положении линий ПМР, наблюдающиеся для протонов нафталинового кольца СВ, позволяют предположить включение в комплекс именно этого фрагмента. К сожалению, перекрывание линий карбоксильных групп, также как и метильных протонов в спектре ПМР GA не дают возможности судить об остальных вероятных кандидатах на участие в процессах ассоциации молекул GA и образовании комплекса этого ассоциата с СВ. Таким образом, приходится констатировать, что метод ЯМР, часто применяемый для анализа комплексов с циклодекстринами, используемых в фармакологии, оказался недостаточно информативным для установления строения комплексов GA. Кроме упомянутого выше перекрывания линий, это связано с низкой растворимостью GA в водных растворах. Авторы полагают, что различие в чувствительности спектров ПМР к комплексообразованию циклодекстринов и GA может быть обусловлено и открыто-цепным строением молекулы GA. Изменения в химических сдвигах внутренних протонов циклодекстринов объясняются вытеснением молекул воды из внутренней полости при комплексообразовании, чего может не происходить в случае комплексов GA.

Исследована возможность ассоциации аторвастатина (АТС) с глицирризиновой кислотой методом ЯМР релаксации [12]. Данный метод основан на высокой чувствительности времени спин-решеточной релаксации T₁ и спин-спиновой T₂ релаксации к межмолекулярному взаимодействию и к диффузионной подвижности молекул. Образование ассоциатов (комплексов включения, мицелл и т.д.) приводит к существенному сокращению времен релаксации протонов из-за изменения времен вращательной корреляции молекул τ_c в ассоциате. В свою очередь, τ_c , в соответствии с известным соотношением Стокса-Эйнштейна-Дебая: $\tau_c = 4\pi a^3 \eta / 3kT$, зависит от радиуса молекулы (a) и вязкости среды (η). Включение молекулы в состав ассоциата (комплекс, мицелла) может приводить к изменению обоих параметров. Особенно перспективным применение метода ЯМР-релаксации считается в случае, когда, как в исследуемой системе, различие химических сдвигов ассоциированной и свободной молекулы минимально.

Метод масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением использован для изучения процессов формирования автоассоциатов глицирризиновой кислоты (GA). Данные масс-спектрометрии доказывают наличие димеров и тримеров GA для образцов 0,2%-ного раствора моноаммониевой соли глицирризиновой кислоты при pH 5,5 и 2. Полученные данные согласуются с квантово-химическими расчетами самоассоциатов глицирризиновой кислоты [13].

Впервые использован **метод масс-спектрометрии** с ионизацией электроспреем для исследования молекулярного комплексообразования стрептоцида (сульфаниламида) [14] и ацетилсалициловой кислоты (аспирин) с α -хедерином и хедерасопонином С. Установлено, что α -хедерин образует со стрептоцидом комплекс состава 1:1. Комплексы хедерасопонина С и стрептоцида с молярным соотношением 1:1, 2:1 и 2:2 оказались более устойчивыми. Сделан вывод о влиянии строения гликозидов и стрептоцида на процесс комплексообразования. Гликозиды образуют с ацетилсалициловой кислотой молекулярные комплексы состава 1:1. Комплекс ацетилсалициловой кислоты с α -хедерином более устойчив.

Рентгенофазовый анализ был применен для изучения комплексообразования нифедипина с глицирризиновой кислотой при механохимической обработке [15]. В исследованной системе нифедипин:GA (1:4) при механической активации по данным рентгенофазового анализа в продукте исчезают следы кристаллической фазы нифедипина, порошок продукта механохимической обработки состоял из стекловидных частиц размером 20-50 нм. Это, по мнению авторов, свидетельствует об образовании гомогенной твердой фазы механохимического воздействия, т.е. происходит молекулярное диспергирование нифедипина в избыток твердой фазы ГК. Образуется комплекс ГК и НФ типа "host-guest", в котором связывание компонентов осуществляется как путем кислотно-основного взаимодействия карбоксильной цепи с NH-группой нифедипина, так и за счет водородных связей между гидроксилами углеводной цепи с нитро- и карбометокси группами нифедипина.

В работе [16] получена впервые структурная характеристика глицирризиновой кислоты (GA). L-образная молекула GA образует в кристалле характерную картину чередования гидрофильной и гидрофобной областей, которые являются результатом кристаллической упаковки из водородно-связанных агрегатов GA. Эти ансамбли могут рассматриваться как бислои, состоящий из гидрофильной части, образующей двухмерную платформу из сахарных и

агликонных фрагментов, выступающие с его поверхности с обеих сторон. Группы тритерпеноидов не расположены плотно на этой поверхности, оставляя достаточно места для взаимопроникновения соседних бислоев. Успешно был синтезирован единственный препарат GC и слабо растворимой в воде р-аминобензойной кислотой (РАВА). Кристаллическая структура этого комплекса показывает, что молекула РАВА заменяет некоторые молекулы растворителя, расположенные в гидрофобной области пересекающихся каналов. Эта структура может служить иллюстрацией механизма комплексообразования GA с соединениями, плохо растворимыми в воде.

Обращенно-фазовый ВЭЖХ. Примеры применения данного метода непосредственно для комплексов GA и фармаконов нам не известны. Мы приводим пример изучения комплексообразования Р-циклодекстрина с 5-кофеоилхиновой кислотой и ее изомерами методом обращенно-фазового ВЭЖХ, позволяющего определять суммарную константу комплексообразования. Интересно, что хлорогеновая кислота образует два типа комплексов при постоянном соотношении «гость-хозяин» 1:1. В одном из них полость Р-циклодекстрина занята ароматическим кольцом от кофейной кислоты, а во - втором - циклогексановым фрагментом хинной кислоты, что подтверждается анализом двумерных ¹H-ЯМР спектров [17].

Метод гель-проникающей хроматографии был использован [18] для исследования структуры водных растворов GA, в том числе в присутствии малорастворимых лекарственных веществ. Данный метод позволяет определить наличие и размеры самоассоциатов/мицелл и оценить диапазон концентрации их существования. Авторами сделан вывод о том, что в водных растворах в диапазоне концентраций 0,0001- 0,5 мас. % GA практически полностью самоассоциирована в мицеллы, причем наиболее стабильны мицеллы с ММ – 66 кДа, состоящие приблизительно из 80 молекул GA. Изучен также комплекс GA и арабиногалактана с бутатионом, азалептином, сибазоном, ибупрофеном. Площади пиков гель-хроматограмм водных растворов этих комплексов линейно пропорциональны концентрациям анализируемых растворов. Расчет площадей пиков относительно известных количеств стандартов-декстранов показывает, что в них сосредоточена практически вся масса образцов GA - фармаконов. Таким образом, в водных растворах композиций GA - фармаконов растворенные вещества самоассоциированы в мицеллы, стабильные в широком диапазоне концентрации, как и в растворах исходной GA. По-видимому,

повышение водорастворимости малорастворимых фармаконов происходит за счет их включения в мицеллы/самоассоциаты GA. В молекуле GA присутствуют гидрофильный (два глюкуронидных остатка) и гидрофобный (тритерпеновый) фрагменты. Скорее всего, в мицелле молекулы GA ориентированы гидрофобными фрагментами внутрь, а гидрофильными частями – во внешнюю поверхность самоассоциата. При этом молекулы фармакона могут находиться как во внутренней гидрофобной части мицеллы, так и комплексоваться с внешними гидрофильными фрагментами. В целом, ММ мицелл композиций GA с фармаконами во всем диапазоне исследованных концентраций превышают ММ в водных растворах GA на 5-7%. Полученные данные обосновывают предположение о возможности включения молекул фармаконов в мицеллы. Также возможно замещение части молекул GA при общем увеличении размеров мицелл. По мере увеличения концентрации растворов отличия в размерах также возрастает. Уменьшение различий в ММ при разбавлении может быть связано с тем, что в процессе гель-фильтрационного хроматографирования разбавленных растворов возможен «выход» молекул фармакона из мицеллы GA.

Таким образом, из изложенного материала можно видеть, что установление строения супрамолекулярных комплексов GA с различными фармаконами является сложным вопросом, и что образование и структура супрамолекулярного комплекса зависит от условий его получения. Высказывалось мнение, что в водных растворах GA при малых концентрациях за счет межмолекулярных водородных связей может образовываться **циклические димеры**, обладающие гидрофобной полостью. С другой стороны, молекула GA с ее открытой алифатической структурой обладает **мицеллообразующей способностью** в воде и водно-спиртовых растворах и поэтому плохо растворимые лекарства могут быть заключены в мицеллы. Получен третий вариант «слоистой» структуры GA в качестве молекулы «хозяина», когда условия для кристаллизации GA, GA и фармакона создавались путем добавления органических кислот в водно-метанольный раствор GA. Ясно одно, что при исследовании структуры супрамолекулярного комплекса необходимо учитывать условия, в которых они получены, и установление строения конкретного комплекса необходимо проводить с привлечением достаточного числа физических методов исследования.

Литература

1. Толстикова Т. Г., Толстиков А. Г., Толстиков Г. А. На пути к низкодозным лекарствам. // Вестник РАН. 2008. Т.77. №10.- С. 867-874.
2. Komievskaia, V.S., Kruppa, A.L., Leshina, T.V. J.Indusion Phenom. Macrocyclic Chem. 2008, 60, 123.
3. Кондратенко Р.М., Балтина Л.А., Мустафина С.Р., Исмагилов А.Ф., Зарудий Ф.С., Давыдова В.А., Базекин Г.В., Сулейманова Г.Ф., Толстиков Г.А. Комплексные соединения глицирризиновой кислоты с противомикробными препаратами. // Химико-фармацевтический журнал. Том. 37. № 9. 2003. -С.32-35.
4. Яковишин Л.А. Молекулярный комплекс моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с бВавилин В.А., Салахутдинов Н.Ф., Рагино Ю.И., Поляков Н.Е., Тарабан М.Б., Лешина Т.В., Стахнева Е.М., Ляхович В.В., Никитин Ю.П., Толстиков Г.А. Гипохолестеринемические свойства комплексного соединения симвастина с глицирризиновой кислотой (симваглизина) в экспериментальных моделях. // Биомедицинская химия, 2008. Том 54. Вып. 3. - С. 301-313.
5. Яковишин Л.Я. Молекулярный комплекс моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с β-циклодекстрином. // Журнал органічної та фармацевтичної хімії.– 2012. – Т. 10, вип. 4(40).
6. Яковишин Л.А., Гришкoveц В.И., Корж Е.Н. / Супрамолекулярные комплексы моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) L-аргинином и глицином. // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». Том 27 (66). 2014. № 4.- С. 131-137.
7. Яковишин Л.А., Гришкoveц В.И. Супрамолекулярный комплекс моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с триптофаном. // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. Том 3 (69). 2017. № 4. -С. 275–282.
8. Яковишин Л.А., Гришкoveц В.И. Супрамолекулярный комплекс моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с триптофаном. // Ученые записки

- Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. Том 3 (69). 2017. № 4. -С. 275–282.
9. Рыжова Е.С. Солевые и молекулярные комплексы кристафона с кислотами. Получение и свойства. Автореф.канд.фарм.н. Казань, 2012.
 10. Гусаков В.Н., Майстренко В.Н., Сафиуллин П.П. (2001) Журн. общ. химии, **71**, 1382-1386.
 11. Saito S., Furumoto T., Ochiai M., Hosono A., Hoshino H., Haraguchi U., Ikeda R., Shimada N. (1996) Eur. J. Med. Chem., **31**, 365-369.
 12. Шлотгауэр А.А. Исследование взаимодействия аторвастатина с тритерпеновым гликозидом глицирризиновой кислотой методом ЯМР релаксации в растворах. // Фундаментальные исследования. Химические науки. № 10, 2013.- С.553-556.
 13. Борисенко С.Н., Лекарь А.В., Милов А.А., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И. / Масс-спектрометрия и квантово-химическое исследование процессов самоассоциации молекул глицирризиновой кислоты. // Химия растительного сырья. 2013. № 2.- С. 85-92.
 14. Лекарь А.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Яковишин Л.А., Гришконец В.И. Масс-спектрометрическое исследование молекулярного комплексообразования растительных гликозидов со стрептоцидом (сульфаниламидом). // Химия растительного сырья. 2011. № 2. -С.103-106.
 15. Толстиков Т.Г., Хвостов М.В., Брызгалов А.О., Душкин А.В., Метелева Е.С. Улучшение фармакологических свойств нифедипина путем механохимического комплексования с глицирризиновой кислотой. Биомедицинская химия, 2010. Т.56. вып.2. -С.187-194.
 16. Tykarska E., Sobiak S., and Gdaniec M. Supramolecular Organization of Neutral and Ionic Forms of Pharmaceutically Relevant Glycyrrhizic Acid-Amphiphile Self-Assembly and Inclusion of Small Drug Molecules. // Cryst. Growth. Des. 2012, 12, 2133–2137.
 17. Анисимович И.П., Дейнека В.И, Дейнека Л.А. Исследование супрамолекулярных комплексов хлорогеновых кислот с Р-циклодекстрином. // Научные ведомости. Серий «Естественные науки. 2011. № 9 (104). Вып. 15/2226. -С. 227-233.
 18. Душкин А.В., Метелева Е.С., Толстиков Т.Г., Хвостов М.В., Долгих М.П., Толстиков Г.А. // Комплексование фармаконов с глицирризиновой кислотой – путь создания препаратов повышенной эффективности. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010.- С.517-525.

УДК. 547.917.45

Турдумамбетов Кенешбек, д.х.н., профессор
Эрназарова Эльнура Эсенбековна, м.н.с.,
Джорупбекова Джанымбубу, к.х.н., в.н.с.,
Гончарова Раиса Андреевна, н.с.

ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ ОТХОДОВ РАСТЕНИЙ ARCTIUM

Аннотация. Разработан способ получения пектиновых веществ из отходов сырья и изучены их физико-химические свойства.

Ключевые слова: глюкофруктан, фруктозан, Leiospermum, галактуроновая кислота, глюкоза, галактоза, рамноза, ксилоза.

УЙГАК ӨСҮМДҮГҮНҮН КАЛДЫГЫНАН АЛЫНГАН ПЕКТИН ЗАТТАРЫ

Аннотация. Уйгак өсүмдүгүнүн калдыгынан алынган пектин заттарынын физика-химиялык касиеттери изилденген.

Негизги сөздөр: глюкофруктан, фруктозан, Leiospermum, галактурондук кислота, глюкоза, галактоза, рамноза, ксилоза.

PECTIN SUBSTANCES FROM PLANT WASTE ARCTIUM LEIOSPERMUM

Abstract. A method for obtaining pectin substances from waste materials has been developed and their physicochemical properties have been studied.

Key words: glucofructan, fructozan, Leiospermum, galacturonic acid, glucose, galactose, rhamnose, xylose.

С целью безотходного использования растительного сырья, нами разработан способ получения пектиновых веществ из отходов сырья после выделения фруктозанов и глюкофруктанов. Пектиновые вещества, как известно, используются в пищевой, медицинской, фармацевтической и других отраслях народного хозяйства. Полезность пектиновых веществ отражена во многих источниках литературы [1,2]. В связи с этим нами выделены пектиновые вещества и изучены их химические свойства. Образцы растений были собраны в селе Кашка-Суу по периодам вегетации и изучали содержание пектина по фазовому развитию

растений и определяли их моносахаридный состав [3]. Результаты приведены в таблице 1.

Для определения мономерного состава, выделенный пектин подвергали кислотному гидролизу 2,5% -ной серной кислотой при 95°C в течение 36 часов. Методом бумажной хроматографии с последующим проявлением анилинфталатом и при сравнении с истинными свидетелями был обнаружен набор сахаров. Соотношение моносахаридов было определено титрометрическим методом [4]. Были определены относительные количества моносахаридов, причем в каждом случае минимальное содержание моносахаридов было принято за единицу. (табл.1)

Таблица 1. Характеристика пектиновых веществ по периодам вегетации.

| Фаза развития | Исследуемый орган | Выход ПВ, % | Моносахаридный состав, % | | | | | |
|---------------|-------------------|-------------|--------------------------|-----|------|------|-------|---------|
| | | | Glc | Gal | Arab | Rham | Xyl | Gal. Ua |
| Розетка | к | 1,3 | 1,0 | 2,8 | 1,0 | 1,9 | Следы | 4,8 |
| Бутонизация | к | 3,0 | 0,5 | 4,2 | 1,0 | 2,1 | Следы | 6,4 |
| Цветение | к | 3,5 | 1,2 | 8,4 | 1,0 | 2,2 | 1,0 | 7,8 |
| Плодоношение | к | 4,2 | 1,0 | 6,6 | 1,0 | 2,1 | 1,0 | 9,0 |

Как видно из табл.1, по мере развития растения в его корнях увеличивается содержание пектиновых веществ, достигая максимума в фазе плодоношения (8,5).

Как видно из данной таблицы, во всех периодах в образцах преобладает содержание галактуроновой кислоты, галактозы и рамнозы, что свидетельствует о том, что выделенное вещество является пектином.

Для выделения углеводов использовали корни, собранные в фазе плодоношения. Остаток сырья после выделения фруктозанов и глюкофруктанов, использовали для получения пектиновых веществ.

Шрот экстрагировали смесью 0,5% раствора щавелевой кислоты и 0,5% раствора щавелевокислого аммония при 70°C [3]. Полученный экстракт сгущали путем упаривания на ротаторном испарителе под вакуумом при 40-45°C. Остаток экстракта осаждали путем добавления равного по объему количества изо-пропилового спирта. Выпавший осадок отделяли фильтрованием под вакуумом, очищали многократным промыванием изо-пропилового спирта. Получали порошок темно-серого цвета ПВ-1. Пектиновые вещества -1 очищали путем растворения в воде с последующим пересаж-

дением из полученного раствора изо-пропиловым спиртом в соотношении 1:1.

Водно-спиртовые растворы, объединённые после отделения осадка концентрировали под вакуумом до половины объёма. К остатку добавляли двухкратный объем [1:2] изо-пропилового спирта и выдерживали в течение 20 часов для осаждения пектиновых веществ. Выпавший осадок отделяли путём фильтрации и остаток промывали трехкратным объемом изо-пропилового спирта. Полученный пектин имеет слегка желтоватый цвет.

В ИК-спектре имеются полосы поглощения в области 3460 см⁻¹ - характерные для валентных колебаний ОН-групп, полосы при 2915 см⁻¹ отвечают валентным асимметричным колебаниям ОН-групп, при 1730 см⁻¹ - валентным колебаниям сложноэфирной карбонильной СООСН- группы, при 1320 см⁻¹ - деформационным колебаниям гидроксильных групп, в области 1130-1015 см⁻¹ - валентным колебаниям -С-О и -С-О-С- пиранозных и [4] фуранозных колец, а при 945 см⁻¹ и 825 см⁻¹ присущи для пектиновых веществ (Рис.1). Полосы поглощения в области 1130 и 1070 см⁻¹ подтверждают наличие пиранозной формы галактуроновой кислоты.

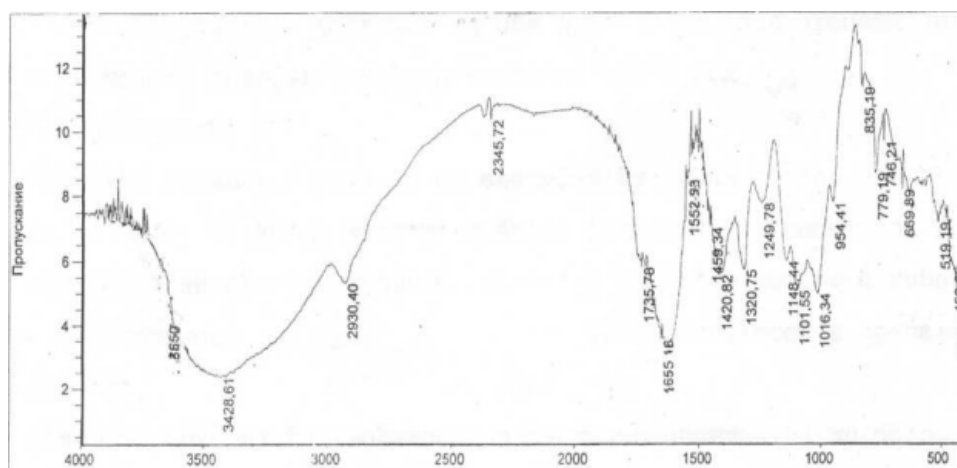


Рис. 1. ИК-спектры ПВ из растений *Arctium Leiospermum*, снятые на приборе UR-20 с KBr.

Анализ ПВ из растений *Arctium Leiospermum* показал, что угол удельного оптического вращения, измеренного на сахариметре СУ-3 с длиной трубки 10 см, равен $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = 180^{\circ} - 181^{\circ}$, а молекулярная масса соответствует числам 9000-16000.

Положительное удельное вращение галактурановой кислоты $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +181^{\circ}$ (С.0,3; 0,1 н NaOH) свидетельствует об α - конфигурации гликозидной связи между остатками галактурановой кислоты.

Таблица 2. Характеристика отдельных фракций ПВ

| Фракции | Выход, % | $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ С.1,0 | ММ | Моносахаридный состав сахаров | | | | | |
|---------|-------------|-------------------------------------|-------|-------------------------------|-----|-----|-----|------|---------|
| | | | | Glc | Gal | Ara | Xyl | Rham | Gal. Ua |
| Ф-1 | 29,6 | 178,5 | 19000 | 1,0 | 2,3 | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 7,2 |
| Ф-2 | 61,0 | 180,0 | 8900 | 1,0 | 2,8 | 1,1 | 1,0 | 1,2 | 6,4 |

Фракции Ф-1 и Ф-2 были гидролизованы 2н. раствором H_2SO_4 в течение 48 ч. После нейтрализации и фильтрации мономерный состав был определен с помощью бумажной хроматографии в системе н. бутанол-пиридин-вода (6:4:3), использованием бумаги FN-9, время выдержки 24 ч. В результате в их составе были обнаружены глюкоза, галактоза, рамноза, арабиноза, ксилоза и преимущественное количество галактурановой кислоты, представляющих собой набор сахаров. Для выяснения типа связи нами было проведено периодатное окисление фракции Ф-1 в течение 19 суток. Расход периодата натрия составил 0,8 моль и после чего уже не менялся.

Реакционная смесь была восстановлена боргидридом натрия, затем подвергнута гидролизу 2н. раствором H_2SO_4 в течение 7 ч при 100°C . После нейтрализации карбонатом кальция с помощью БХ были обнаружены галактоза, арабиноза, рамноза, галактурановая кислота, а также эритрит ($R_f = 0,81$) и следы глицерина ($R_f = 1,15$). Сравнительно неболь-

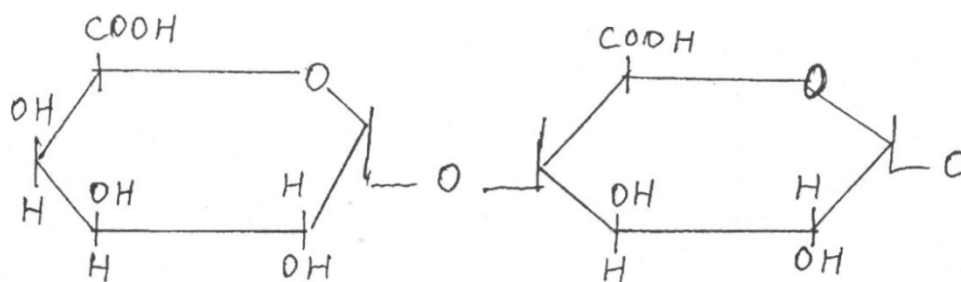
Для получения однородных фракций ПВ нами было проведено фракционирование с применением в качестве растворителя спирта (табл. 2.). В результате было получено три фракции (Ф) с выходом Ф-1=29,6%, Ф-2=61,0% и Ф-3=8,2%. По данным гель хроматографии [5] молекулярная масса фракции Ф-1 и Ф-2 были однородными и составляют основную часть ПВ. В дальнейшем нами было проведено изучение этих 2-х фракций.

шой расход периодата натрия и присутствие неокисленных сахаров (моносахаридов) свидетельствует о разветвленной структуре ПВ. Образование эритрита обусловлено преобразованием в основной цепи D-галактопираноз, которые соединены между собой β -1 \rightarrow 4 связями. Образование глицерина происходило за счет слабых концевых остатков D-глюкозы.

Таким образом, установлено, что мономерный состав ПВ, выделенных из растений *A. Leiospermum*, состоит из набора сахаров. Сахара отличаются между собой по количественному соотношению компонентов с преобладанием галактурановой кислоты.

Данные ИК-спектроскопии, оптического угла удельного вращения и периодатного окисления свидетельствуют о наличии β -1 \rightarrow 4 галактопиранозных связей.

Таким образом, пектиновые вещества состоят из остатков D- галактурановой кислоты, соединенных в цепи полигалактурановых кислот.



Литература

1. Fallesen G.E. Photographic emulsion U.S. 2. 343. 650. March 7.1944 г.
2. Ашубаева З.Ж., Молдошев и др. Применение пектинов в медицине. Фрунзе 1989. - С 1-64.
3. Афанасьева Е.М. Полисахариды некоторых видов Egeria. Растительные ресурсы .1972. №8, вып.2, - С 192-199.
4. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск. Наука и техника.1972.- С.456.
5. Детерман Г. Гель -хроматография. – М: Мир.1970. - С.250.

УДК. 547.917.45

Турдумамбетов Кенешбек, д.х.н., профессор
Эрназарова Эльнура Эсенбековна, м.н.с.,
Джорупбекова Джанымбубу, к.х.н., в.н.с.,
Гончарова Раиса Андреевна, н.с.

ФРУКТОЗАНЫ ИЗ КОРНЕЙ *A. LEIOSPERMUM*

Аннотация. В настоящей работе изучаются фруктозансодержащие растения и дана химическая характеристика фруктозанов.

Ключевые слова: полисахарид, фруктозаны, алкалоид, хроматография.

A. LEIOSPERMUM ТАМЫРЫНДАГЫ ФРУКТОЗАНДАР

Аннотация. Макалада фруктозандуу өсүмдүктөр изилденип жана аларга химиялык мүнөздөмө берилет.

Негизги сөздөр: полисахарид, фруктозандар, алкалоид, хроматография.

FRUCTOZANS FROM THE ROOTS OF *A. LEIOSPERMUM*

Abstract. In the present article, fructosan-containing plants are studied and the chemical characterization of fructosans is given.

Key words: polysaccharide, fructosans, alkaloid, chromatography.

Растения семейства Сложноцветных занимают высокое положение на эволюционной лестнице растительного мира. Они способны синтезировать большое количество разнообразных биологически активных, необычных, новых соединений, принадлежащих к самым разным классам органических веществ, выдвигая ряд интересных проблем и решений, внося существенный вклад в теорию органической химии. В практическом плане они представляют собой возобновляемый источник сырья для различных отраслей промышленности республики.

Углеводы находят широкое применение как физиологически активные вещества при ряде тяжелых заболеваний [1], обладают способностью лучше усваивать организмом другие лекарственные препараты, а также поднимают общий иммунитет и улучшают сопротивляемость организма [2].

В настоящее время углеводам уделяется все большее внимание, а D-фруктоза, которую вследствие её левого вращения долгое время называли Левулезой или фруктовым сахаром; представляет значительный научный и практический интерес.

Фруктоза, как составляющая часть фруктозанов находит широкое применение в медицине. Она способствует увеличению эффективности действия антибиотиков и противотуберкулезных средств, используется при гепатитах, дистрофии, при травматическом шоке, для поддержания тонуса организма в послеоперационный период.

Растения рода Девясил известны как источник глюкофруктана и D-фруктозы [1]. В связи с занесением некоторых видов этих растений в Красную Книгу Республики, нами предложен один из видов растений рода *Arctium* в качестве заменителя Девясила [3-4].

Продолжая исследования, начатые ранее [3-4], мы исследуем корни растений рода *Arctium Leiospermum*, произрастающих на территории Республики.

Для выяснения содержания и состава углеводов в корнях растений, *Arctium Leiospermum*, собранных в одном и том же месте произрастания, проводили экстракции с помощью органических растворителей. Отбор проб проводили от начала вегетации растения до его плодоношения.

Воздушно-сухое, измельченное сырье (корни) обрабатывали хлороформом для удаления алкалоидов, красящих и других веществ

Затем остаток сырья (шрот) экстрагировали этиловым спиртом дважды при соотношении 1:8. Спиртовые экстракты сгущали под вакуумом до 1:3.

Состав спиртового экстракта был идентифицирован с помощью бумажной хроматографии на бумаге FN-7 в системе с использованием проявителя анилин-фталата.

После хроматографирования была получена цепочка пятен, которые были сравнены с истинными свидетелями.

Ими оказались глюкоза, фруктоза и олигосахариды.

Изучение спирторастворимых сахаров проводилось в сгущенном спиртовом экстракте. Спиртовые экстракты сначала осветляли активированным углем, затем сгущали до густого сиропа, после чего экстракт гидролизировали 0,5% раствором соляной кислоты при $t=80^{\circ}\text{--}90^{\circ}\text{C}$ в течение 45 минут. После охлаждения раствора его нейтрализовали карбонатом кальция до $\text{pH}=6,5$.

Гидролизат анализировали бумажной хроматографией в системе н-бутанол:пиридин:вода (6:4:3).

С помощью БХ на бумаге Filtrak FN-7 в результате обнаружили серию D - фруктофуранозидов, с R_f равных 1,0; 0,81; 0,73; 0,65; 0,53; 0,49; 0,32; 0,29; 0,23; 0,19; 0,14; 0,7, образующих гомологический ряд из двенадцати пятен.

При сопоставлении с истинными свидетелями они оказались фруктозой, глюкозой, ди-, три-, тетрасахаридами и неизвестными нам цепочками сахаров.

Ряд начинается фруктозы, R_f который принят за единицу, далее следуют глюкоза, дисахарид, трисахарид, тетрасахарид и сахара, которые не были определены из-за малого их количества. Индивидуальные олигосахариды были выделены по методу [5] на колонке (57x2,5см) с сефадексом, а G-25 из суммы олигосахаридов -- ди- три- тетрасахариды. В разделенных фракциях была определена их молекулярная масса с помощью гель-хроматографии на колонке фенол-серным [6-7] методом (табл.1). Установлено, что первым и вторым гомологами являются фруктоза и глюкоза, а третий олигосахарид был выделен препаративным методом на колонке с сефадексом G-25.

Таблица 1. Характеристика олигосахаридов

| Фруктозаны | ММ | $[\alpha]_{20}^{22\text{D}}$ Град. С1, H ₂ O | R_f | Содержание фруктозы, % | Соотн. глюкозы и фруктозы | Вид сахара |
|------------|-----|---|-------|---------------------------|---------------------------------|------------|
| ОС-1 | 359 | +70 | 1,00 | 53,6 | 1:1 | Сахароза |
| ОС-2 | 504 | +25,6 | 0,76 | 66,8 | 1:2 | Кестоза |
| ОС-3 | 668 | +14,6 | 0,68 | 75,7 | 1:3 | Нистоза |

При полном кислотном гидролизе дисахаридов при помощи БХ были обнаружены фруктоза и глюкоза, другие сахара отсутствовали. Следовательно, третий сахар (дисахарид) является сахарозой $[\alpha]_{\text{D}}^{22}=66,5^{\circ}$.

Трисахарид, выделенный на колонке, подвергали гидролизу, затем методом БХ обнаружили фруктозу и глюкозу, количественное содержание их по Кольтгофу составляет 67% и 33%, т.е. соотношение фруктозы и глюкозы равно 2:1, а также были определены угол удельного вращения и определены типы сахаров по методу Хакомори [8].

После формолиза и кислотного гидролиза перметилатов с помощью ТСХ были об-

наружены следующие перметилаты сахаров: 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкоза, 1,3,4,6-тетра-О-метил-D-фруктоза и 3,4,6-три-О-метил-D-фруктоза, имеющие характерные связи типа инулина $\beta\text{-(2}\rightarrow\text{1)}$.

По значению угла удельного вращения $[\alpha]_{\text{D}}^{21}=27$ (с.1,0, H₂O), молекулярной массе, количественному содержанию фруктозы и глюкозы и анализу продуктов метилирования трисахарид является 1^f - кестозой –О-β-D-фруктофуранозил-(2→1)-О-α-D-глюкопиранозидом.

Таким образом, из корней *A Leiospermum* в спиртовом экстракте впервые была выделена -кестоза.

Тетрасахарид при полном кислотном гидролизе расщепляется на фруктозу, глюкозу и галактозу. Это расщепление было проанализировано с помощью БХ в сравнении с истинными свидетелями. Нами была определена его температура плавления (100°C) и угол удельного вращения $[\alpha]_D^{21}=138^\circ$ (литературные данные для гидрата стахиозы –Тпл.100°C $[\alpha]_D^{20}=139, 2^\circ$) [8].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в состав спирторастворимой части, выделенной из растений *A. Leiospermum*, входят фруктоза и глюкоза, а также фрукто-олигосахариды-сахароза, кесто-за, нистоза и следовые количества веществ, идентифицировать которые не удалось.

Литература

1. Плеханова Н.В, Луговская .С.А, Девясины Киргизии их состав и лекарственные свойства. - Фрунзе: Илим.1981.
2. Плеханова Н.В,Турдумамбетов К. Лечебный сахар из сорных растений Киргизии. Фрунзе 1985.
3. Турдумамбетов К, Джорупбекова и др. Углеводный состав растений *A.Leiospermum*. Известия НАН КР 2013, №4, - С.38-61.
4. Турдумамбетов К, Джорупбекова Дж., Гончарова Р.А. *A.Leiospermum*.(Лопух голо-семянный). Известия НАН КР 2015, №2. -С.93-96.
5. Плеханова Н.В, Турдумамбетов К. и др. Способ получения фруктозанов. А.С. - Фрунзе № 955928 бюлл.№33.07.09.1982.
6. Детерман Г. Гель-хроматография. - М: Мир.1970.
7. Dubies M.,Gilles K.A.,Homilton I., Reber P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances.// Anal/Chem/-1956.V. 28. №3,- P. 350-356.
8. Толленс, К.Эльснер. Краткий справочник по химии углеводов. Л.М. Гонти. 1938, - С.685.

УДК 547.992:547.37

Бабеков Анарбай Ураимович,

к.х.н., доцент,

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович,

д.х.н., профессор, академик НАН КР

Ошский гуманитарно-педагогический институт**Институт химии и фитотехнологий НАН КР**

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ФЕРУЛЫ ПЕРИСТОНЕРВНОЙ

Аннотация: В статье говорится о том, что из фенольной фракции ферулы перистонервной был выделен сложный эфир фертидин и на основании химических превращений и спектральных данных были установлены его строение и стереохимия как 4 β -окси, 6 α -n-оксибензоилокси, 10 α -ангелоил-оксикарот –8(9)-ена.

Ключевые слова: силикагель, фертидин, моноангелат, паллинол, лапидин.

ПЕРИСТОНЕРВОН ФЕРУЛАСЫНЫН ТАТААЛ ЭФИРЛЕРИНИН ХИМИЯЛЫК КУРАМЫН ИЗИЛДӨӨ

Аннотация: Макалада Перистонервон Феруласынын фенолдук фракциясынан бөлүнүп алынган татаал эфирдин жана аны химиялык айлануулардын, спектралдык анализдердин жардамында фертидин заты экендиги жана анын түзүлүшү, стереохимиясы аныкталып 4 β -окси, 6 α -n-оксибензоилокси, 10 α -ангелоил-оксикарот –8(9)-ен экендиги жөнүндө маалыматтар берилген.

Негизги сөздөр: силикагель, фертидин, моноангелат, паллинол, лапидин.

INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF FERULA ESTERS.

Abstract. In this article is said that from phenolic fraction of a Ferula pinnated e ester fertid and on the basis of chemical trans gormations and spectral data its structure and stereochemistry have been established as 4 β – oxy, 6 α -n- carbohic acids (oksibenzoiloksi), 10 α - angeloil – oksikorot – 8(9).

Key words: Snaregel, fertidin, monoangelat, pallinol, lapidin.

Виды рода Ферула (Семейства Сельдерейные – Ариасеае) представляют собой многолетние травянистые растения высотой от 50 см до 2м и некоторые из них образуют обширные заросли. Большинство из них имеют мощную корневую систему.

Ферула перистонервная растет исключительно на каменисто-щебнистых осыпях и скалах почти во всех районах Кыргызстана, за исключением высокогорий. Особенно характерна для южных склонов Кыргызского и Таласского хребтов. Часто ее можно встретить в Ысык-Кульской котловине, Джумгале, на Суса-

мыре. Отдельные заросли попадают на Ферганском хребте, в Алае и Чаткале. Сплошных зарослей не образует, но отдельные экземпляры по каменисто-щебнистым осыпям встречаются часто. В толстых корнях содержится до 25% смолы. Натеки смолы можно встретить на стеблях и в соцветии.

Несмотря на большой процент смолы, использовать эту ферулу как смолоносное растение нецелесообразно, так как она играет большую роль в закреплении щебнистых осыпей.

Перспективно организовать плантации этого вида на щебнистых осыпях и уже тогда ста-

вить вопрос об использовании ее в качестве смолоносного растения [1].

Продолжая химические исследования сложных эфиров растений рода *Ferula*, мы исследовали корни ферулы перистонервной, семейства *Ariaceae* (Сельдерейные), собранные в период плодоношения Памир-Алайском хребте, село Карамык Ошской области Кыргызской Республики.

Разделением фенольной фракции суммы экстрактивных веществ ферулы перистонервной хроматографическим разделением на колонке с силикогелем КСК выделили сложный эфир состава $C_{27}H_{36}O_6$ с т. пл. 163-163⁰; сравнением физико-химических констант идентифицировали с фертидином, ранее выделенным из *Ferula tenuisecta* Korov, собранной близ п. Хайдаркан Ферганский области Республики Узбекистан.

Максимум при 260 нм ($\lg \epsilon$ 4,17) в УФ-спектре фертидина свидетельствует о наличии в его молекуле остатка *n*-оксибензойной кислоты, а батохромный сдвиг максимума ($\Delta\lambda_{max}=40$ нм) в щелочной среде указывает на присутствие фенольной гидроксильной группы.

В ИК- спектре (I) имеются интенсивные полосы поглощения двух сложноэфирных сопряженных карбонильных групп (1690, 1715 cm^{-1}), двойной связи (1650 cm^{-1}) ароматического кольца (1615, 1590, 1520 cm^{-1}) и гидроксильных групп (3250, 3450 cm^{-1}).

В спектре ПМР фертидина ($CDCl_3$) в области сильных полей проявляются сигналы двух вторичных метильных групп – дублеты при 0,8 и 0,9 м.д. (по 3H, $J=7$ Гц), ангулярной метильной группы – синглет при 1,16 м.д. (3H) и метила при двойной связи - уширенный синглет при 1,17 м.д. (3H). Кроме того в спектре отмечаются сигналы двух гемацильных протонов – секстет при 5,36 м.д. (1H, $J=11$; 6; 3 Гц.) и дублет при 4,83 м.д. (1H, $J=8$ Гц). Дублет при 5,69 м.д. (1H, $J=8$ Гц относится к олефиновому протону, компоненты которого уширены вследствие аллильного взаимодействия с винциальной метильной группой.

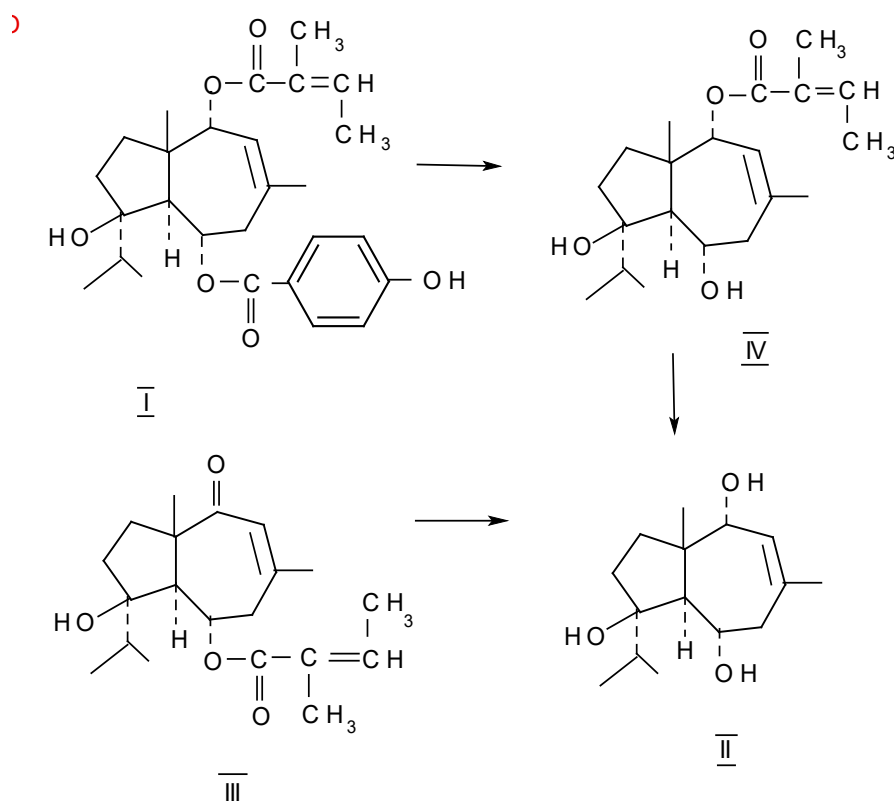
Двухпротонные дублеты при 6,78 и 7,81 м. д. (по 2H, $J= 9,5$ Гц) обусловлены протонами остатки *n* – оксибензойной кислоты, а мультиплет с центром при 6,01 м.д. и группа сигналов в области 1,8- 1,95 м.д., характерны для протонов остатка ангеликовой кислоты.

Сравнение приведенных выше данных с литературными сведениями об известных сложных эфирах, выделенных из растений рода *Ferula* [2-4], дает основание предположить, что фертидин является сложным эфиром каротанового сесквитерпенового спирта с ангеликовой и *n*- оксибензойной кислотами. Действительно, при гидролизе вещества 5%- ным водным раствором едкого кали образуются две кислоты - ангеликовая и *n*-оксибензойная – сесквитерпеновый спирт состава $C_{15}H_{26}O_3$ (II) с т. пл. 180 -181⁰, $[\alpha]_D^{+42}$ (с 1,0; хлороформ). Последний по физико-химическим константам и ИК-спектру идентичен паллинолу, выделенному при щелочном гидролизе паллинина [5]. Палинол ранее также получен при восстановлении лапидина (III), боргидридом натрия с последующим гидролизом [6].

Положение остатков *n*- оксибензойной и ангеликовой кислот в фертидине определялось следующим образом: как отмечалось выше, сигналы метильных групп изопропильного радикала в спектре ПМР вещества представлены в виде дублетов при 0,8 и 0,9 м.д. ($\Delta\delta =0,1$ м.д.), что указывает на расположение остатка *n*- оксибензойной кислоты при C_6 [7]. Отсюда ангелильный остаток в фертидине находится при C_{10} .

Ступенчатым гидролизом фертидина 5%- ным раствором карбоната натрия при комнатной температуре получили ангелатпаллинола $C_{20}H_{32}O_4$ (IV), в спектре ПМР которого сигнал протона при C_6 претерпевает диамагнитный сдвиг на 1,36 м.д. по сравнению с таковым исходного соединения .

На основании выше изложенного фертидин имеет строение и относительную конфигурацию 4- β -окси, 6- α —*n*-оксибензоилокси, 10- α -ангелилоксикарот-8(9) –ена



Экспериментальная часть

Выделение фертидина. Остаток после отделения ферутина, ферутинина и теферина [2] из фенольной фракции этанольного экстракта корней ферулы перистонервной (8,2г), собранных в Джалал-Абадской области разделили на колонке с силикагелем КСК (3X70 см), элюируя вещества смесью гексан – этилацетат (4: 1), собирая фракции по 20 мл. Из фракций 19-27 выделили 0,15 г фертидина $C_{27}H_{36}O_6$ с т. пл. 163 – 164° (с разл.) (гексан-серный эфир, 1:1).

Гидролиз фертидина. а) 70 мг фертидина растворили в 20 мл 5% -ного раствора карбоната натрия и оставили при комнатной температуре на ночь. Затем реакционную смесь разбавили водой, обработали серным эфиром (50 млX3), высушили над сернокислым натрием и отогнали растворитель. Получили 0,09 г моноангелата паллинола $C_{20}H_{32}O_4$. Из кислой части гидролизата выделили п-оксibenзойную кислоту $C_7H_6O_6$ с т. пл. 210-212°.

б) Моноангелат паллинола гидролизовали с 5%-ным водно-спиртовым раствором едкого кали в течение 2 ч на водяной бане. Из продуктов гидролиза выделили паллинол $C_{15}H_{26}O_3$ с т. пл. 180-181° и ангеликовую кислоту $C_5H_8O_2$ с т. пл. 45 – 46°.

Литература

1. Головкова А.Г., Чубарова А.В. //Полезная флора Киргизии, Фрунзе, 1988. - С.85-88.
2. Саидходжаев А.И.//Химия.природ. соедин.1979. - С. 437-440.
3. Сагитдинова Г.В., Саидходжаев А.И.//Химия природ. соедин. 1977. №6. - С.790-793.
4. Головина Л.А., Саидходжаев А.И. //Химия природ. соедин.1977.№6. - С. 796-798.
5. Кушмурадов А.Ю, Саидходжаев А.И, Маликов В.М.//Химия природ. соедин. 1986. - С. 53-57.
6. Головина Л.А., Саидходжаев А.И.//Химия природ. соедин. 1981. №3. - С.318-321.
7. Саидходжаев А.И, Маликов В.М.//Химия природ. соедин. 1978. № 5. - С. 584-587.

УДК 541.67 : 543.422.27 : 547.585 9

Сартова Кулумкан Абдыкеримовна,
к.х.н., доцент,

Сарымсаков Шайдылда,
к.х.н.,

Арапчаева Гульзифа Мойдуновна, к.х.н., доцент

**Кыргызско-турецкий университет “Манас”,
Институт химии и фитотехнологий НАН КР, КГМА им. И.К.Ахунбаева**

ЭПР СПЕКТРЫ ПАРАМАГНИТНЫХ ЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ В ИДЕНТИФИКАЦИИ БЕНЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УГОЛЬНОМ ОКСИДАТЕ

Аннотация: Целью настоящего исследования являлась разработка способов идентификации и разделения бензолполикарбоновых кислот (БПК), образующихся в угольном оксидате. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из важных методов в изучении парамагнитных эфиров БПК, так как он является уникальным экспресс методом для определения количественного и качественного состава кислот, получаемых при окислении углей. Для упрощения методов выделения и идентификации БПК в угольном оксидате нами созданы модели парамагнитных эфиров БПК. В результате данной работы разработана схема разделения смеси БПК в угольном оксидате.

Ключевые слова: бензолполикарбоновые кислоты, угольный оксидат, электронный парамагнитный резонанс, парамагнитные эфиры гемимеллитовой, тримеллитовой, пренитовой, пиромеллитовой, меллофановой, бензолпентакарбонической и меллитовой кислот, стабильные свободные радикалы.

КӨМҮР ОКСИДАТЫНДАГЫ БЕНЗОЛКАРБОНКИСЛОТАЛАРЫН ИДЕНТИФИКАЦИЯЛООДО МОДЕЛЬ КАТАРЫ КОЛДОНУЛУУЧУ ПАРАМАГНИТТИК ЭФИРЛЕРДИН ЭПР СПЕКТРЛЕРИ

Аннотация: Бул илимий изилдөө иштин максаты - көмүр оксидатында пайда болгон бензолполикарбон кислоталарын (БПК) идентификациялоо жана бөлүп алуу ыкмаларын иштеп чыгуу. Электрондук парамагниттик резонанс (ЭПР) методу БПКнын парамагниттик эфирлерин изилдөөдөгү эң маанилүү методдордун бири болуп саналат, анткени көмүрдү окистендирүү жолу менен алынган кислоталардын сандык жана сапаттык курамын аныктоодогу уникалдуу, өтө ылдам ыкма болуп саналат. Биз көмүр оксидатындагы БПК идентификациялоону жана бөлүп алууну оңойлоштуруу үчүн БПКнын парамагниттик эфирлеринин ЭПР спектрлерин алдык. Ушул илимий иштин негизинде көмүр оксидатындагы БПК аралашмасын бөлүп алуунун схемасы иштелип чыкты.

Негизги сөздөр: бензолполикарбон кислоталары, көмүр оксидаты, электрондук парамагниттик резонанс, гемимеллит, тримеллит, пренит, пиромеллит, меллофан, бензолпентакарбон жана меллит кислоталарынын парамагниттик эфирлери, туруктуу эркин радикалдар.

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF PARAMAGNETIC ETHERS AS A MODEL FOR BENZENE CARBOXYLIC ACID IDENTIFICATION IN CARBON (OR COAL) OXIDATE

Abstract. The aim of this study is to design a technique of identification and separation of benzenepolycarboxylic acid (BPA), formed in carbon oxidate. EPR (Electron paramagnetic resonance) is one of the main methods in study of paramagnetic BPA ethers, since it's an unique express method for determining qualitative and quantitative composition of acid, obtained by coal oxidation. To simplify the meth-

od of BPA separation and identification in carbon oxidate, we have designed models of BPA paramagnetic ethers; also, separation scheme of BPA mixture in carbon oxidate was developed.

Key words: benzenepolycarboxylic acids, carbon oxidate, electron paramagnetic resonance, paramagnetic ethers of hemimellitic, trimellitic, prenitic, pyromellitic, mellophanic, benzenepentacarboxylic and mellitic acids, stable free radicals.

В последние годы возрос интерес к синтезу и исследованию свойств парамагнитных полиэфиров со стабильными свободными радикалами. Это связано с потенциальной возможностью их использования для стабилизации полимерных материалов и красителей, в медицине, биологии, геологии и геохимии в качестве спиновых зондов, парамагнитных индикаторов и др. [1].

Используя в качестве исходного вещества 2,2,6,6 тетраметил-4-оксил-пиперидин-1-оксил и хлорангидриды пиromеллитовой и тримезиновой кислот, первые индивидуальные имминоксильные полирадикалы были получены и исследованы Розанцевым и его сотрудниками [2,3].

Ранее в работе [4] нами были получены парамагнитные эфиры гемимеллитовой, тримеллитовой, пренитовой, меллофановой, пиromеллитовой, бензолпентакарбоновой и меллитовой кислот. Для однозначного отнесения спектров к определенным структурам изомерных ароматических кислот изучен спиновый обмен полученных на их основе парамагнитных эфиров, которые моделируют структуры соответствующих кислот. Показано, что увеличение числа неспаренных электронов в одной молекуле приводит к значительному усложнению спектров ЭПР полирадикалов. Однако, несмотря на это, общие закономерности изменения спектров остаются такими же, что в случае простейших бирадикалов [5], в которых спиновый обмен может осуществляться при попарных сближениях радикальных центров.

Целью настоящего исследования являлась разработка способов идентификации и разделения бензолполикарбоновых кислот (БПК), образующихся в угольном оксидате при окислении углей.

Известно, что в результате окисления происходит превращение органической массы угля в сложную смесь кислот, содержащую

многоосновные ароматические кислоты. Однако отсутствие методов разделения этой смеси на индивидуальные кислоты сдерживает применение углей в качестве сырья для производства БПК.

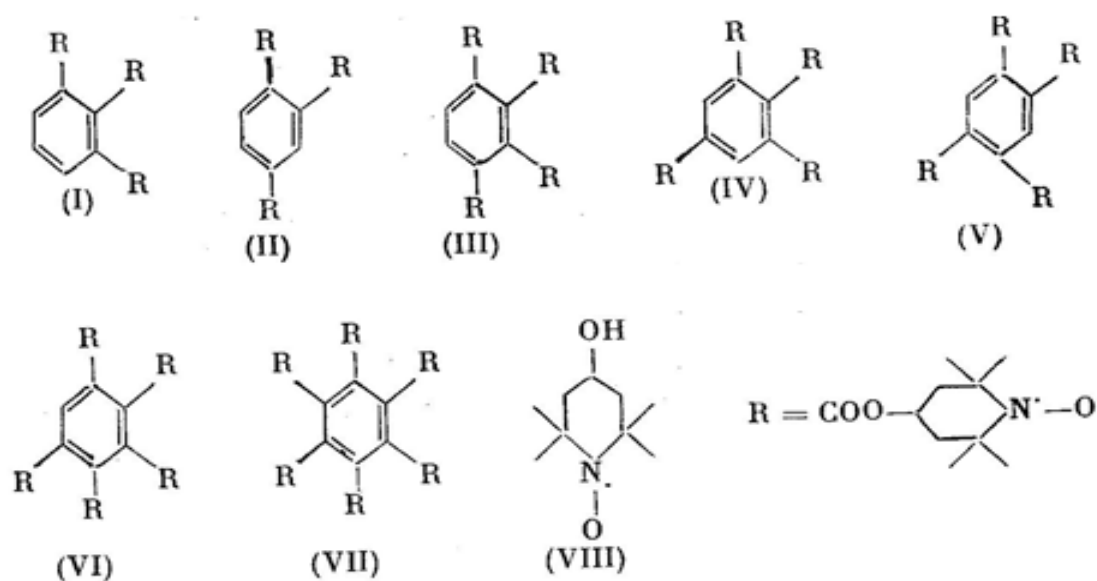
В связи с этой проблемой в течение многих лет ведутся исследования по окислению углей в лаборатории химии угля НАН Кыргызской Республики [6-9]. Результаты исследования позволили увеличить в угольном оксидате содержание наиболее ценной меллитовой кислоты до 32% и суммы оставшихся БПК до 45% путем изменения способа модификации органической массы углей и условий проведения окисления.

Разработан способ выделения суммы кислот из оксидата на сульфополистирольном катионите КУ-2 в H^+ форме, что значительно упрощает методы их выделения и исключает из процесса органические растворители [10].

После выделения из элюата меллитовой кислоты (МК), сумма поликарбоновых кислот (ПКК) разделена методом дробного осаждения в виде Ва- солей кислот в водных и водноспиртовых растворах при различных значениях pH среды [11].

С целью упрощения методов выделения и идентификации БПК в угольном оксидате нами предпринята попытка создания модели парамагнитных эфиров БПК. Для этого сумму ПКК, оставшуюся после отделения МК переводили обработкой PCl_5 в хлорангидриды кислот, на основе которых по реакции с 2,2,6,6 тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксидом используя методику [4], получали парамагнитные эфиры.

В качестве модели выбраны парамагнитные эфиры БПК – гемимеллитовой (I), тримеллитовой (II) пренитовой (III), меллофановой (IV), пиromеллитовой (V), бензолпентакарбоновой (VI), меллитовой кислот (VII) и 2,2,6,6 тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксида (VIII).



ЭПР метод является одним из важных методов в изучении парамагнитных эфиров БПК, так как он является уникальным экспресс методом для однозначного определения их геометрической изомерии. Спектры ЭПР парамагнитных эфиров БПК снимали на радиоспектрометре Varian-12 в сильно разбавленных толуольных растворах в отсутствие кислорода

в широком температурном диапазоне ($-60 - +180^\circ\text{C}$). Данные ЭПР спектров приведены на рис.1-7.

В спектре ЭПР трирадикала (II) в интервале от -40 до 80°C регистрируется альтернированный уширенный квинтиплет. При дальнейшем повышении температуры квинтиплет трансформируется в септиплет (рис.1).

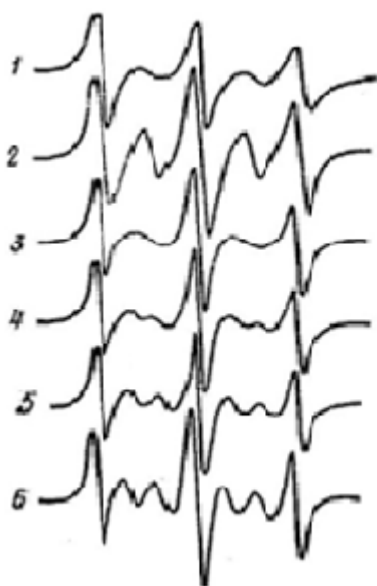


Рис.1. Спектры ЭПР трирадикала (II) при $^\circ\text{C}$: 1) -40° ; 2) 60° ; 3) 100° ; 4) 110° ; 5) 132° ; 6) 155°

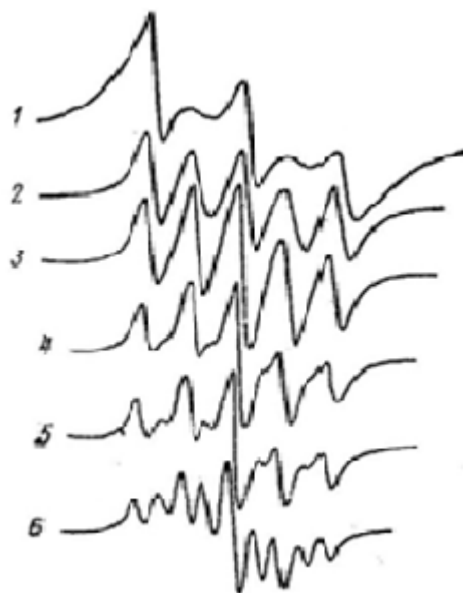


Рис.2. Спектры ЭПР тетрарадикала (III) при $^\circ\text{C}$: 1) -60° ; 2) -20° ; 3) 40° ; 4) 60° ; 5) 70° ; 6) 155°

В спектре ЭПР тетрадикала (III) альтернированно уширенный квинтиплет формируется уже при -60°C , при дальнейшем повышении температуры квинтиплет трансформируется в девятилинейчатый спектр, что указывает на эффективный обмен между всеми четырьмя РЦ (рис.2).

В случае тетрадикала (IV) (рис.3) в узком интервале температур ($-40 \div -20^{\circ}\text{C}$) наблюдается образование септиплетного спектра. При дальнейшем повышении температуры приобретает характер девятилинейчатого, свидетельствующего о взаимодействии всех четырех РЦ.

По изменениям в спектрах тетрадикала (V) (рис.4) напоминает полирадикал (III).

Сходным образом проявляется спиновый обмен в полирадикалах (I), (VI), (VII). Спектры

ЭПР трирадикала (I) (рис.5) в интервале $-60 \div 180^{\circ}\text{C}$ представляет септиплет т.е в данном случае реализуется эффективный спиновый обмен всех трех РЦ. При температуре ниже -60°C септиплет трансформируется в синглет.

Спектры ЭПР пента (VI) (рис.6) и гексарадикалов (VII) (рис.7) представляют собой широкие одиночные линии, которые при достаточно высоких температурах превращаются в мультиплеты, характерные для пяти и шести РЦ

Проблема электронных обменных взаимодействий занимает значительное место в теоретической структурной химии, так как такие взаимодействия однозначно отражают строение молекул, их физико-химические свойства и реакционную способность.

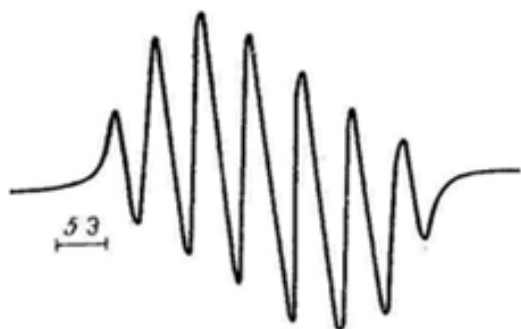


Рис.3. Спектры тетрадикала (IV) при $^{\circ}\text{C}$: 1) -60° ; 2) -20° ; 3) 20° ; 4) 40° ; 5) 60° ; 6) 150°

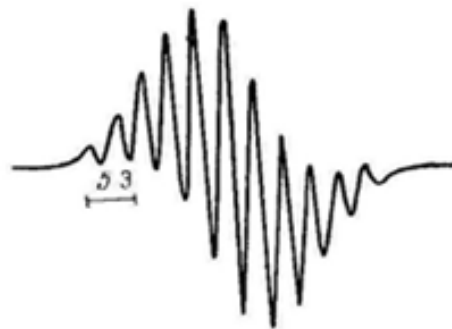


Рис.4. Спектры тетрадикала (V) при $^{\circ}\text{C}$: 1) -60° ; 2) -20° ; 3) 40° ; 4) 80° ; 5) 120° ; 6) 180°

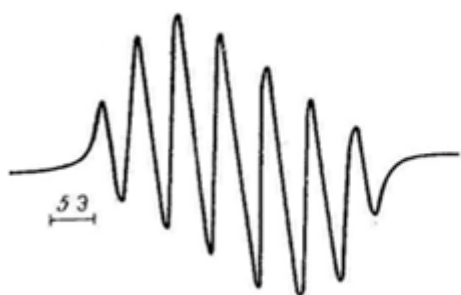


Рис. 5. Спектр ЭПР трирадикала (I);

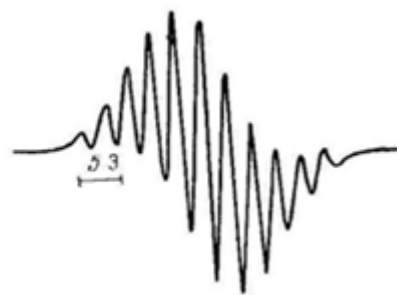


Рис.6. Спектр ЭПР пентарадикала (VI) при 155°C .

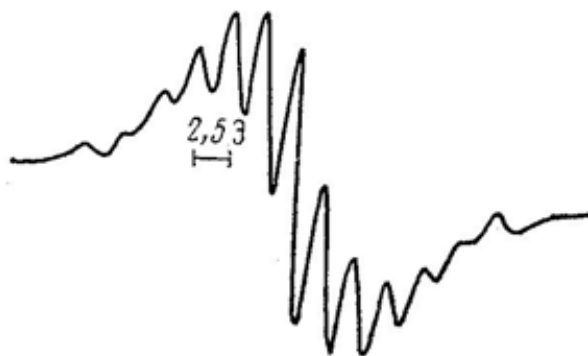


Рис.7. Спектр ЭПР гексарадикала (VII).

Таким образом, ЭПР спектры полученных парамагнитных эфиров могут служить моделями для идентификации БПК, находящихся в смеси, разделение которых приведено на схеме:

Схема разделения смеси БПК в угольном оксидате:



Заключение:

- С целью упрощения методов выделения и идентификации БПК в угольном оксидате нами созданы модели ЭПР спектров парамагнитных эфиров БПК,
- Дана характеристика ЭПР спектрам парамагнитных эфиров отдельных БПК
- Разработана схема разделения смеси БПК в угольном оксидате.
- ЭПР спектры парамагнитных эфиров БПК могут служить для определения количественного и качественного состава кислот получаемых при окислении углей.

Литература

1. Берлинер Л. Метод спиновых меток (Пер. с англ. Под ред. Розанцева Э.Г.) М.:Мир,1979,- 640с.
2. Розанцев Э.Г., Голубев В.А. Свободные тетрадикалы, //Изв.АН СССР,сер.хим,1965, № 4. - С. 716-720.
3. Нейман М.Б., Розанцев Э.Г., Голубев В.А. Первые стабильные трирадикалы, //Изв.АН СССР, сер.хими. 1965, №4.- С. 716-717.

4. Шолле В.Д., Прокофьев А.И., Сартова К.А. Спиновый обмен парамагнитных эфирах бензолкарбоновых кислот, // Изв. АН СССР, сер.хим., 1981 №4. -С. 2578-2583.
5. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы, М.:Химия 1973.-408с.
6. Сарымсаков Ш. К вопросу о составе и химических сырьевых качествах выветрившихся бурых углей некоторых месторождений Киргизии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Фрунзе. 1968.
7. Сарымсаков Ш., Фомина А.С., Попова Т.В., Алыбакова Н.К., Окисление малометаморфизованных углей Киргизии, //Труды конференции молодых ученых Киргизии, Фрунзе. 1965.
8. Сарымсаков Ш., Назарова Н.И., Фомина А.С. и др. Выделение и идентификация бензолкарбоновых кислот из продуктов окисления угля месторождения Кара-Кече, // ХТТ, 1969, №2.
9. Сарымсаков Ш., Королева Р.П., Джундубаев А.К., и др. Разделение щелочных продуктов окисления угля на катионите КУ.2, //Изв. АН Кирг. ССР, 1975, №4.
10. Сарымсаков Ш.,Королева Р.П., и др. Способ получения меллитовой кислоты. А.С. 7341189 (СССР). Б.И., 1980 №18.
11. Литвиненко Т.А. Разделение оксидатов углей на катионите с выделением меллитовой кислоты, синтез и свойства ее производных. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата хим. наук. Душанбе. 1990.

УДК: 547.874.14:637.143.2:543.544.5

Касымакунова Айдаикан Монолбаевна, к.т.н.,
Мажитова Айчурок Ташматовна, PhD

Кыргызско-Турецкий университет Манас

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛАМИНА В СУХИХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКО ЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Аннотация. Меламин является одним из химических опасных факторов, нормируемых в молоке и молочных продуктах, продуктах детского питания, продуктах для питания беременных и кормящих женщин. По требованиям технического регламента ТР ТС 021 «О безопасности пищевой продукции» не допускается содержание меламина в вышеперечисленных продуктах (допускается меньше 1,0 мг/кг в сухих продуктах). В данной работе проведено определение меламина в сухих молочных продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с колонкой C18 ACE 121-2546 (250x4,6 мм), и использованием диодно-матричного детектора при длине волны 240 нм после экстракции смесью метанол-вода 50:50. Полученные спектры образцов сухого молока сравнивали со спектром образцов, в которые добавлен меламин, а также со спектром стандартного образца меламина. В результате исследований в образцах не был обнаружен меламин. Данный метод отлично подходит для определения меламина в сухих молочных продуктах.

Ключевые слова: меламин, молочные продукты, сухое молоко, высокоэффективная жидкостная хроматография.

КУРГАК СҮТ АЗЫКТАРЫНДАГЫ МЕЛАМИНДИ ЖОГОРКУ ЭФФЕКТИВДҮҮ СУЮКТУК ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТОДУ МЕНЕН АНЫКТОО

Аннотация. Меламин – сүт жана сүт азыктарында, балдардын, кош бойлуу жана эмизген аялдардын тамак-аш азыктарында химиялык коркунучтуу факторлордун бирине кирет. ТР ТС 021/2011 «Тамак-аш коопсуздугу боюнча» техникалык регламенттин талаптары боюнча аталган продуктыларда меламин кармалбашы керек (куркак азыктарда 1,0 мг/кг уруксат берилет). Бул иште куркак сүт азыктарындагы меламинди метанол-суу аралашмасы (50:50) менен экстракциялагандан кийин C18 ACE 121-2546 (250x4,6 мм) колонкалуу жана диод-матрицалуу детектордун жардамы менен 240 нм де жогорку эффективдүү суюктук хроматография методу менен аныктоо жүргүзүлдү. Куркак сүт азыктарынан алынган үлгүлөрдүн спектрлерин меламин кошулган үлгүлөр жана таза стандарттык меламин үлгүлөрү менен салыштырылды. Изилдөөлөрдүн натыйжасында үлгүлөрдө меламин табылган жок. Бул метод куркак сүт азыктарындагы меламинди аныктоо үчүн абдан жакшы метод деген жыйынтыкка келдик.

Негизги сөздөр: меламин, сүт азыктары, куркак сүт, жогорку эффективдүү суюктук хроматография

DETERMINATION OF MELAMINE IN DRY MILK PRODUCTS BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Abstract. Melamine is one of the chemical hazards that are standardized in milk and dairy products, baby foods, and foods for pregnant and lactating women. According to the requirements of technical regulation TR TC 021 “On food safety”, the content of melamine in the above products is not allowed (less than 1.0 mg / kg in dry products is allowed). In this paper, melamine was determined in dry milk products by high-performance liquid chromatography (HPLC) with a C18 column ACE 121-2546 (250x4.6 mm) and using a diode array detector at a wavelength of 240 nm after extraction with a methanol-water mixture of 50: 50. The obtained spectra of dry milk samples were compared with the spectrum of the samples into

which melamine was added, as well as with the spectrum of a standard melamine sample. As a result of the research, melamine was not identified in samples and it was concluded that this method is excellent for the determination of melamine in dry dairy products.

Key words: melamine, milk products, milk powder, HPLC.

Болезни пищевого происхождения широко распространены во всем мире, поэтому проблема качества и безопасности продуктов питания стоит сегодня остро во всех странах. Небезопасная пища, содержащая вредные бактерии, вирусы, паразиты или химические вещества, вызывает более 200 заболеваний - от диареи до рака. По данным ВОЗ 600 миллионов человек - почти 1 из 10 человек в мире - заболевают после употребления зараженной пищи и 420000 умирают каждый год. Дети в возрасте до 5 лет несут 40% бремени болезней, связанных с пищевыми продуктами, с 125000 смертей каждый год [1].

Меламин является одним из химических опасных факторов, нормируемых в молоке и молочных продуктах, продуктах детского питания, продуктах для питания беременных и кормящих женщин. По требованиям технического регламента ТР ТС 021 «О безопасности пищевой продукции» не допускается содержание меламина в вышеперечисленных продуктах (допускается меньше 1,0 мг/кг в сухих продуктах) [2]. Токсические эффекты меламина связаны с высокими дозами. По рекомендациям департамента США по контролю пищевых продуктов и лекарств (FDA) допустимая суточная доза 2.5µg/mL [3]. Для детей 1µg/mL уже является критическим [4].

Поэтому данная работа нацелена на определение меламина в сухих молочных продуктах, продающихся в Кыргызстане.

Меламин — химическое вещество, тример цианамида (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин) (Рис. 1) используется для производства пластмасс, клея, лаков, ионообменных смол, дубителей, красителей и других видов химической продукции. Кроме того, меламин применяется при производстве ускорителей роста для растений. До 1978 года во многих странах мира меламин использовался как небелковый источник азота для домашнего скота, однако позже он был заменен на мочевины. Также меламин находится в составе циромазина который используется в аграрном секторе в качестве инсектицида и акарицида [5].

Богатое азотом химическое вещество меламин, наравне с мочевиной используется недобросовестными производителями для создания иллюзии высокого содержания белка в молоке (при проведении большинства тестов содержание белка в молоке измеряется по содержанию азота) [5].

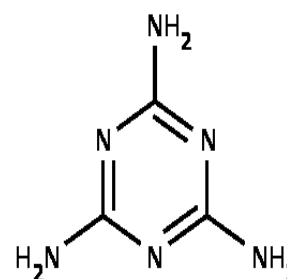


Рис. 1. Меламин

В 2008 году в Китае были зафиксированы случаи смерти и серьезных заболеваний детей, потреблявших молоко, в которое был добавлен меламин. Это история запомнилась как «Меламиновый скандал». Используемое вещество при производстве пластмассы, отделочных материалов и огнеупорных покрытий было добавлено в молоко ряда компаний с целью фальсификации повышенного содержания протеина, которой при определении методом Кьелдалья белкового показателя никак не обнаруживалась. Последствие меламиновой фальсификации молочных продуктов стало причиной смерти 6-х младенцев и 290 000 детей пострадали. У заболевших детей наблюдались следующие симптомы: боли при мочеиспускании, расстройство мочеиспускания, высокое артериальное давление, отеки, боли в почечной области. По данным ИНФОСАН, меламин может приводить к образованию в почечных трубках нерастворимых кристаллов, что ведет к нарушению функции почек. Загрязнение молочных продуктов произошло в результате умышленной фальсификации - разбавления сырого молока водой с добавлением меламина для искусственного повышения уровня белка за счет увеличения уровня азота [5].

После этих событий началось расследование в продуктах Китайского производства внутри и в других странах. В результате меламина был обнаружен в мясе, куриных яйцах, в кондитерских изделиях и в муке. Концентрация меламина в загрязненных образцов составляла от 90 до 620 µg/mL-1 [5].

Принцип метода

Методика основана на определении меламина в сухих молочных продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием диодно-матричного детектора с переменной длиной волны (длина волны 240 нм) после экстракции смесью метанол-вода 50:50 [6].

Реактивы:

- Меламин (> 99.0%), C₃H₆N₆ (M= 126,12 г/моль), Carl Roth GmbH;
- TFA (trifluoroacetic acid – трифторуксусная кислота) (≥99.9%) C₂HF₃O₂ (M=114,02 г/моль), Carl Roth GmbH;
- Метанол (≥99.9%), CH₃OH (M=32,04 g/mol), Merck KGaA;
- Дистиллированная вода.

Хроматографическое оборудование

ВЭЖХ Agilent Technologies 1200 серии состоящий из насоса G1311A (Quaternary Pump), колонки C18 ACE 121-2546 (250x4,6 mm), дегазатора (degasser) G1322A, детектора HPLC DAD G1315D, автоматического пробоотборника G1329A.

Подготовка к определению.

Приготовление стандартных растворов меламина

Растворитель: (метанол/вода (50%)):

Растворитель (метанол/вода (50%)) получен разбавлением равных количеств (v/v) метанола и дистиллированной воды.

Основной стандартный раствор меламина.

Раствор № 1 (1000 µg/мл). Навеска 100 мг кристаллического меламина (> 99.0%) перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворили примерно 50 мл растворителем (метанол/вода (50%)). На ультразвуковой бане довели до полного растворения при комнатной температуре, затем довели растворителем (метанол/вода (50%)) до метки и тщательно перемешали.

Рабочий стандартный раствор

Раствор № 2. В мерную колбу вместимостью 50 мл переместили 5 мл Раствор № 1 и довели объем до метки растворителем (метанол/вода (50%)). Получили раствор с концентрацией 100 µg/мл;

Проведение хроматографического анализа

Подготовленные образцы подавались с помощью автоматического пробоотборника в колонку C18 (250x4.6 мм, 5 µm). Мобильная фаза TFA/метанол подавалась со скоростью 0,3 мл/мин, а измерения проводились при 240 нм.

Корреляционная кривая

Из основного стандартного раствора меламина (1000 µg/мл) были приготовлены растворы в концентрациях 1, 5, 10, 40 и 80 мкг/мл. Зафиксирована время удерживания (t_r) и площадь каждой концентрации. Время удерживания меламина в колонке составляет 10.9 минут, а корреляция кривой стандартного меламина (r) 0.999.

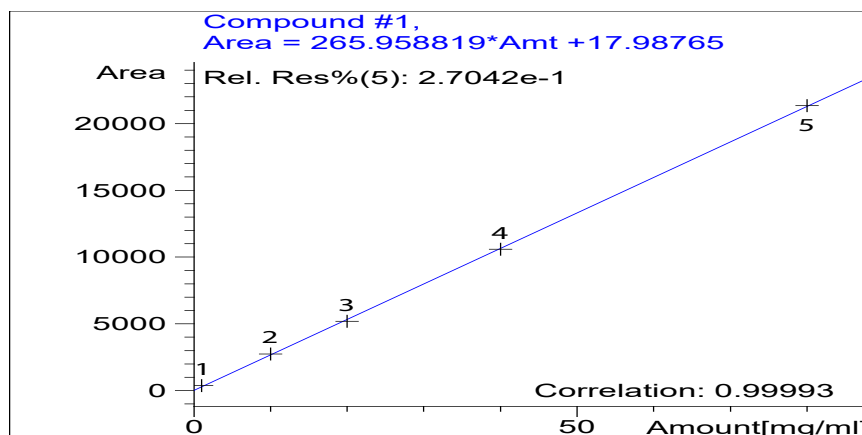


Рис. 2. Корреляционная кривая стандартного раствора меламина:
1-1µg/мл; 2-5µg/мл; 3- 10 µg/мл; 4- 40µg/мл; 5-80 µg/мл.

Подготовка пробы пищевого продукта для анализа

Навеска $1,0 \text{ г} \pm 0,005 \text{ г}$ сухого молока поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и добавили 50 мл растворителя (метанол/вода (50%)). Поместили на 30 минут в ультразвуковую баню при комнатной температуре. Затем довели до метки растворителем (метанол/вода (50%)). После этого перелили в пробирку для центрифугирования, плотно закрыли пробирку, встряхивают и центрифугируют 15 минут при 12000 об/мин. Отбрали 5 мл супернатанта, перенесли в 50 мл мерную колбу и довели до метки растворителем (метанол/вода (50%)). Затем пропускаем через фильтр (0,45 $\mu\text{м}$) и внесли в инжектор жидкостного хроматографа. В случае высоких концентраций меламина аликвоту супернатанта разбавляют.

Подготовка пробы пищевого продукта с меламинам

Навеска $1,0 \text{ г} \pm 0,005 \text{ г}$ сухого молока поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и добавили 50 мл растворителя (метанол/вода (50%)) и одновременно добавляю 10 мл

раствор № 1 (1000 $\mu\text{г/мл}$). Поместили в ультразвуковую баню при комнатной температуре (30 минут). Затем довели до метки растворителем (метанол/вода (50%)) (100 $\mu\text{г/мл}$). После этого перелили в пробирку для центрифугирования, плотно закрыли пробирку, встряхивают и центрифугируют 15 минут при 12000 об/мин. Отбираем 5 мл супернатанта приготвили меламинам образец в 1, 5, 10 и 20 мг/мл концентрации для анализа.

Образцы:

1. Сухое молоко производства АО «Ак сүт», расположенном в с. Беловодское, Кыргызстан. В статье мы назвали образец «Беловодское сухое молоко».

2. Заменитель сухого молока «Hi-Milki» производства «Dongsuh oil & fats co.ltd, Сеул, Корея. В статье этот образец идет под названием «Хай Милки».

Результаты и их анализ

В результате проведения экспериментов получены хроматографические спектры поглощения образцов сухого молока, образцов с добавлением меламина, а также спектры стандартного образца меламина.

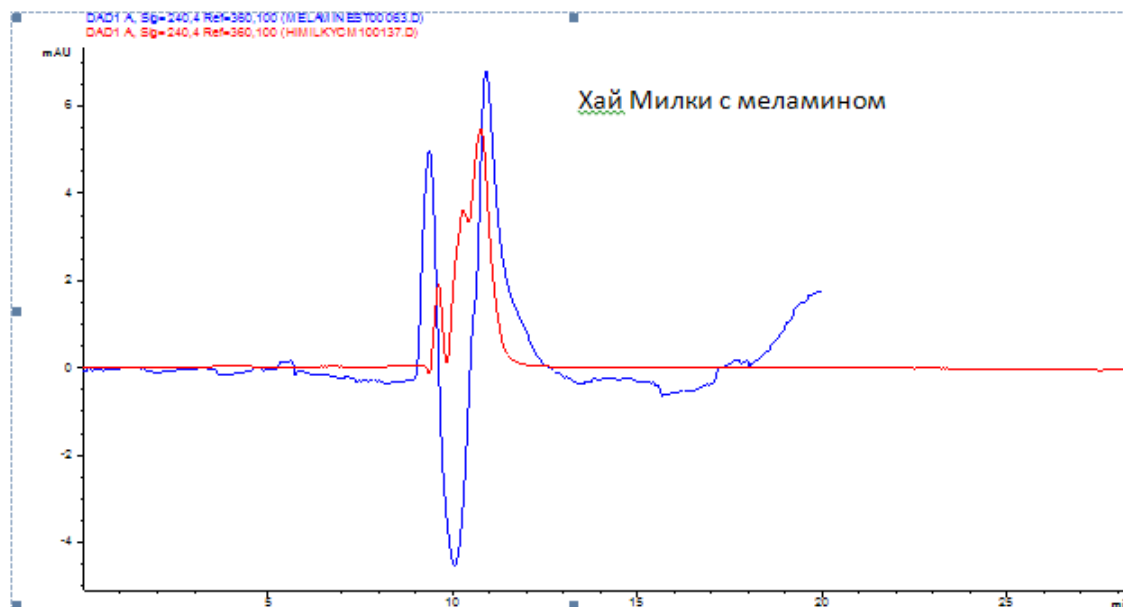


Рис. 3. Спектры поглощения стандартного образца меламина (синий) и беловодского сухого молока (красный)

На рисунке 3 мы наблюдаем характерный пик спектра поглощения стандартного образца меламина при 10.9 мин. Однако отсутствует поглощение в этом регионе образца беловодского сухого молока, что говорит о том, что продукт не содержит меламина.

Сравнивая спектры поглощения стандартного образца меламина, образца беловодского сухого молока с добавлением

меламина и образца беловодского сухого молока, мы приходим к выводу что при наличии в продукте меламина мы можем наблюдать ярко выраженный пик в районе поглощения меламина. Этот факт позволяет нам сделать вывод, что этот метод подходит для определения наличия меламина и его концентрации в продукте.

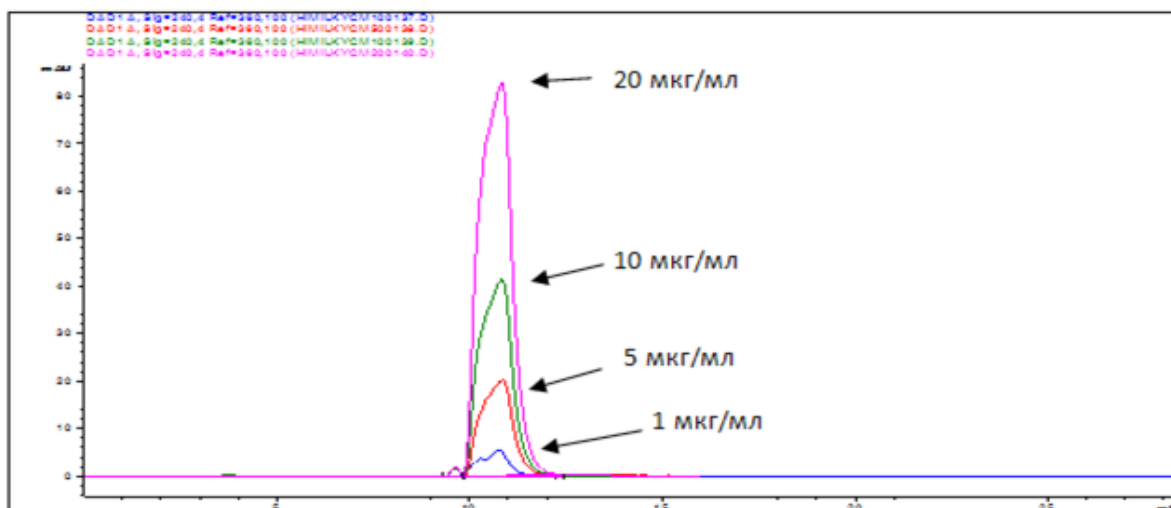


Рис. 4. Спектры поглощения стандартного образца меламина (красный), образца беловодского сухого молока с добавлением меламина (зеленый) и образца беловодского сухого молока (синий)

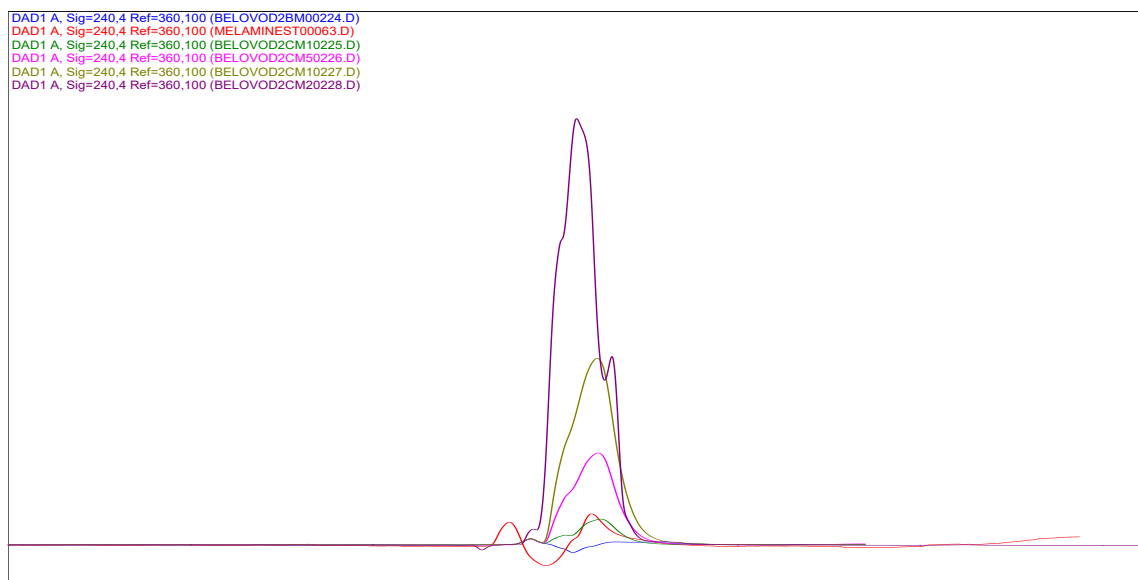


Рис. 5. Спектры поглощения стандартного раствора меламина (красный) беловодского сухого молока (синий) и образцов продукта с добавлением меламина в концентрациях 1, 5, 10, 20 мкг/мл

Как видно на рисунке 5, чем больше концентрация меламина в сухом молоке, тем выше пик поглощения в районе поглощения стандартного раствора меламина и больше площадь пика, что позволяет оценить количественно точную концентрацию меламина в продукте.

На рисунке 6 наблюдается характерный пик спектра поглощения стандартного образца меламина при 10.9 мин и отсутствие

поглощения в этом регионе образца заменителя сухого молока «Hi-Milki», что говорит о том, что продукт не содержит меламина. При добавлении меламина в исследуемый образец появляется характерный для меламина пик, что отчетливо видно на рисунке 7. Добавление меламина в разных концентрациях дает пики различной интенсивности и площади (рисунок 8).

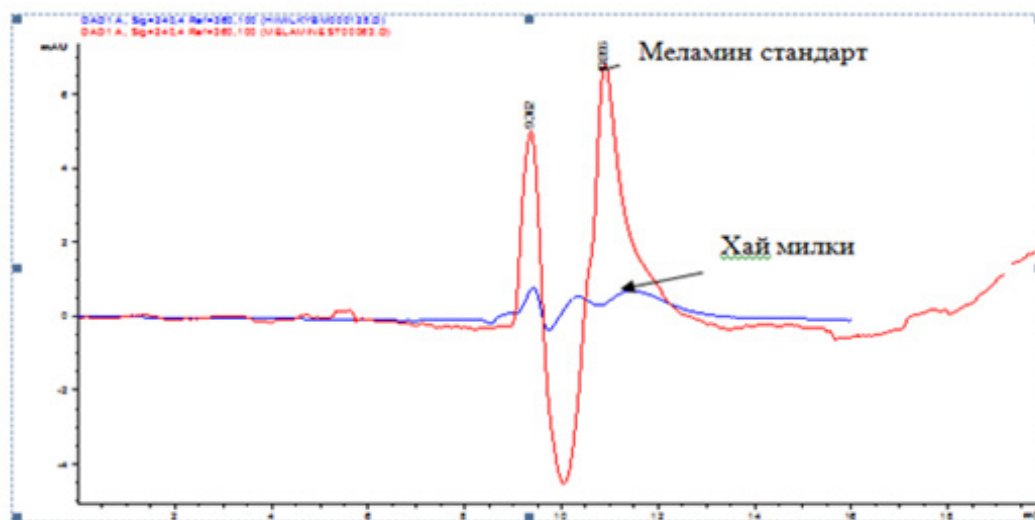


Рис. 6. Спектры поглощения стандартного образца меламина (красный) и образца «Хай Милки» (синий)

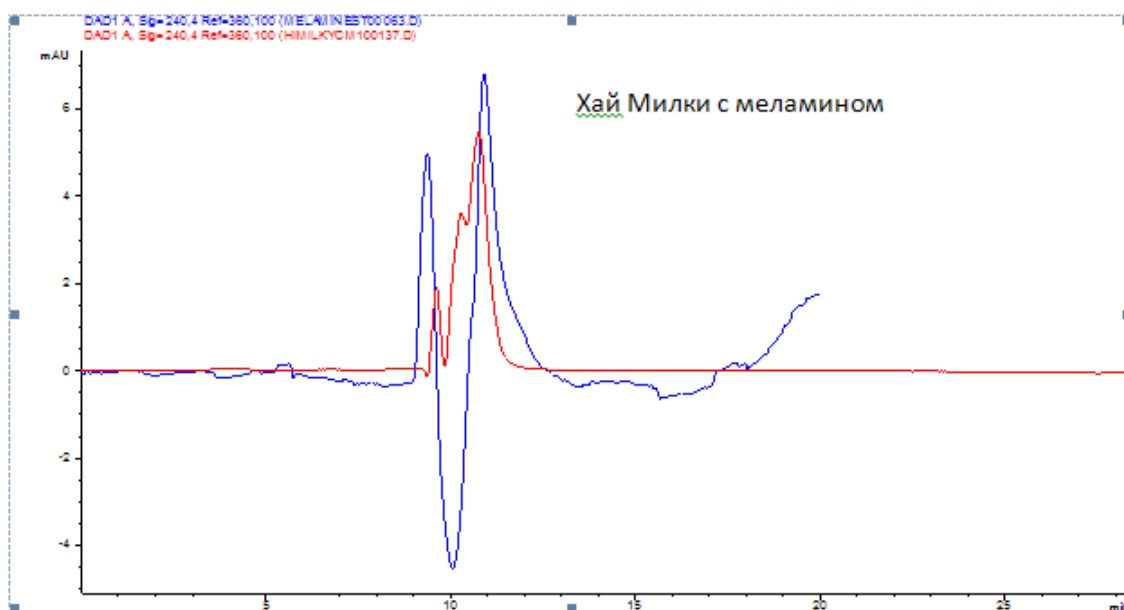


Рис. 7. Спектры поглощения стандартного образца меламина (синий), образца «Хай Милки» с добавлением меламина (красный)

Рис. 8. Спектры поглощения стандартного раствора меламина образца «Хай Милки» и образцов продукта с добавлением меламина в концентрациях 1, 5, 10, 20 мкг/мл

Результаты исследований показали отсутствие меламина в исследуемых образцах. Данный метод отлично подходит для количественного и качественного определения меламина в сухих молочных продуктах, что актуально в настоящее время в Кыргызстане.

Литература

1. World Health Organization, 2015. WHO estimates of the global burden of foodborne diseases: foodborne disease burden epidemiology reference group 2007-2015.
2. Технический Регламент таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 № 880.
3. Y.-N. Wui, Y.-F. Zhao, J.-G. Li, A survey on occurrence of melamine and its analogues in tainted infant formula in China, *Biomed. Environ. Sci.* 22 (2009) p. 95–99.
4. E.Y. Chan, S.M. Griffiths, C.W. Chan. Public-health risks of melamine in milk products, *Lancet* (London, England) 01 Oct 2008, 372(9648):-p. 1444-1445.
5. Carla Hilts, Luc Pelletier. Background Paper on Occurrence of Melamine in Foods and Feed. World Health Organization, Geneva, 2009.
6. A rapid, acetonitrile-free, HPLC method for determination of melamine in infant formula. Gopalakrishnan Venkatasami, John R. Sowa Jr. *Analytica Chimica Acta*, Volume 665, Issue 2, 30 April 2010, Pages 227-230

УДК 547.97; 582.89

Нишанов Абдумалик Алтимович,

х.и.к., доцент,

Кенешов Бакытбек Маматакимович,

х.и.к., доцент

**Ош мамлекеттик университети, УИА нын түштүк бөлүмүнүн медициналык
проблемалар институту****КЫРГЫЗСТАНДА ӨСКӨН АЙРЫМ ӨСҮМДҮК ТҮРЛӨРҮН ХИМИЯЛЫК
ИЗИЛДӨӨДӨГҮ ЖЫЙЫНТЫКТАР ЖАНА КЕЛЕЧЕГИ**

Аннотация. Макалада акыркы жылдары Кыргызстанда өсүүчү айрым өсүмдүк түрлөрүнүн химиялык курамын изилдөөнүн натыйжалары жана аларды улантып изилдөөнүн келечеги жөнүндө маалыматтар берилген.

Ачык сөздөр: аштоочу заттар, кумариндер, гликозиддер, проантоцианидиндер, алкалоиддер, биологиялык активдуу заттар.

**ПЕРСПЕКТИВЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В КЫРГЫЗСТАНЕ**

Аннотация. В статье рассматриваются результаты химических исследований некоторых видов растений произрастающих в Кыргызстане и перспективы дальнейшего исследования.

Ключевые слова: дубильные вещества, кумарины, гликозиды, проантоцианидины, алкалоиды, биологические активные вещества.

**PERSPECTIVES AND RESULTS OF CHEMICAL INVESTIGATIONS SOME OF
SPECIES OF PLANTS OCCURRING IN KYRGYZSTAN**

Abstracts. In the article the results of the investigations some of the species of plants occurring in Kyrgyzstan and perspectives for future studies have been described.

Key words: tannins, coumarines, glycosides, proanthocyanidins, alkaloids, biologically active compounds.

Жаратылыш адам баласы менен тыгыз байланышта болуп, жашоо үчүн керектүү болгон зарылчылыктарын камсыз кылат. Элдик медицинада табыштар адамдарды жана жаныбарларды өсүмдүк органдарынан алынган дары-дармектер менен дабалап келишкен. Азыркы учурда илим жана медицина жогорку деңгээлде өнүккөндүгүнө карабастан, дары-дармек алынуучу өсүмдүктөр өз маанисин жогото элек. Мисалы, медицинада колдонулуп жаткан препараттардын үчтөн бирине жакыны түрдүү өсүмдүктөрдөн алынат. Өсүмдүк препараттары бир топ артыкчылыкка ээ болуу менен, жогорку биологиялык активдүүлүгү, организмге комплекстүү таасир этүүчүлүгү, синтетикалык аналогдоруна салыштырмалуу терс таасири аздыгы, арзандыгы менен

айырмаланышып, түрдүү өнөкөт ооруларды узак убакытка чейин үзгүлтүксүз дарылай берүүгө мүмкүндүк берет.

Дары өсүмдүктөр түздөн-түз же өсүмдүк препараттарын алуу үчүн сырьё катары колдонулуп, бир катар биологиялык активдүү заттарды синтездешет. Ал заттар өсүмдүктөрдүн өсүү ареалынан, вегетациялык мезгилинен, климаттык өзгөчөлүктөрдөн ж.б. көз каранды. Андай заттарга: углеводдор, витаминдер, липиддер, эфир майлары, флаваноиддер, кумариндер, аштоочу заттар, алкалоиддер, гликозиддер, органикалык кислоталар, ж.б. кирет. Аталган заттар эркин же байланышкан бирикмелер түрүндө өсүмдүктөрдүн түрдүү органдарында түрдүү санда топтолот.

Өсүмдүктөрдүн химиялык составын изилдөөлөрдүн натыйжасы фармацевтикада бир топ жетишкендиктерге алып келди. Мисалы, жаңы препараттарды иштеп чыгуу, синтетикалык препараттарды кыскартуу, медицинада көп колдонулуп кыскарып бараткан жана техникада колдонулуучу өсүмдүктөрдүн запасын толуктоо ж.б.

Мамлекетибиз территориясы салыштырмалуу кичинекей, тоолуу өлкөлөрдүн катарына киргендигине карабастан флорасы өтө бай. Алсак, акыркы маалыматтар боюнча өлкөбүздө 4100 гө жакын өсүмдүк түрлөрү кездешет. Алардын ичинен 600 гө жакыны дары-дармек катары элдик медицинада колдонулуп келсе, 62 түрү чийки зат катары мамлекеттик фармакопегя киргизилген [1].

Кыргызстандын өсүмдүктөр дүйнөсүн химиялык жактан изилдөө жана рационалдуу пайдалануу негизги проблемалардын бири болуп эсептелет. Ошондуктан айрым өсүмдүктөрдүн химиялык заттарын изилдөө, алардан дары-дармектерди алууга керектүү таза заттарды бөлүп алуу, физико-химиялык касиеттерин, түзүлүштөрүнүн өзгөчөлүктөрүн, биологиялык активдүүлүктөрүн изилдөө, алынган жыйынтыктарды айыл чарбасында, турмушта, медицинада кеңири колдонууну жөнгө салуу азыркы учурдагы биоорганикалык химиянын эң актуалдуу проблемаларынан болуп калууда.

Бул багытта Ош мамлекеттик университетинин, Ош гуманитардык педагогикалык институтунун, УИА нын түштүк регионалдык бөлүмүнүндөгү

“Медициналык проблемалар институнунун” кызматкерлери тарабынан, элдик жана илимий медицинада кеңири колдонулуп келген: Polygonaceae - кымыздыктар, Ranunculaceae - лютиктер, Umbelliferae (Apiaceae) – чатыр гүлдүүлөр, Crassulaceae - чегендирлер, Caesalpiniceae - цезальпиндер, Fabaceae – чанактуулар урууларына тиешелүү тукумдарга кирген бир нече өсүмдүктөрдүн химиялык курамдары изилденип келүүдө. Натыйжада, изилдөөнүн традициялык, заманбап усулдарын колдонуу менен 100дөн ашуун заттар бөлүнүп алынып, алардын физико-химиялык касиеттери изилденип, химиялык түзүлүштөрү далилденген. Алардын ичинен 20дан ашуун зат жаңы деп табылып, калгандары мурда ушул изилденген жана башка өсүмдүктөрдөн бөлүнүп алынган заттар менен идентификацияланган.

Изилденген өсүмдүктөр жана алардан бөлүнүп алынган заттар

1. Аштоочу кымыздык - (Polygonum coriarium Grig.) - кымыздыктар уруусунун (Polygonaceae) кымыздыктар тукумуна (Polygonum) кирген көп жылдык чөп өсүмдүгү. Кыргызстанда кеңири таркалып, 1800-3000м бийиктиктерде өсөт. Тамырында 25-30% ке чейин аштоочу заттарды кармап, медицинада, өндүрүштө чоң мааниге ээ. Тамырынын химиялык курамын изилдөөнүн натыйжасында 18 зат бөлүнүп алынып, алардын ичинен 4 олигомердик проантоцианидиндер жаңы деп табылып, физико-химиялык касиеттери жана структуралык түзүлүштөрү аныкталган (1-таблица) [2].

1-таблица. **Polygonum coriarium Grig.** өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган заттар жана алардын физико-химиялык турактуулуктары.

| № | Заттардын аталышы | Мм | T эрүү(°C менен) | $[\alpha]_D$ град |
|----|--------------------------|------|------------------|-------------------|
| 1 | Проантоцианидин Т 1 | 1738 | 290-300 (ажыроо) | +89 |
| 2 | Проантоцианидин Т 2 | 1322 | -- // -- | +77,6 |
| 3 | Проантоцианидин Т 3 | 2300 | -- // -- | +98,5 |
| 4 | Проантоцианидин Т 4 | 2700 | -- // -- | +83,6 |
| 5 | (+) -Таранин | 2400 | -- // -- | +70 |
| 6 | (+) - Таранозид А | 2500 | -- // -- | +76 |
| 7 | (+) - Таранозид Б | 3100 | -- // -- | +60 |
| 8 | (+) -Таранинин | 1064 | -- // -- | +63,6 |
| 9 | (+) –Продельфинидин В-2 | 760 | -- // -- | +142,1 |
| 10 | (+) –Продельфинидин В'-2 | 610 | -- // -- | +146,2 |
| 11 | (-) – эпикатехин | 290 | 241-243 | -69 |

| | | | | |
|----|----------------------------|-----|--------------|------|
| 12 | (+)- катехин | 290 | 178-179 | +18 |
| 13 | (-) – эпигаллокатехин | 306 | 216-218 | -55 |
| 14 | (-) - эпикатехингаллат | 442 | 253-255 | -176 |
| 15 | (+) – галлокатехин | 306 | 186-188 | +15 |
| 16 | (+) –галлокатехин | 306 | 168-170 | 0 |
| 17 | (-)- эпигаллокатехингаллат | 458 | 210-212 | -185 |
| 18 | Галла кислотасы | 170 | 220 (ажыроо) | - |

Эскертүү: Кара шрифтер менен берилгендер жаңы заттар

2. *Rhadiola pamiroalaica* A. Borr - бийик тоолордун (альпы зоналарында) таштак беттеринде жана булактардын жээктеринде өсүүчү көп жылдык чөп өсүмдүгү (жергиликтүү калкта “алтын тамыр” деген аталышка ээ). Кыргызстанда 7 түрү өсүп, элдик медицинада кеңи-

ри пайдаланылат. Ош областындагы Акбуура дарыясынын башталмаларындагы тоо кыркалардан (Олокон тоодон) терилип алынып, тамырынын химиялык курамы изилденген (2-таблица) [3].

2-таблица. *Rhadiola pamiroalaica* A. Borr. өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган заттар жана алардын физико-химиялык турактуулуктары

| № | Заттардын аталышы | Мм | T эрүү(°C менен) | $[\alpha]_D$ град |
|-----------|---|-------------|------------------|-------------------|
| 1. | (+) - катехин | 290 | 178-180 | +18 |
| 2. | (+) – галлокатехин | 306 | 186-188 | +15 |
| 3. | (-) – эпикатехин | 290 | 241-243 | -69 |
| 4. | (-)- эпигаллокатехингаллат | 442 | 253-255 | -135 |
| 5. | (-) - эпигаллокатехин | 306 | 215-217 | -55 |
| 6 | (-) - эпигаллокатехингаллат | 458 | 210-212 | -185 |
| 7. | Галла кислотасы | 170 | 220 (ажыроо) | - |
| 8. | (+) – Процианидин В-1 | 578 | 290-300 ажыр | +32 |
| 9. | (+) – Процианидин В-2 | 578 | -- // -- | +25,1 |
| 10. | (+) – эпикатехин – (4β-8)- (-) - эпигаллокатехин | 594 | -- // -- | +42,3 |
| 11 | Проантоцианидин RP 1 | 2734 | -- // -- | +80,3 |
| 12 | Проантоцианидин RP 2 | 2578 | -- // -- | +78,4 |
| 13 | Проантоцианидин RP 3 | 2872 | -- // -- | +65,5 |
| 14 | Проантоцианидин RP 4 | 2726 | -- // -- | +62,5 |

Эскертүү: Кара шрифтер менен берилгендер жаңы заттар

3. Чатыр гүлдүүлөр *Apiaceae* (Umbelliferae) уруусундагы *Ferula* тукумуна кирген 3 түрдүн терпеноиддик кумариндери жана татаал эфирлери изилденип, жалпысынан 22 зат бөлүнүп алынган. Алардын төртөө жаңы, калган он

сегизи мурда башка өсүмдүктөрдөн бөлүнүп алынган, бирок бул изилдеген түрлөрдөн биринчи жолу бөлүнүп алынды (3-4-5- таблицалар) [4].

3- таблица. *Ferula kokanika* өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган заттар жана алардын физико-химиялык турактуулуктары

| № | Заттардын аталышы | Мм | Т эрүү(°С менен) | $[\alpha]_D$ град |
|----|----------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1. | Фарнезиферол А | $C_{24}H_{30}O_4$ | 154-155 | -56 |
| 2. | Полиантин | $C_{26}H_{32}O_5$ | 148-149 | -50 |
| 3. | Каратавика кислотасы | $C_{24}H_{28}O_5$ | 89-90 | -105 |
| 4. | Гальбанова кислотасы | $C_{24}H_{30}O_5$ | 94-96 | -25,3 |
| 5. | Моголтон | $C_{15}H_{24}O_2$ | 93-94 | +166 |

4-таблица. *Ferula litwinowiana* өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган кумариндер жана сесквитерпендик лактондор, физико-химиялык турактуулуктары

| № | Заттардын аталышы | Мм | Т эрүү(°С менен) | $[\alpha]_D$ град |
|----|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1. | Конферон | $C_{24}H_{28}O_4$ | 142-143 | -51,0 |
| 2. | Конферол | $C_{24}H_{30}O_4$ | 137-138 | -84,2 |
| 3. | Мосхагол | $C_{24}H_{30}O_4$ | 116-117 | -77,5 |
| 4. | Самаркандин | $C_{24}H_{32}O_5$ | 176-177 | +30,0 |
| 5. | Таласин А | $C_{25}H_{30}O_7$ | 188-191 | -28,6 |
| 6. | Таласин В | $C_{24}H_{30}O_7$ | 205-208 | -70,1 |

5-таблица. *Ferula kuhistanika* өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган татаал эфирлер, алардын физико-химиялык турактуулуктары

| № | Заттардын аталышы | Мм | Т эрүү(°С менен) | $[\alpha]_D$ град |
|-----|-------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|
| 1. | Ферутин | $C_{23}H_{32}O_5$ | 130-131 | +101,8 |
| 2. | Теферин | $C_{23}H_{32}O_5$ | 78-80 | +86,5 |
| 3. | Ферутинин | $C_{22}H_{30}O_4$ | 120-121 | +66,1 |
| 4. | Тенуферин | $C_{23}H_{32}O_6$ | 176-178 | +134,6 |
| 5. | Тенуферинин | $C_{23}H_{32}O_6$ | 102-103 | -106,8 |
| 6. | Тенуферидин | $C_{22}H_{30}O_5$ | 164-165 | +75,0 |
| 7. | Угаферин | $C_{25}H_{36}O_7$ | 124-125 | -24,5 |
| 8. | Кухферин | $C_{30}H_{42}O_8$ | 100-101 | - |
| 9. | Кухферинин | $C_{20}H_{34}O_4$ | 129-130 | - |
| 10. | Феркухин | $C_{24}H_{32}O_6$ | 144-145 | +124,5 |
| 11. | Феркухинин | $C_{25}H_{34}O_7$ | 118-119 | +105,0 |

Эскертүү: Кара шрифтер менен берилгендер жаңы заттар.

4. Цезальпиндер (Caesalpiniceae) уруусунун, гледичия *Gleditsia* тукумундагы 8 түрдүн мөмөсүнүн жана мөмө кабыктарынын углеводдук курамы изилденди. Чыгыш медицина-

сында кеңири колдонулуп, курамында антрагликозиддер, алкалоиддер, флаваноиддер, жана аштоочу заттар кармалаары аныкталган (6-таблица) [4].

6-таблица. *Gleditcia* уруусундагы өсүмдүктөрдөн бөлүнүп алынган галактоманнандар, алардын физико-химиялык турактуулуктары

| № | Өсүмдүк түрлөрү | Сууда эр. полисах. (% м-н) | Gal: Man катышы | $[\alpha]_D$ град. | $\eta_{\text{отн}}$ (с 0,1 Н ₂ О) | δ с-н см ⁻¹ | ν он см ⁻¹ |
|----|----------------------|----------------------------|-----------------|--------------------|--|-------------------------------|---------------------------|
| 1. | <i>G.aquatica</i> | 21,2 | 1:2,6 | +4,0 | 184,7 | 768,799 | 3293 |
| 2. | <i>G.caspia</i> | 11,5 | 1:8,3 | +5,2 | 101,5 | 768,799 | 3336 |
| 3. | <i>G.delavayi</i> | 11,9 | 1:1,7 | +8,0 | 121,1 | 768,799 | 3398 |
| 4. | <i>G.japonica</i> | 10,0 | 1:5,0 | +6,8 | 119,9 | 767,799 | 3393 |
| 5. | <i>G.macrocantha</i> | 14,6 | 1:5,0 | +14,0 | 43,4 | - | 3429 |
| 6. | <i>G.sisenis</i> | 6,3 | 1:2,8 | +8,8 | 92,5 | 768,799 | 3361 |
| 7. | <i>G.texana</i> | 18,0 | 1:3,8 | +14,0 | 139,4 | 768,799 | 3394 |
| 8. | <i>G.triacanthos</i> | 18,0 | 1:4,6 | +2,8 | 101,5 | 768,799 | 3293 |

5. **Ranunculacea** (лютиктер) уруусуна таандык болгон **Aconitum** жана **Delphinium** тукумуна кирген өсүмдүк түрлөрүнүн алакалоиддик курамы изилденди. Булар Кыргызстандын бийик тоолорунун нымдуу, тескей беттеринде кездешкен уулуу, көп жылдык чөп өсүмдүктөр. Аконииттер өткөн кылымдын алтымышынчы жылдарынан бери кеңири изилденип, оору калтыруучу, нервди тынчтандыруучу, уктатуучу ж.б. көптөгөн препараттарды алууда колдонулуп келүүдө.

Аталган өсүмдүк түрлөрүн изилдөө Ош мамлекеттик университетинин жана медициналык проблемалар институтунун окумуштуулары тарабынан 1993-жылдан бери изилденип келе жатат. Натыйжада изилденген *Аконит* жана *Делфиниум* тукумундагы өсүмдүктөрдөн

50 дөн ашуун алкалоиддер бөлүнүп алынып, алардын ичинен 15 тен ашууну жаңы заттар экендиги далилденген (7-8-9-таблица) [5-8].

Талас акониты (*Aconitum talassicum* M.Pop.) көп жылдык өсүмдүк болуп Кыргызстан үчүн эндемик эсептелинет. Негизинен: Памир- Алай, Туркестан, Зарафшан, Тянь-Шань, Кыргыз Алатоосу, Талас Алатоосу, Чаткаль, Фергана тоо кыркаларында кездешет. Бул өсүмдүк түрү Талас Ала-Тоосунун Көк-Сай айылынын тегерегинен терилип келип изилденген. Алкалоиддер суммасы кургатылган өсүмдүк массасына салыштырмалуу 0.7% түздү.

7-таблица. *Aconitum talassicum* M.Pop.) өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган алкалоиддер

| № | Алынган заттар | Химиялык курамы | Тэрүү (°C) |
|-----|-----------------------|---|------------|
| 1. | Таласамин | C ₂₀ H ₂₇ NO ₂ | 201-210 |
| 2. | Таласимидин | C ₂₂ H ₂₉ NO ₃ | 239-241 |
| 3. | Таласимин | C ₂₂ H ₂₉ NO ₃ | 125-127 |
| 4. | 11-дегидрокобузин | C ₂₀ H ₂₅ NO ₂ | 144-145 |
| 5. | Акталин | C ₂₂ H ₃₁ NO ₂ | 220-221 |
| 6. | Талатизамин | C ₂₄ H ₃₉ NO ₅ | 139-140 |
| 7. | Талатизидин | C ₂₃ H ₃₇ NO ₅ | 220-221 |
| 8. | Изоталатизидин | C ₂₃ H ₃₇ NO ₅ | 140-142 |
| 9. | Талатизин | C ₂₀ H ₂₇ NO ₃ | 246-247 |
| 10. | Моноацетилталатизамин | C ₂₆ H ₄₁ NO ₆ | 95-96 |

8-таблица. *Aconitum soongaricum* Stapf. өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган алкалоиддер

| № | Бөлүнүп алынган заттар | Химиялык составы | Эрүү температур. (°C) |
|-----|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. | Аконин | $C_{25}H_{41}NO_9$ | 132 |
| 2. | Аконитин | $C_{34}H_{47}NO_{11}$ | 202-203 |
| 3. | Аконифин | $C_{34}H_{47}NO_{12}$ | 195-197 |
| 4. | 15-ацетилзонгорамин | $C_{24}H_{31}NO_4$ | Аморфн. |
| 5. | 15-ацетилзонгорин | $C_{24}H_{33}NO_4$ | 176-78 |
| 6. | 12-ацетилнапеллин | $C_{24}H_{35}NO_4$ | 205-206 |
| 7. | Зогорамин | $C_{22}H_{29}NO_3$ | 211-212 |
| 8. | Зонгорин | $C_{22}H_{31}NO_3$ | 201-203 |
| 9. | Изоболдин | $C_{19}H_{21}NO_4$ | 125-126 |
| 10. | Напеллин | $C_{22}H_{33}NO_3$ | 166-167 |
| 11. | Неолин | $C_{24}H_{39}NO_6$ | 162-163 |
| 12. | Норзонгорин | $C_{20}H_{27}NO_3$ | 284-286 |
| 13. | N-окись- 12-ацетилнапеллин | $C_{24}H_{35}NO_3$ | 235 |
| 14. | N-окись напеллин | $C_{22}H_{33}NO_4$ | 197-199 |
| 15. | Фенил-β-нафтиламин | $C_{16}H_{13}N$ | 109-110 |

9-таблица. *Aconitum karakolicum* Rapais. өсүмдүгүнөн бөлүнүп алынган алкалоиддер

| № | Бөлүнүп алынган заттар | Химиялык составы | Эрүү температур. (°C) |
|-----|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. | Акофин | $C_{34}H_{47}NO_{12}$ | 195-197 |
| 2. | 12-ацетилнапеллин | $C_{24}H_{35}NO_4$ | 205-206 |
| 3. | 1-бензоилкарасамин | $C_{30}H_{41}NO_5$ | 206-208 |
| 4. | Дельсолин | $C_{25}H_{41}NO_7$ | 116-117 |
| 5. | Дигидрозонгорин | $C_{22}H_{33}NO_3$ | 202-204 |
| 6. | Зонгорин | $C_{22}H_{31}NO_3$ | 201-203 |
| 7. | Изоболдин | $C_{19}H_{21}NO_4$ | 125-126 |
| 8. | Караканин | $C_{22}H_{33}NO_4$ | 193-195 |
| 9. | Караколин | $C_{22}H_{35}NO_4$ | 183-184 |
| 10. | Караколидин | $C_{22}H_{35}NO_5$ | 222-224 |
| 11. | Карасамин | $C_{23}H_{37}NO_4$ | 112 |
| 12. | Монтикамин | $C_{22}H_{33}NO_6$ | 166-167 |
| 13. | Напеллин | $C_{22}H_{33}NO_3$ | 166-167 |
| 14. | Неолин | $C_{24}H_{39}NO_6$ | 162-163 |
| 15. | 12-эпинапеллин | $C_{22}H_{33}NO_3$ | 118-121 |

***Delphinium confusum* M. Pop. (Живокость спутанная)**

Бул өсүмдүктүн бойу 60-70 см келип, бир гана Кыргызстан тооларунда: Талас, Кыргыз, Күнгөй Ала-Тоолорунда, Чаткал Фергана тоо кыркаларында, Нарын, Ысык-Көл бассейндери кездешет. Ал деңиз деңгээлинен 3300 м чейинки талааларда, шалбааларда, токойлор өсөт.

Химиялык курамы. Гүлүндө, сабагында, жалбырагында: кодельфин, дельфелин, делатин, дельсин жана башка алкалоиддер табылган. Эң көп алкалоид кармаган маалы гүлдөө мезгили болуп: толук гүлдөгөндө 2%, бүчүрлөгөндө 0,8% ке чейин табылган. Кыргызстанда, ошондой эле *Delphinium* уруусунун башка түрлөрү да кездешет: майда тырыштуу (мелькоморщинистая) жана сейрексакалдуу (полубарадатая) түрү жайлоолордо жана жарым чөлдөрдө, “илийский” түрү токойлуу тоолордо, “тоо сүйгөн” (горнолюбивая) түрү аскалуу тоолордун капталдарында кездешет. *Delphinium* (живокосттун) бардык түрлөрү өтө уулуу болуп эсептелинет. Бирок, булардын алкалоиддик курамы изилдөөлөрдү талап кылат.

6. Чанактуулар уруусундагы Fabaceae Juss. астрагалдар Astragal тукуму.

Кыргызстанда өтө кеңири таркалып, терең изилдөөлөрдү талап кылат. Анткени, көптөгөн фармакологиялык изилдөөлөрдүн жыйынтыгында тамыры кан басымын төмөндөтүүчү, жүрөктүн иштешин жөнгө салуучу, кан тамырларды кеңейтүүчү, бөйрөктөгү кан алмашууну жөнгө салуучу, сийдик айдоочу касиеттерге ээ. Бул өсүмдүктөрдүн тритерпеноиддик гликозиддерин (сердечные гликозиды) изилдөөнүн натыйжасында *Astragal macropus* түрүнөн 9, *Astragal siversianus* түрүнөн 8 зат бөлүнүп алынган (изденүүчү Искендеров Дарманбек ж.б.). Азыркы учурда ал заттардын физико-химиялык касиеттери, фармакологиялык активдүүлүктөрү, структурасы жана салыштырмалуу конфигурациялары заманбап жабдуулардын жардамында изилденип жатат.

Жогоруда аталган жана башка өсүмдүктөрдөн бөлүнүп алынган заттарды фармакологиялык изилдөөлөрдүн натыйжасында алардын биоактивдүү касиеттери аныкталган. Аларды андан ары препараттар катары өндүрүү максатында *Amorpha fruticosa*, *Quercus robur* өсүмдүктөрүнөн «Глирофам», «Кавергал» препараттарынын алынуу технологиялары иштелип чыккан [9].

Кыргызстан уникалдуу флорага ээ болгон мамлекеттердин катарына кирип, өсүмдүктөр дүйнөсү өтө бай. Айрыкча бийик тоолуу болгондугуна байланыштуу экологиялык таза

дары өсүмдүктөрдүн түрлөрү кеңири таралган. Бирок, аларды инвентаризациялоо, запасын аныктоо, химиялык курамдарын изилдөө акыркы мезгилдерде өз деңгээлинде колго алынбай келүүдө. Бул багытта кошуна Өзбекистан мамлекетинде бир топ алгылыктуу илимий жана практикалык иштер аткарылып келет. Жогорудагы аткарылган илимий иштердин көпчүлүгү Өзбекистан Илимдер Академиясындагы С.Юнусов атындагы “Өсүмдүк заттарынын химиясы” институтунун окумуштуулары менен биргеликте (1993-жылдагы түзүлгөн келишимдин негизинде) аткарылган. Бул жумуштарды өз алдыбызча жолго салуу химия багытындагы илимий-изилдөө иштердин приоритеттүү багыттарынын бири.

Ал үчүн: изилдөөгө зарыл болгон дары өсүмдүктөрдүн географиялык картасын түзүү, экологиясын эске алуу менен жылына канча топтоого уруксат берилүүчү запасын аныктоо, ошол маалыматтарды пайдалануу менен атайын илимий-практикалык экспедицияларды уюштуруу, изилдөөгө керектүү сандагы сырьелорду даярдоо, химиялык курамын изилдөөгө ылайыктуу заманбап жабдуулар, химиялык реагенттер менен жабдылган илимий-өндүрүштүк лабораторияларды түзүү, бөлүнүп алынган жана алардын негизинде модификацияланган биологиялык активдүү заттарды реализациялоо боюнча фармацевтикалык заводдор, чет элдик кардарлар менен келишимдерди түзүү негизги маселелерден болуп саналат. Өсүмдүк заттарын бөлүп алып, аларды пайдалануу өлкөбүздө фармацевтикалык, парфюмериялык, тамак-аш ж.б. өндүрүштөрдүн өнүгүшүнө белгилүү дэңгээлде шарт түзөт. Учурдун талаптары эске алуу менен ушул жааттагы илимий иштерге мамлекеттик дэңгээлде көңүл бурулуп, комплекстүү изилдөөлөр жүргүзүлсө, эгемендүү Кыргызстаныбыздын мындан ары өнүгүүсүнө аз да болсо салым кошулат деген ишеничтебиз.

Адабияттар

1. Ботбаева М.М. Кыргызстандын өсүмдүктөр дүйнөсү. Бишкек 2012, - 571 б.
2. Кенешов Б.М. Химия олигомерных проантоцианидинов *Polygonum Coriarium* Grig. Автореф. дис...канд.хим.наук: - Ташкент, 1998, -22с.
3. Исмаилов А.Э. Химия олигомерных проантоцианидинов *Rhodiola pamirgalaica* A. Borr. Автореф.дис канд.хим.наук: - Ташкент, 2000, -22с.

4. Мирзаева М.Р. Галактоманнаны семян рода *Gleditsia macrocarpa* и *Gleditsia Texana*. Автореф. дис.канд.хим.наук: - Ташкент, 1999, -22с.
5. Нишанов А.А., Автореф. дис...канд.хим. наук: - Ташкент, 1991, -25с.;
6. Нишанов А.А., Ташходжаев Б., Султанходжаев М., Ибрагимов Б.Т., Юнусов М.С., Хим.природ.соедин. 1989, 39 с.
7. Нишанов А.А., Султанходжаев М., Юнусов М.С., Хим.природ.соедин. 1989, 857 с.
8. Нишанов А.А., Султанходжаев М., Юнусов М.С., Хим.природ.соедин. 1991, - 93 с.
9. Полотов И.Ж. Технология получения глирофама из *Amorpha fruticosa* и *Quercus robur*. Автореф. дис...канд.хим.наук: - Ташкент, 1999, -21с.

УДК: 547. 541.124. 495.2 (088.8)

Бакирова Аида Адилбековна, к.х.н., и.о. доцент
Эрназарова Бактыгул Кочкорбаевна, к.х.н., доцент

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИКОТИНОИЛА

Аннотация. Показано, что при взаимодействии N-метил-N1-(β-D - галактопиранозил)-N-нитрозомочевин с гидразид никотиновой и изоникотиновой кислоты в спиртовой среде приводит к образованию соответствующие N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид и N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноилсемикарбазидов.

Ключевые слова: синтез, углевод, реакция, ниазид, изониазид и физико-химические свойства.

НИКОТИНОИЛ УГЛЕВОД ТУУНДУЛАРЫНЫН ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫК КАСИЕТТЕРИН ҮЙРӨНҮҮ ЖАНА СИНТЕЗДӨӨ

Аннотация. Макалада N-метил-N1-(β-D-галактопиранозил)-N-нитрозомочевина никотин гидразид жана изоникотин менен спирт чөйрөсүндө өз ара таасирлеринен N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазидди жана N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазиддинин пайда болуусу көрсөтүлгөн.

Негизги сөздөр: синтез, углевод, реакция, ниазид, изониазид жана физика-химиялык касиеттер.

SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES HYDRO- CARBON DERIVATIVES OF NICOTINOL

Abstract: It was shown that the interaction of N-methyl-N1-(β-D-galactopyranosyl)-N-nitrosoureas with nicotinic and isonicotinic acid hydrazide in an alcohol medium results in the formation of the corresponding N-(β-D-galactopyranosyl-1)-2-nicotinoyl-semicarbazide and N-(β-D-galactopyranosyl-1)-2-isonicotinoyl semicarbazides.

Key words: synthesis, carbohydrate, reaction, niazide, isoniazid and physico-chemical properties.

Синтез новых биологически активных веществ и создание на их основе новых лекарственных средств с комплексом ценных свойств для лечения и профилактики различных заболеваний является одной из важнейших задач современной органической, биоорганической и медицинской химии [1-6].

Среди биологически активных соединений синтез и изучение свойств, производные изониазида является актуальной и занимает место в ряду наиболее эффективных химиопрепаратов для лечения больных туберкулезом. Изониазид активен только в отношении туберкулезных микобактерий; на другие микроорганизмы он не действует. Он быстро проникает во все ткани и органы, а его противотуберкулезная активность не зависит от pH среды. Благодаря высокой активности,

низкой токсичности, не-большому объему дозы и невысокой стоимости именно изониазид стали чаще всего использовать для лечения больных туберкулезом. Этот препарат также применяют при профилактической терапии латентной туберкулезной инфекции с целью предотвратить ее прогрессирование и развитие клинически выраженной формы туберкулеза [7].

Поэтому поиск путей получения углеводсодержащих производных гидразид никотиновой и изоникотиновой кислоты и внедрение их в практику значительно расширяют терапевтические возможности борьбы с туберкулезными болезнями.

С целью выяснения влияния природы углеводного фрагмента на биологическую активность известных

медицинских препаратов, обладающих противотуберкулезной активностью, нами

изучены реакции гликозилкарбамоилирование гидразид никотиновой и изоникотиновой кислоты.

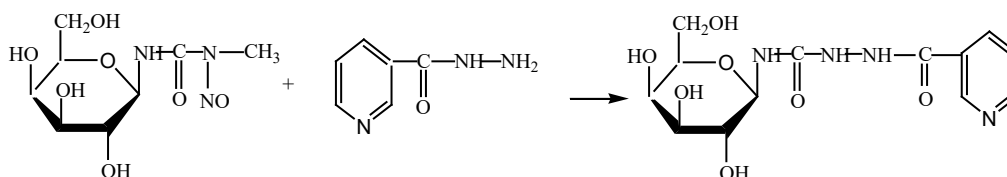


Схема 1. Реакция N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид

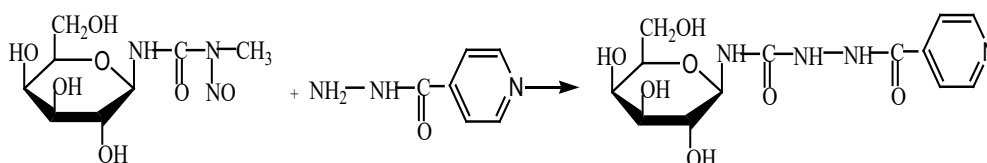


Схема 2. Реакция N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазид

Данное соединение получают в результате взаимодействия N-метил-N¹-(β-D-гликопиранозил)-N-нитрозомочевины с гидразид никотиновой и изоникотиновой кислоты.

Реакция протекает гладко в спиртовой среде. Полученные углеводные производные никотиноил семикарбазиды являются желтыми кристаллическими веществами, легко раство-

римые в воде. Выходы продуктов составляют около 54%. Ход реакции контролировали тонкослойной хроматографией на пластинках «Silufol» в системе хлороформ-метанол 1:1.

Физико-химические характеристики полученных соединений показаны в таблице.

Таблица 1. Физико-химические характеристики

N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид и
N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазид

| № | Наименование соединений | Тпл ⁰ С | Выход % | (α) _p ²⁰ град | Rf * | Вычислено % (найдено %) | | |
|---|---|--------------------|---------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|------------------|
| | | | | | | С | Н | Ν |
| 1 | N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид | 214-219 | 54,26 | +14 | 0,25 * | 45,61 (45,15) | 5,30 (5,70) | 16,36 (17,00) |
| 2 | N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазид | 212-213 | 58,38 | +21 | 0,3** 0,5*** | 45,61 (44,90) | 5,30 (5,59) | 16,36 (16,95) |

*Система: хлороформ:метанол (1:1); **система: хлороформ:этанол (1:1);

***система: этанол:хлороформ:ацетон (2:1:1); (с 1, Н₂О)

В ИК-спектре, в частности N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазида, β-положения углеводного кольца наблюдается в области 906см⁻¹. Широкая полоса ОН-группы углеводного кольца наблюдается в районе 3000-3500см⁻¹,

валентные колебания С=О (амид I) наблюдаются в области 1601см⁻¹, полосы поглощения 1548см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям N-H (амид II). А также валентные колебания изониазида наблюдаются в районе 473, 545, 583, 626, 675, 705см⁻¹ (табл.2).

Таблица 2. Характеристические максимумы полос поглощения в ИК-спектрах N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазида и N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазидов

| № | Наименование соединений | Колебание углеводного фрагмента, ν см ⁻¹ | | | Колебания агликона, ν см ⁻¹ | | | |
|---|---|---|---------|--------------------|--|------------|------------|---|
| | | -C-O- | β-форма | Пиранинозн. кольца | NH(OH) | NH Амид II | C=O Амид I | C-H аром |
| 1 | N-(β | 1271 | 906 | 1070 | ν (NH) 3322 δ(NH)1548 (OH)3208 | 1580 | 1642 | δ(C-H)626 675,705,745 ν (C-H)2914 |
| 2 | N - (- D - галактопиранозил - 1) - 2 - изоникотиноил-семикарбазид | 1262 | 893 | 1058 | ν (NH) 3311 δ(NH)1535 (OH)3181 | 1587 | 1640 | δ(C-H)628 730,768 ν(C-H) 2931 |

В ПМР-спектре, в частности N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид, группа сигналов в районе 4,2м.д. принадлежит протонам, связанным с С6. Следующая группа пиков соответствует водородным атомам (С5) в виде уширенного синглета при 4,7м.д. Протоны при С2, С3 и С4 имеют близкие значения химического сдвига и образуют сложную группу сигналов с 4.7-5. Протон при С1 резонирует в виде синглета при 5,7м.д., причем значение константы спин-спинового взаимодействия свидетельствует о β-конфигурации агликона. Сигнал протона N-H группы наблюдается в области 8м.д. Протоны изоникотиновой кислоты наблюдаются в виде уширенного синглета в районе 3,8-4,1м.д. (таблица 2).

В ПМР-спектре, в частности N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазид, группа сигналов в районе 3,95м.д. принадлежит протоном, связанным с С6. Следующая группа пиков соответствует водородным атомам (С5) в виде уширенного синглета при 4,37м.д. Протоны при С2, С3 и С4 имеют близкие значения химического сдвига и образуют сложную группу сигналов с 4.6-4,9. Протон при С1 резонирует в виде синглета при 5,4м.д., причем значение константы спин-спинового взаимодействия свидетельствует о β-конфигурации агликона. Сигнал протона N-H группы наблюдается в виде дуплета в области 8,2м.д. Протоны изоникотиновой кислоты наблюдаются в виде мультиплета в районе 3,5-3,8м.д. (табл.3).

Таблица 3. Химические сдвиги протонов
N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазида и
N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазидов

| № | Наименование соединений | Химические сдвиги δ=м.д. | | | | |
|---|--|--------------------------|---------------------|-------------------|-----------|---|
| | | Углеводная часть | | Агликоновая часть | | |
| | | СН | ОН | NH(1H) | NH-CO | С-Н аром (4H) |
| 1 | N-(b | 4,7 уш.с.(8H) | 3,55-4M (4OH) | 5,4с (1H) | 4,8д (1H) | 8,9с (1H), 8,65д(1H) 8,2д(1H), 7,55т(1H) |
| 2 | N - (- D - галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазид | 4,7 уш.с.(8H) | 3,95-4,19M (4OH) | 5,65с (1H) | 5д (1H) | 8,9с (2H), 8с (2H) |

В спектрах ЯМР ¹³C N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазида аномерных атомов углерода углеводного кольца обнаруживается в области C1(81,34 м.д); C2 (69,43 м.д); C3 (73,39 м.д); C4 (68,67 м.д); C5 (76,43 м.д); C6 (60,97 м.д), а также свидетельствует в пользу β-конфигурации гликозидной связи. Сигналы в области δ 60.97м.д. и δ 68.67м.д. говорят о

том, что гликозидный остаток в обсуждаемых соединениях находится в пиранозной форме. Химические сдвиги атомов углерода никотиновой кислоты находятся в поле C2 (152,1 м.д); C3 (127,9 м.д); C4 (136,4 м.д); C5 (124,28 м.д); C6 (147,5м.д). Сигналы атомов углерода C=O находятся в области 168,24 и 159,15 м.д (табл. 4).

Таблица 4. Химические сдвиги ЯМР ¹³C
N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазида и
N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазидов

| № | Наименование соединений | Углеводная часть | | | | | |
|---|---|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ |
| 1 | N-(b | 81,3 | 69,43 | 73,39 | 68,67 | 76,43 | 60,97 |
| 2 | N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазид | 81,5 | 69,63 | 73,56 | 68,85 | 76,57 | 61,13 |

| № | Наименование соединений | Агликоновая часть | | | | | |
|---|-------------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | C=O | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ |
| 1 | N-(b | 168,2 159,1 | 152,1 | 127,9 | 136,4 | 124,2 | 147,5 |
| 2 | N-(b | 168,3 159,1 | 149,8 | 124,7 | 139,9 | 121,9 | 144,8 |

Совокупность спектральных характеристик синтезированных соединений не оставляет сомнений в том, что все полученные соединения являются индивидуальными соединениями.

Таким образом, полученные нами результаты показывает, что при взаимодействии N-метил-N1-(β-D-галактопиранозил)-N-нитрозомочевин с гидразид никотиновой и изоникотиновой кислоты в спиртовой среде приводит к образованию соответствующие N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид и N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноилсемикарбазидов.

Экспериментальная часть

Идентификация синтезируемых соединений осуществлялась методами тонкослойной хроматографии на Silufol, ИК-, ЯМР-13С-, 1Н-спектроскопией и элементным анализом.

Спектры ЯМР-13С-спектр были получены на приборе «Bruker DRX 500» с рабочей частотой 126 МГц ¹³С при температуре 2950К, в качестве внутреннего стандарта использовались ТМС. Спектры сняты в дейтерированных растворителях – ДМСО-*d*₆. ЯМР 1Н-спектры сняты на приборе «Bruker DRX 500» с рабочей частотой 500 МГц при температуре 2930К, в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Спектры сняты в дейтерированных растворителях – ДМСО-*d*₆.

ИК-спектры полученных соединений получены на спектрофотометре «Nicolet Avatar 370» DTGS фирмы Electron Corporation в области 500-4000 см⁻¹ (прессование с KBr).

Температуру плавления синтезируемых соединений измеряли на микронагревательном столике Voetuis. Скорость подъема температуры на столике составляла 40С в минуту.

Контроль за ходом реакции и чистотой синтезированных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» (сорбент: силикагель), бумажной хроматографии с использованием бумаги марки FN-5 и FN-2.

Синтез N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид

В колбу, снабженную магнитной мешалкой помещают 0,5г гидразид никотиновой кислоты, растворяют в 10мл этиловый спирте и охладит смесь до -20С, затем при перемешивании добавляют 1г N-метил-N-(β-D-галактопиранозил)-N-нитрозомочевины

в течение 30минут. Затем смесь при перемешивании нагревают в водяной бане при 50-550С в течение часа и при этой температуре выпадают кристаллы. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из водного спирта, отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Выход соединения: 0,7г, (54,26%), T_{пл}= 214-2160С, R_f=0,25 (система – хлороформ : метанол (1:1)).

Брутто формула C₁₃H₁₈N₄O₇ 342,30852

Элементный анализ:

Вычислено %: С-45,61; Н-5,30; N-16,36.

Найдено %: С-45,15; Н-5,70; N-17,00.

Соединение раствориме в воде, пиридине и мало растворим в метаноле.

Синтез N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноил-семикарбазид

Аналогично Таким образом, полученные нами результаты показывает, что при взаимодействии N-метил-N1-(β-D-галактопиранозил)-N-нитрозомочевин с гидразид никотиновой и изоникотиновой кислоты в спиртовой среде приводит к образованию соответствующие N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-никотиноил-семикарбазид и N-(β-D-галактопиранозил-1)-2-изоникотиноилсемикарбазидов. Полученные продукты тионировали с помощью реагента Lawesson's без изменения структуры углеводного кольца.

3,568г гидразид изоникотиновой кислоты, растворяют в 30мл этиловый спирте и охладит смесь до -20С, затем при перемешивании добавляют 7,136г N-метил-N-(β-D-галактопиранозил)-N-нитрозомочевины в течение 30минут. При перемешивании смесь нагревают в водяной бане при 55-600С в течение часа. Выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из водного спирта, отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Выход: 5,377г, (58,38%), T_{пл}= 212-2130С, *R_f=0,3, **R_f=0,5 (система (*хлороформ : этанол (1:1)), (**этанол : хлороформ : ацетон (2:1:1)).

Брутто формула C₁₃H₁₈N₄O₇ 342,30852

Элементный анализ:

Вычислено %: С-45,61; Н-5,30; N-16,36.

Найдено %: С-44,90; Н-5,59; N-16,95.

Литература

1. Meldola lecture: understanding the properties of urea and thiourea inclusion compounds / K.D.M. Harris // *Chem. Soc. Rev.* - 1997. - V. 26. - P. 279 - 289.
2. Macrocyclic anion receptors based on directed hydrogen bonding interactions / K.H. Choi, A. D. Hamilton // *Coord. Chem. Rev.* - 2003. - V. 240. P. 101 - 110.
3. Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels / P. Terech, R.G. Weiss // *Chem. Rev.* - 1997. - V. 97. P. 3133 - 3160.
4. Urea and thiourea derivatives as low molecular-mass organogelators / S.I. George, A. Ajayghosh // *Chem. Eur. J.* - 2005. - V. 11. - P. 3243 - 3254.
5. Preparation and structure - activity relationship of novel P1/P1'-substituted cyclic urea-based human immunodeficiency virus type-1 protease inhibitors / D.A. Nugiel, K. Jakobs, T. Worley et al. // *J. Med. Chem.* - 1996. - V. 39. - P. 2156 - 2169.
6. Glycocinnamoylspermidines, a new class of antibiotics. 3. The structures of LL-BM 123 β , γ -1, and γ -2 / G.A. Ellestad, D.B. Cosulich, R.W. Broschard // *J. Amer. Chem. Soc.* - 1978. - V. 100. - P. 2515 - 2524.
7. Противотуберкулёзные химиопрепараты / А.К. Стрелис, И.П. Фомина, А.В. Дехнич и др. // Практическое руководство по антиинфекционной химиотерапии / - Смоленск: НИИ антимикробной химиотерапии СГМА, - 2002. - Т. 2. - С. 65-75. - 586 с.

УДК: 546.18:547.23: [541.4]-54-05

Ашымбаева Бурулкан Ашымбаевна, к.х.н.
Калмурзаева Аниса Шамшарбековна, м.н.с.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОСФОР И СЕЛЕН ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. В статье представлены результаты синтеза и изучения фосфор и селен содержащих органических соединений, их физиологические активные свойства, а также реакционные способности.

Ключевые слова: фосфор, селен, пиперазин, пектин.

ФОСФОР ЖАНА СЕЛЕНДИН ОРГАНИКАЛЫК КОШУЛМАЛАРЫН СИНТЕЗДӨӨ ЖАНА ИЗИЛДӨӨ

Аннотация. Макалада фосфор жана селендин органикалык кошулмаларын синтездөө жана изилдөө, ошондой эле физиологиялык касиети, реакциялык жөндөмдүүлүгү каралды.

Негизги сөз: фосфор, селен, пиперазин, пектин.

SYNTHESIS AND STUDY OF PHOSPHORUS AND SELENIUM ORGANIC COMPOUNDS

This article contains results on the synthesis and study of phosphor and selenium containing organic compounds, and their physical active properties and reactive capabilities

Key word; Phosphor, selenium, piperasin, pectinium.

В настоящей статье сделана попытка систематизировать многолетний труд научно-экспериментальных исследований органической химии фосфора и селена, которые были разработаны в стенах Национальной академии наук в Институтах органической химии, Химии и фитотехнологий Кыргызской Республики.

Под руководством заведующего фосфорорганической лабораторией (1960 - 1988гг.) к.х.н. Джундубаева Курманбека, летчика - полковника, заложившего в 1960 году прочный фундамент в области «гибридной» науки – химии фосфорорганических соединений.

За период с 1972 по 1988гг. синтезированы новые физиологические активные фосфор и селен органические соединения, изучены реакционная способность, строение синтезированных соединений, проведены работы по поиску эффективных методов синтеза соединений и выявлены вещества с фармакологической и биологической активностью. Исследованы новые пути фосфорилирования производных пиперазинов, фентиазинов, пектинов, третбутилфенолов, ацетиленовых спиртов, а также изучены взаимодействия L-глутамината натрия с селеновой и фосфорной кислотами.

Фосфор и селен органические соединения относятся к элементарно - органической и органической химии. Практическая ценность этих соединений заключается в том, что они все чаще применяется при решении многих как теоретических, так и практических вопросов создания препаратов на их основе для защиты животных и растений от вредителей и различных болезней, а также синтез ценных лекарственных препаратов для медицины, ветеринарии фармацевтической промышленности.

Новизна данного исследования заключалась в том, что впервые было синтезировано 270 новых фосфор- и селен органических соединений разного типа замещения, изучена их реакционная способность и конформационные особенности, а также биологические свойства:

- найдены эффективные методы синтеза производных фосфора и селена с различными химическими физиологически активными веществами, в частности, ацетиленовыми спиртами, фентиозином, пиперазином, пектином, третбутилфенолом и L - глутамином натрия, представляющими интерес и значение в синтезе биологически активных соединений.

- впервые синтезированы соединения, содержащие непосредственно связанные с атомом фосфора различные по пространственному строению и степени гидрофобности группы паратретбутилфенил – паратретбутилфенил тиофосфонаты и имеющие в отщепляющейся части молекулы ацетилен карбинолами и пиперазидо - ацетиленовые эфиры различной длины.
- впервые проведена реакция глутамината натрия с фосфорными и селеновыми кислотами, установлен состав образующихся новых соединений и определена их область применения.
- создан новый эффективный синтетический лекарственный препарат для использования в ветеринарии и был налажен его промышленный выпуск.

В результате физико – химических методов исследования (ИК-, УФ, ЯМР, рентгенофазового и термографического анализов) [1,2] установлено строение новых соединений. Фармакологическая активность этих синтезированных соединений была определена благодаря клиническим и научно производственным испытаниям.

Были отработаны условия лабораторного и промышленного получения новых фосфор – селен органических соединений, обладающие лечебно-профилактическим действием против беломышечной болезни молодняка, некробактериоза копытной гнили и трудно заживающих ран, а также получения инсектоакарицидного средства, используемого для борьбы с клещами, блохами животных всех видов и птиц и препаратов, стимулирующих рост молодняка животных. На препараты ПОЛТ и ПОЛГО получены патенты КР.

Был освоен выпуск препаратов – глутамината натрия селената «ГНС» и глутамината натрия сукцината «ГНЯ», утверждены рекомендации по выпуску в промышленных условиях мази ПОЛГО, инсектоакарицидного средства ПОЛТ и ЛПС-9.

Практическая ценность работы состоит в том, что разработанные новые методы получения разнообразных фосфор производных пиперазинов, фентиазинов, пектинов, третбутилфенолов, ацетиленовых карбинолов, а также отработаны условия синтеза L- глутаминат натрия с неорганическими и органическими кислотами. Установлено, что полученные результаты вносят определенный вклад в развитие фосфор и селен органической химии.

Большинство из полученных новых соединений зарегистрированы в Научно – исследовательском институте биологических испытаний г.Старая Купавна и прошли испытания в качестве лекарственных средств, проявляющих антимикробные и фунгицидные свойства и являющихся регуляторами роста и развития молодняка животных, а также растений.

Совместно с Научно – исследовательским ветеринарным институтом [КНИВИ], НИИ онкологии и радиологии, НИИ животноводства и Институтом биофармакологии НАН КР проведены разносторонние испытания новых фосфор- селен содержащих соединений.

Разработаны и утверждены лабораторные и опытно промышленные регламенты по получению биологически активных препаратов «ГНС» и «ГНЯ», благодаря чему на Био-фабрике республики был осуществлен промышленный выпуск препарата «ГНС» глутамината селената и «ГНЯ» глутамината суксината.

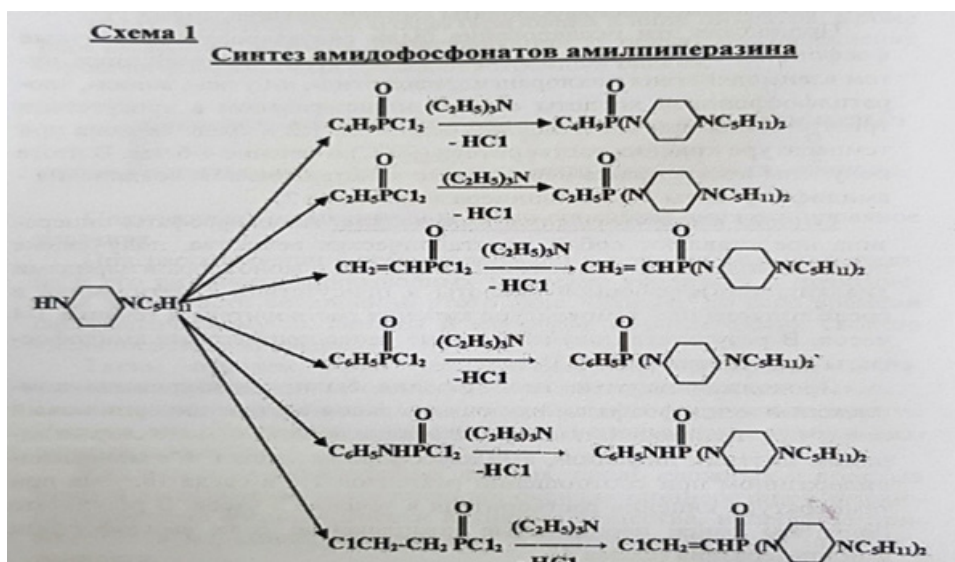
Совместно с представителями Жалал – Абадского завода солефосфатных брикетов и сотрудниками Института био – фармакологии НАН КР, а также КНИВИ разработан состав и осуществлен выпуск соле фосфатной смеси с добавлением глутаминат натрия селенат «ЛПСС» и с добавлением глутаминат натрия суксината «ЛПСЦ» с целью лечебно – профилактического использования. Разработаны и утверждены регламенты по использованию препаратов «ГНС» и «ЛПСС» и «ГНЯ», «ЛПСЦ».

Разработаны новые технологии получения препаратов «ПОЛГО», «ПОЛТ», «ПОЛТЦ» и утверждены технические условия этих соединений. [ПОЛГО –ТУ93.37.- 001 – 0001936 – 4 – 2001,93.37006976, ПОЛТ – ТУ- 9364-002- 0001,9364-2002,93.6400.6977], ПОЛТЦ –ТУ 9977- 004-00042977- 7 -20004,99.77004277.] и присвоены им соответствующие коды.

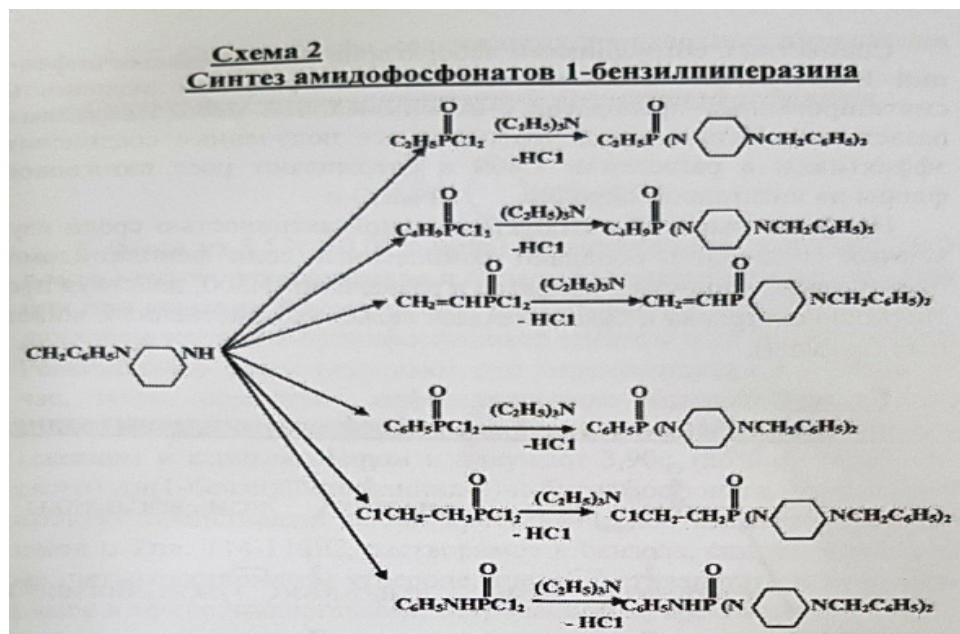
Научно-техническим Советом Департамента Государственной ветеринарии Минсельводхоза КР выше перечисленные препараты рекомендованы для применения в ветеринарии и на них выдано положительное заключение Отдела по контролю стандартизации и сертификации ветеринарных препаратов Кыргыз.Гос.НИКИ ветеринарии.

СИНТЕЗ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРАЗИНА И ИХ ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Фосфорилирование пиперазина происходит с помощью фосфорилирующих агентов и получение фосфор производных пиперазина были синтезированы ранее неизвестные амидофосфонаты амилпиперазин по [схема 1] [3,4,5,6,7,8].



Синтезированы различные фосфонаты, содержащие в своем составе пиперазиновый цикл, путем взаимодействия дихлорангидридов этил-, н-бутил-, винил-, хлорэтилфосфоновой кислоты с 1-бензилпиперазином в присутствии триэтиламина при соотношении реагентов 1:2 в среде бензола получены новые ранее неизвестные соединения амидофосфонаты 1-бензилпиперазина по [схема 2].



Синтезированы ранее неописанные комплексные соли амидофосфаты пиперазина, амидофосфоната амилпиперазина, амидофосфитов пиперазина [8, 9,10], амидо тиофосфатов пиперазина, амидо-тиофосфонатов пиперазина.

Анализ научно-экспериментального исследования показал, что фосфор производные пиперазина мало изучены, особенно их фармакологические свойства.

Почти все синтезированные фосфор производные пиперазина были испытаны на белых мышах и кроликах в условиях лабораторного эксперимента по следующим показателям:

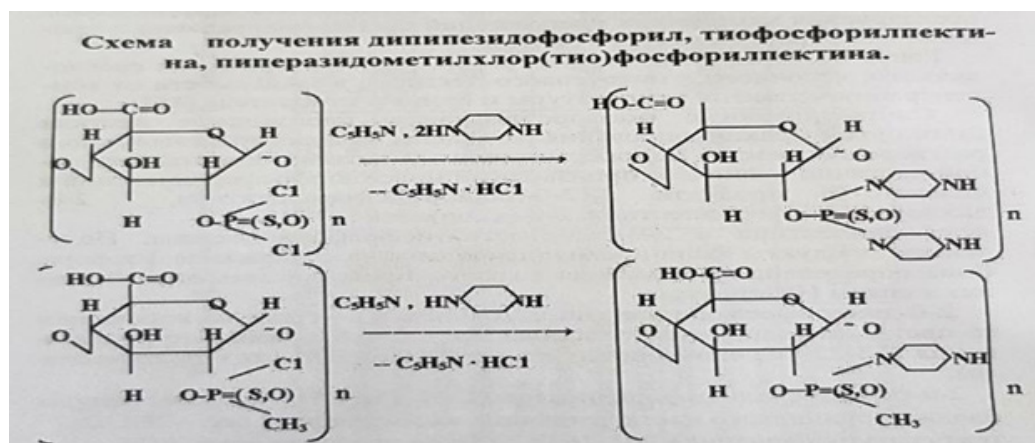
- Бактериостатические свойства определяли в Кыргыз НИИВетеринарии в лаборатории бактериальных инфекций методом серийных разведений.
- Определяли концентрации соединений, вызывающих полное предотвращение роста микробов, задержку роста и не оказывающих бактериостатического действия.
- Установлено, что наибольшее антибактериальное действие оказывают синтезированные соединения фосфор производных пиперазинов в разведении 1:300, действуя против колибактериоза и сальмонеллеза сельскохозяйственных животных.
- Изучено антигельминтные свойства полученных соединений под руководством профессора Алдашева А.А. Исследования показали, что соединение фосфор производные пиперазина в большей или меньшей степени оказывают гельминтоцидное действие, так 0,1%-ная концентрация убивает аскариды с эффективностью 80-83%, а 1%-ная концентрация дает эффективность уже на 87-90%.
- Строение этих соединений подтверждено данными ИК, УФ, ЯМР – спектрами и рентгенофазового и термографического анализов, а также элементного анализа и тонкослойной хроматографией.
- Полученные новые соединения фосфор производных пиперазинов были зарегистрированы в Научно-исследовательском институте по технологии безопасности химических средств (НИИТБ-ХС), в г. Старая - Купавна, в качестве новых биологически активных препаратов с присвоением им номера Государственной регистрации.

СИНТЕЗ ФОСФОР ПРОИЗВОДНЫХ ПЕКТИНОВ.

Нами, профессором Ашубаевой З. Ж. и кан.хим.наук Ашымбаевой Б.А. был предложен способ фосфорилирования пектинов. Введение фосфора в молекулу пектина осуществляется методом этерификации с помощью хлорангидрида фосфорсодержащих кислот POCl_3 , PCl_3 , CH_3POCl_2 , образующим эфиро-фосфорную связь с пектином. Фосфорилирование пектина [11,12,13]. проводилось в мягких условия, в среде бензола или толуола в присутствии пиридина и сопровождалась образованием побочных продуктов пиридиновых солей по [схеме]

В результате было показано, что предложенный способ фосфорилирования пектинов имеет ряд преимуществ, которые заключаются в следующем:

- фосфорилирование пектина идет с высокой степенью замещения ($\gamma - 90$);
- использование минимального количества фосфорилирующего реагента;
- происходит ускорение процесса взаимодействия более чем в 20 раз по сравнению с известным способом;
- наблюдается увеличение обменной емкости фосфорилированного пектина;
- реакцию проводят при комнатной температуре.



Фосфорсодержащие производные свекловичных, яблочных пектинов впервые были испытаны на биологическую активность в лаборатории фармакологии биологически активных веществ Института биофармакологии НАН КР в качестве гемостатических средств.

Было проверено влияние фосфорсодержащих производных пектинов на продолжительность кровотечения из резаной раны, свертываемость крови, осмотическую резистентность эритроцитов и токсичность при внутривенном введении.

Результаты исследований показали, что 0,1 и 0,2%-ые растворы дихлорфосфорил тиофосфорил свекловичного пектина уменьшают время кровотечения по сравнению с контрольным раствором на 25%, а 0,1- 0,2%-ые растворы 0-2-метилхлор(тио) фосфорил, 0-2-метилхлорфосфорил свекловичные пектины значительно уменьшают продолжительность кровотечения по сравнению с контролем на 50%, а с дихлорфосфорил, дихлор(тио) фосфорил свекловичными пектинами на 38%.

Действие 0,5 и 1%-ных исследуемых растворов 0-2-метилхлорфосфорил, 0-2-метилхлортиофосфорил свекловичного пектина превышает продолжительность кровотечения по сравнению с контролем на 20% и с дихлорфосфорил и тиофосфорил свекловичным пектином на 10 %. Желаемыми препаратами являются 0,5%-ные 0-2 –метилхлорфосфорил и 0-2-метилхлортиофосфорил свекловичные пектины, прекращающие кровотечение. Характеристика фосфорсодержащих свекловичных пектинов в таблице 1.[14,15,16].

Таблица 1. Характеристика фосфорсодержащих свекловичных пектинов.

| №№ Гос. рег-ции | Название соединения | Брутто-формула | ММ. | Острая токсичность, ЛД50% (мг/кг) | Выход. |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| 6344384 | 2-0(хлор) метил фосфорилпектин | $C_6H_7O_7PCl_2$ | 272,62 | 4000-4010 | 95 |
| 6344284 | 2-0дихлор фосфорилпектин | $C_6H_7O_7PCl_2$ | 292,83 | 3800-3805 | 97 |
| 6344385 | 2-0-(хлор)метил-тиофосфорилпектин | $C_7H_{10}O_7PSCl$ | 288,61 | 3700 | 96 |
| 6344285 | 2-0-дихлортиофосфорилпектин | $C_6H_7O_6PSCl$ | 388,82 | 3200 | 96 |

СИНТЕЗ СЕЛЕН ПРОИЗВОДНЫХ L – ГЛУТАМИНАТ НАТРИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В 1987-1989 г.г. нами были синтезированы несколько новых ранее неизвестных комплексных органических соединения селена, которые прошли испытание в качестве лекарственных средств, и были зарегистрированы как лекарственные вещества в Научно – исследовательском институте биологических испытаний химических соединений (НИИБИХС) в г.Старая Купавна с присвоением номеров государственной регистрации.

Одним из заболеваний ягнят, широко распространенных в Кыргызстане, является беломышечная болезнь (дабдыран), возникающая при недостатке в кормах микроэлемента селена. В неблагополучных отарах заболевает около 50% новорожденного[18] молодняка, из них около 90% гибнет, у овцематок наблюдаются выкидыши и мертворождения (до 15-30%). Заболевают и гибнут в основном ягнята весеннего окота в первые 20 дней жизни. В ветеринарной практике для профилактики и лечения беломышечной болезни молодняка животных применяют селенит натрия, относящийся к сильно токсичным лекарственным препаратам группы «А». Селенит натрия следует применять индивидуально каждому животному при строгом соблюдении дозы и способа введения препарата, растворы малоустойчивые и не выдерживает кипячения.

Синтезированное селен содержащее соединение – глутаминат натрия селенат оказывает положительный лечебно-профилактический эффект при беломышечной болезни ягнят, телят и поросят. Назначение препарата: увеличение роста, развития и резистентности организма молодняка животных. Его можно применять в смеси с концентрированными кормами, гранулами, с минеральными полимесями с водой, молоком [17]. Весьма удобен он для групповой профилактики беломышечной болезни молодняка и получения дополнительных привесов у животных при откорме. Суточная доза «ГНС» 1-3 мг/кг живой массы, продолжительность скармливания 25-30 дней, введение препарата чередуют каждый 6 – 7 дней.

С целью стимуляции роста и развития молодняка глутаминат натрия селената вводят в рацион телят до двухмесячного возраста, ягнятам и поросятам с недельного возраста индивидуально или групповым способом с водой, и в форме минеральной подкормки, премикса и другими кормами [18].

Литература

1. Заявка 1304036 Великобритания // Изобр. за рубежом. 1973 №2. вып. 15. С. 54. соли эфиров фосфорной кислоты.
2. Заявка 1321491 Великобритания // Изобр. за рубежом. 1973 № 12. Вып. 15. с.47. Эфиры фосфорной и фосфоновых кислот.
3. Орлова Т.И., Гаврилова Н.И. Получение пиперазина // ЖОХ. 1996. № 27. - С.3314.
4. Старосельская М.Н. Способ получения пиперазина // РЖХ. 1969. №15, 148п. - С.97.
5. Лавров М.В., Кучеров В.Ф. Способы получения пиперазина // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1975. № 87. - С.75.
6. Козерчук Н.М. Производные пиперазина // ИСМ.М, 1992. В41. №19 ЕР 0395312. С 07Д 295/14. - С.59.
7. Бейшекеев Ж.Б., Ашымбаева Б.А., Джундубаев К.Дж. Амидофосфониты пиперазина // Изв. АН Кирг. ССР. 1973. № 4. - С.47
8. Бейшекеев Ж.Б., Адылов С., Ашымбаева Б.А. Некоторые свойства водных растворов пиперазина. // Труды Кирг. Гос. Унив. Фрунзе, 1997. - С.97.
9. Рыскулов Т., Бейшекеев Ж., Ашымбаева Б.А. Фосфорорганические производные пиперпина // Изв. АН. ССР. 1973. №4. - С.47 – 50.
10. Ашымбаева Б.А., Джундубаев К.Дж., Бейшекеев Ж.Б. Синтез некоторых амидов кислот фосфора на основе пиперазина и N – амил-бензил- пиперазина // Изв. АН ССР. 1980. № 1. - С. 37-39.
11. Ашымбаева Б.А., Ашубаева З.Дж. Синтез и изучение свойств фосфорсодержащих пектинов // Деп. ВИНТИ 27.03.89 №2035.-В.89. Люберцы. - С.7.
12. Ашымбаева Б.А., Эшмуканбетова К.А. Пектины и его фосфор органические превращения // Изв. НАН КР. Бишкек. 1999. №2. - С.27-30.
13. Ашымбаева Б.А., Сарымсакова Р.К., Эшмуканбетова К.А. Взаимодействие пектина с фосфорилирующими агентами // ВЕСТНИК КГНУ-2000. Химия, химическая технология. - Серия 3. - Вып. 1. - С.36-41.
14. Ашымбаева Б.А., Эшмуканбетова К.А. Пектиновые вещества в некоторых лекарственных растениях хребта Кыргызского Ала-Тоо. // Исследования живой природы Кыргызстана. Бишкек, 2002. - Вып. 4. - С. 232 - 237.
15. Ашымбаева Б.А., Эшмуканбетова К.А., Содонбеков И.С. Определение количественного и качественного состава исходных и фосфор содержащих пектинов. // Исследования живой природы. Бишкек, 1998. - С.114 -119.
16. Ашымбаева Б.А., Эшмуканбетова К.А. Биологические свойства фосфорпроизводных свекловичных пектинов. // Исследования живой природы Кыргызстана. Бишкек, 2000. - Вып.3. - С.182-185.
17. Ашымбаева Б.А. Фосфор – и селен содержащие физиологические активные соединения, их синтез и свойства. Бишкек, 2012. - С.79—113. 127—153.
18. Ашымбаева Б. А., Алтымышев А.А., Рыскулов К.Р., Бакасова З.Б. Наставление по применению глутамината натрия селената. Гос. Объединение «Ветеринария», МСХИ.- Бишкек, 1993. - С.3.

УДК: 547.541.124

Бечелова Айгул Тыныбековна, ст. преподаватель
Эрназарова Бактыгул Кочкорбаевна, к.х.н., доцент

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ С УГЛЕВОДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования, которые подтверждают, что при непродолжительном нагревании эквимолекулярных количеств реагентов в водно-спиртовых растворах гликозилнитрозометилмочевины при температуре 60-70°C гладко вступают в реакцию конденсации с гидрохлоридом аминокислот.

Ключевые слова: углевод, аминокислот, реакция, спектры, протоны, препарат, фермент, реагент.

УГЛЕВОД ФРАГМЕНТИ МЕНЕН АМИНОКИСЛОТАЛАРДЫН ТУУНДУЛАРЫН СИНТЕЗДӨӨ

Аннотация. Эксперименталдык изилдөөлөрдүн негизинде реагенттерди эквимолекулярдык өлчөмдө гликозилнитрозометилмочевин гидрхлордуу аминокислота менен 60-70°C температурада ысытканда конденсация реакциясы жүргөндүгү тастыкталган.

Негизги сөздөр: углевод, аминокислот, реакция, спектры, протоны, препарат, фермент, реагент.

SYNTHESIS OF AMINO ACID DERIVATIVES WITH CARBOHYDRATE FRAGMENTS

Abstract. Experimental studies, which have been carried out, confirm that in the course of short heating at 60-70°C, the equimolecular quantities of reagents in water-alcohol solutions of glycosylnitroso-methylurea condense smoothly with the hydrochloride of amino acids

Key words: carbohydrate, amino acids, reaction, spectra, protons, preparation, enzyme, reagent

В последние десятилетия наибольшее внимание в фармацевтической промышленности уделяется разработке лекарственных средств на основе биологически активных веществ, которые участвуют в процессах жизнедеятельности человека. Перспективны в этом плане аминокислоты, выполняющие в организме важную роль строительного материала для синтеза специфических тканевых белков, ферментов пептидных гормонов и других соединений [1].

Аминокислоты и их производные относительно давно и достаточно эффективно применяются в медицинской практике в виде са-

мостоятельных лекарственных средств или в качестве компонентов комплексных лекарственных препаратов и широко применяются неврологической, офтальмологической практике, в терапии многих заболеваний для метаболической коррекции [2-3].

С целью получения новых производных аминокислот с углеводными фрагментами мы осуществили взаимодействие N-метил-NI-(β-D-гликопиранозил)-N-нитрозомочевины с гидрохлоридом гистидином и гидрохлоридом лизином (схема 1).

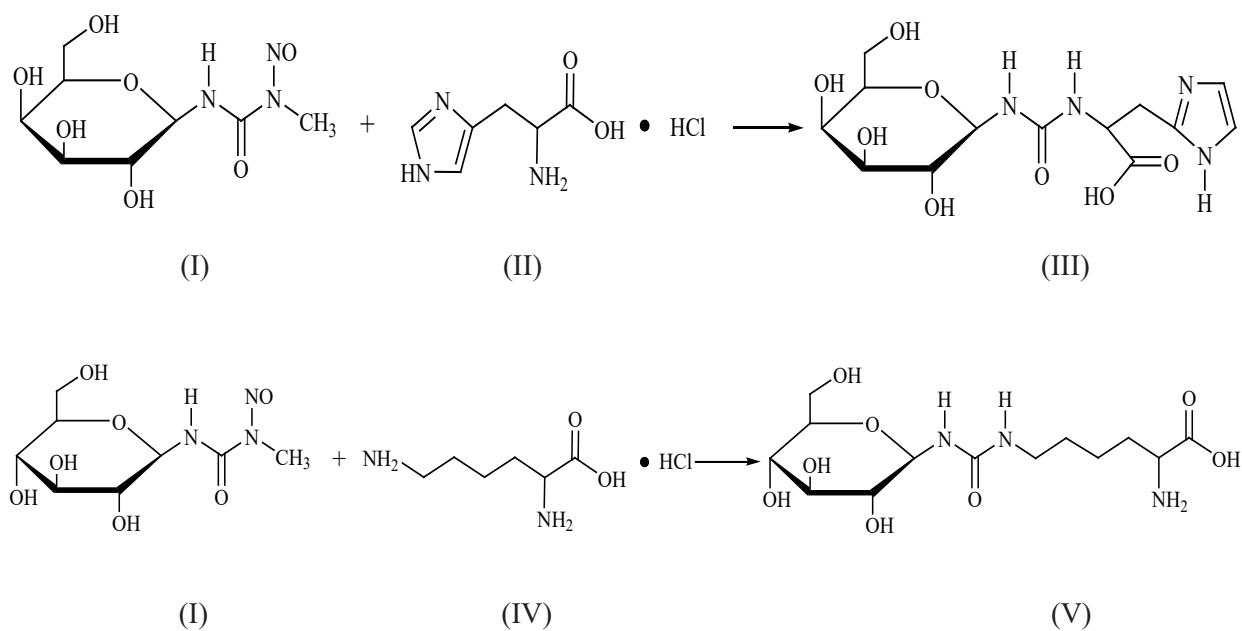


Схема 1. Реакция получения производных аминокислот

Моносахаридные производные аминокислоты хорошо кристаллизующиеся вещества, белого цвета, без запаха, устойчивы при длительном хранении.

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществляли

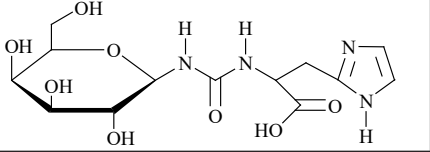
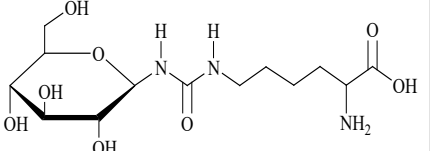
с помощью методов тонкослойной хроматографии в системах: этанол-вода (3:1). Структура полученных соединений подтверждена методами физико-химического и спектрального анализа. Физико-химические характеристики приведены в табл.1, 2.

Таблица 1. Физико-химические характеристики производных аминокислот

| № | Название соединений | Тпл., °С | Выход % | Rf * | Брутто формула | Мол.масса Mr г/моль |
|---|---|-----------|---------|------|---|------------------------|
| 1 | N-(b | 163-165°С | 52% | 0,87 | C ₁₃ H ₁₉ O ₈ N ₄ | 359.296 |
| 2 | N-(<i>-D</i> -глюкопиранозил-карбамоил)лизина (соед.5) | 201-203°С | 51% | 0,56 | C ₁₂ H ₂₂ O ₈ N ₂ | 322.292 |

*Система: этанол-вода 3:1

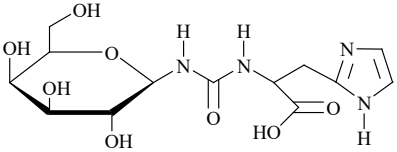
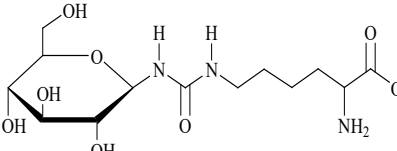
Таблица 2. Характеристические полосы поглощения ИК-спектрах N-(β-D-глюко(галакто)пиранозилкарбамоил)гистидина и N-(β-D-глюкопиранозилкарбамоил)лизина

| № | Структура соединений | Колебание углеводного фрагмента, ν , см^{-1} | | | Колебание агликона, ν , см^{-1} | | |
|---|---|---|--------------|---------|--|----------------|------|
| | | -C-O- | ОН | β-форма | Амид I C=O | Амид II N-H | COOH |
| 1 |  | 1031 1082 | 3020 3410 | 919 | 1260 | 1494 | 1700 |
| 2 |  | 1025 1081 | 3050 3413 | 922 | 1278 | 1483 | 1740 |

Строение целевых продуктов было подтверждено методами элементного анализа ПМР- и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах N-(β-D-глюкопиранозилкарбамоил)лизина фиксируется широкая полоса в области 3413-3100 см^{-1} характерная для валентных колебаний групп ОН и NH. Полосы поглощения в области 2920 см^{-1} относятся к валентным колебаниям NH₂. Карбонильное поглощение COOH-групп колеблется при 1740 см^{-1} в длинноволновой области. Полосы поглощения в

области 1025, 1050, 1081, 1128 см^{-1} относятся к валентным колебаниям углеводного кольца. Наличие сигнала при 922 см^{-1} свидетельствует о β-положении пиранозного кольца. Также наблюдаются деформационные колебания N-H (амид II) в области 1483 см^{-1} и валентные колебания C=O (амид I) в области 1278 см^{-1} . Углеводородные группировки в молекулах продуктов синтеза отражены в спектрах полосами при 1305, 1331, 1408, 1448 см^{-1} (табл. 3).

Таблица 3. Химические сдвиги протонов N-(β-D-глюко(галакто)-пиранозилкарбамоил)гистидина и N-(β-D-галактопиранозилкарбамоил)лизина

| № | Структура соединений | Химический сдвиг δ =м.д. | | | |
|---|---|---------------------------------|----------------------|----------------|---------------|
| | | Углеводная часть | | Агликон. часть | |
| | | СН | ОН | NH | COOH |
| 1 |  | 3,73-3,9м. (6H) | 4,0-4,1 с (4 ОН) | 5,15д (2H) | 4,8м (1H) |
| 2 |  | 3,7-3,9м. (6H) | 3,97-4,1 с (4 ОН) | 5,15д (2H) | 4,7 м (1H) |

По данным спектра ПМР N-(β-D-глюкопиранозилкарбамоил)лизина, структуру полученных продуктов представляет собой соединения, образованные из гликозиламидной связи с β-расположением. В спектре проявляются характерные сигналы протонов углеводного кольца в виде мультиплета с центром при 3,7 м.д.- 3,9 м.д. Сигнал, принадлежащий

NH-протону, связанный с β-глюкопиранозным остатком, проявляется в виде дублета при δ =5,15 м.д. Протоны аминокислотного остатка наблюдается 3.2 м.д. в виде уширенного синглета и в виде триплета NH₂ группы в области 3 м.д. Сигналы протона карбонильной группы наблюдается в области 4,7 м.д (табл. 4).

Таблица 4. Химические сдвиги ¹³C ЯМР в спектрах N-(β-D-глюко(галакто)пиранозилкарбамоил)гистидина и N-(β-D галактопиранозилкарбамоил)лизина

| № | R | Углеводная часть | | | | | | Агликоновая часть | | | | | |
|---|--------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | C=O | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ |
| 1 | Соединение-3 | 82,8 | 70,5 | 74,6 | 69,9 | 78,1 | 62,2 | 135,3 118,9 | 54,8 | 28,1 | 27,0 | - | - |
| 2 | Соединение-5 | 82,9 | 70,9 | 74,7 | 70,0 | 77,5 | 62,2 | 156,9 128,6 | 55,8 | 27,6 | 22,7 | 31,1 | 40,3 |

В ¹³C ЯМР спектрах N-(β-D-глюкопиранозилкарбамоил)лизина, сигналы углерода углеводного кольца находятся между 62,2-82,9 м.д. т.к., C₁ (82,9 м.д); C₂ (70,9 м.д); C₃ (74,7 м.д); C₄ (70,0 м.д); C₅ (77,5 м.д); C₆ (62,2 м.д), что также свидетельствует о β-конфигурации гликозидной связи. Сигналы в области δ 62.3 м.д. и δ 70.5 м.д. говорят о том, что гликозидный остаток в обсуждаемых соединениях находится в пиранозной форме. Химические сдвиги атомов углерода лизина находятся в поле C₁₀ (22,7 м.д); C₉ (27,6 м.д); C₁₂ (40,3 м.д); C₁₁ (31,1 м.д); C₈ (55,8 м.д). Сигналы атомов углерода C=O находятся в области 55,8 и 156,9 м.д.

При определении индивидуальности новых соединений не найдено соответствующие сигналы гидрохлоридов, т.к. есть вероятность, что гидрохлориды остаются в маточном растворе.

Совокупность спектральных характеристик синтезированных соединений служит доказательством того, что все полученные соединения являются индивидуальными веществами

Таким образом, проведены экспериментальные исследования, которые подтверждают, что при взаимодействии N-метил-NI-(β-D-глюкопиранозил)-N-нитрозомочевины с гидрохлоридом

гистидина и гидрохлоридом лизина, в водно-спиртовой среде происходит образование углеводных производных аминокислот, который в перспективе открывает новые возможности синтезировать углеводных производных аминокислот с гликозиламидными связями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Идентификация синтезируемых соединений осуществлялась с помощью методов тонкослойной хроматографии на Silufol, ИК-, ЯМР-¹³C-, ¹H-спектроскопией и элементного анализа.

Спектры ¹³C ЯМР были сняты на приборе «Bruker AM-300, SF=75,47MHz» с рабочей частотой 126 МГц при температуре 295°K, где в качестве внутреннего стандарта использовался ТМС. Спектры сняты в дейтерированных растворителях - ДМСО- d₆. ¹H ЯМР -спектры были сняты на приборе «Bruker AM-300, SF=300,13MHz» с рабочей частотой 500 МГц при температуре 293°K, где в качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Спектры сняты в дейтерированных растворителях - ДМСО - d₆.

ИК-спектры полученных соединений были получены на спектрофотометрах ИКС-29, Specord M-80 с программой «Soft Spectra», «Spectrum VX II» Фурье-ИК-спектрометр

«Nicolet Avatar 370» DTGS фирмы Electron Corporation в области 500-4000 см⁻¹ (прессование с KBr).

Температуру плавления синтезируемых соединений измеряли на микронагревательном столике Voetuis. Скорость подъема температуры на столике составляла 40С в минуту.

Элементным анализом полученных соединений определено методами Кулонометрическим, Дюмо-Прегля и Шёнигера на приборе ВМ-20 (ВЛМ-20г-М), СМД-1000 (ВЛМ-1г), аппарат Киппа, электрическая печь на 500-5800С, трубка для сожжения горелка, Z-образная трубка, газометр с воронкой V=10л и микроазотометр.

Контроль за ходом реакции и чистотой синтезированных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» (сорбент: силикагель), при использовании следующих систем: хлороформ-этанол (3:1), этанол-вода (3:1).

Синтез N-(β-D-глюкопиранозилкарбамоил) лизина (V)

В колбу, снабженную магнитной мешалкой и термометром, поместили 0,1322 г (0,05 моль) N-метил-N¹-(β-D-глюкопиранозил)-N-нитрозомочевины и 6 мл этилового спирта и при комнатной температуре прибавили при интенсивном перемешивании 0,0913 (0,05 моль) гидрохлорид лизина. После прибавления гидрохлорид лизина реакционную массу продолжали перемешивать 1 час при комнатной температуре, затем вся масса растворилась. Колбу поместили на водяную

баню с температурой бани 60-70оС и перемешивали в течение 40 мин. Реакционную массу оставили при комнатной температуре до следующего утра. Выпал белый осадок. Осадок отфильтровали, перекристализовали промыли этанолом и высушили в эксикаторе над CaCl₂. Выход 0,068г (51%), т.пл. 201-203оС, Rf=0,567 (этанол-вода 3:1).

Литература

1. Combination of recombinant human growth hormone and glutamine-enriched total parenteral nutrition to surgical patients: effects on circulating amino acids / O. Kolstad, T.G. Jenssen, O.C. Ingebretsen, [et al.] // Clin. Nutr. 2001. – V. 20, N.6 – P. 503-510.
2. Аминокислоты в медицине / В.И. Западнюк, Л.П. Купраш, М.С. Заика // Киев: Здоров, я. – 1982. – 200с.
3. Amino acids (Chemistry, Biology, Medicine) / Eds. C. Lubec, J.A. Rosental // N.Y.: Escom. – 1990. – 1196 p.

УДК 547.466(575.2) (04)

Шапакова Чынара Кубанычбековна, к.х.н.
Касымова Соянза Мумузовна, н.с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ А - АМИНОКИСЛОТ

Аннотация. В статье приведены перспективы применения аминокислот в разных отраслях промышленности.

Ключевые слова: α - аминокислоты, фармакологические свойства, противоопухолевая активность, лекарственные препараты, пищевая промышленность

ОПТИКАЛЫК ЖАКТАН АКТИВДҮҮ А - АМИНОКИСЛОТАЛАРЫН КОЛДОНУУНУН КЕЛЕЧЕГИ

Аннотация. Макалада аминкислоталарынын өнөр жайдын ар түрдүү тармагында колдонуунун артыкчылыгы каралган.

Негизги сөздөр: α - аминкислоталары, фармакологиялык касиеттер, шишикке каршы активдүүлүк, дары каражаттары, тамак-аш өнөр жайы.

THE PROSPECTS APPLICATIONS OF OPTICALLY ACTIVE OF A - AMINOACIDS

Abstract. In given article are brought prospects applications of aminoacids in various industries.

Key words: α -aminoacids, pharmacological properties, anticancer activity, pharmaceuticals, food industry.

Аминокислоты наряду с витаминами, гормонами, ферментами являются необходимыми компонентами жизнедеятельности организма. Отсутствие, недостаток, а иногда избыток этих веществ или нарушение их обмена приводит к развитию различных болезней. Некоторые из этих болезней поддаются лечению с помощью аминокислотных диет и витаминотерапии.

Многие современные терапевтические средства основаны на эффективном вмешательстве в развитие клеток путем введения в организм свободных аминокислот и их производных. Способность некоторых производных аминокислот избирательно блокировать процессы в чужеродных клетках используется, в частности, в борьбе со злокачественными опухолями. По имеющимся данным, для фармацевтических целей используются около 20

аминокислот мирового производства, так как для фармакологии требуются аминокислоты самого высокого качества. Такие аминокислоты, как метионин, гистидин, глутаминовая кислота, глицин, уже давно используются в готовых лекарственных формах [1,2,3]. Большие перспективы открываются для применения и других аминокислот в качестве активных составных частей лекарств и различных вспомогательных средств или сочетании с другими лекарствами. Для получения новых препаратов в фармакологии широко используется принцип модификации молекул различных физиологически активных соединений, в том числе и аминокислот. Это позволяет в ряде случаев улучшить фармакологические и лечебные свойства исходного соединения –повысить активность препарата и избирательность его

действия (и тем самым уменьшить побочные эффекты), снизить токсичность. О возросшем интересе к этому классу соединений свидетельствует значительное число патентов, появившихся в последние годы и посвященных использованию производных аминокислот как лекарств для лечения болезней головного мозга, в качестве тонизирующих препаратов, противоопухолевых, антибактериальных и других средств. Аминокислоты, применяемые для лечения заболеваний печени, по механизму действия делятся на две группы. К первой относятся аргинин, орнитин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, активирующие цикл мочевины, который служит основным путем вывода аммиака и главной формой выделения белкового азота из организма; ко второй – метионин и цистеин – аминокислоты, предотвращающие ожирение и другие болезни печени, такие как цирроз. Использование аргинина в медицине обуславливаются его важной физиологической ролью[1]. Считают, что утомление, общая усталость связаны с повышением содержания аммиака в крови, поэтому аргинин может применяться как при болезнях печени, так и при отравлении аммиаком и входит в состав различных тонизирующих препаратов. По мнению специалистов, химиотерапия рака станет весьма эффективной, если удастся синтезировать такие соединения, которые бы избирательно накапливались в опухолевых клетках. С этой точки зрения интересны производные аминокислот. Высокая противоопухолевая активность препаратов, содержащих в своей молекуле остаток фенилаланина, стимулировала целую серию работ по направленному синтезу противоопухолевых соединений[4]. Также широко ведутся поисковые работы в области синтеза цитостатических производных других аминокислот и пептидов. Другой подход к этой проблеме заключается в выяснении требований специфических опухолевых клеток к определенным аминокислотам и последующей проверке соответствующих аналогов в качестве противоопухолевых агентов. В результате экспериментов на животных найдено, что некоторые производные цистеина проявляют противоопухолевую активность. Исследования такого рода могут привести к созданию новых эффективных лекарств[5]. Важной и интересной областью применения аминокислот является направленный биосинтез ряда антибиотиков, управляющий при этом биосинтетической активностью микроорганизмов. Добавление в среду отдельных аминокислот, принимающих участие в обме-

не веществ, позволяет целенаправленно изменять биохимическую деятельность микроба и синтезировать преимущественно один из ряда возможных антибиотиков или получать препараты с новыми свойствами [5]. Часто применение аминокислот благодаря их физико-химическим свойствам позволяет улучшить фармакологические свойства готового лекарства - повысить активность, продлить или уменьшить действие препарата, повысить его стойкость и сделать эффективным, снизить токсичность и т.д. Кроме того имеется ряд патентов на использование некоторых производных аминокислот в стоматологии.

В косметические изделия аминокислоты стали вводить, используя их защитное действие против бактерий, а также учитывая благоприятное физиологическое влияние на кожу. Аминокислоты используются в кремах и укрепляющих средствах для волос в качестве питательных веществ, усиливающих блеск волос и придающих им мягкость. Особенно благоприятное действие на волосы оказывает цистеин и его производные, которые могут использоваться как восстановители для холодной завивки волос. Производные цистеина и метионина предложены в различных композициях по уходу за волосами, освобождающих их от избытка жира. Большое внимание в косметике уделяется так называемому природному и увлажняющему фактору. Установлено, что сухость кожи вызывается не потерей жировых веществ из рогового слоя, а потерей природного увлажняющего фактора, который играет важную роль в сохранении воды. Так как его главными компонентами является глицин, треонин, аланин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, то регулирование нормальной функции кожи основано на применении в косметике различных аминокислот, их производных и белковых гидролизатов[6]. Кроме того, используются продукты конденсации аминокислот и сахаров в качестве питательных веществ и увлажняющих агентов. Аминокислоты как увлажняющие и антисептические агенты входят в состав кремов для кожи и зубных паст. Разнообразно применение в косметике аспарагиновой кислоты и их производных. Например, соли аспарагиновой кислоты и светочувствительные пигменты применяются для лечения дерматитов[6]. Недостатком аминокислот, с точки зрения применения в косметике, является затруднительное впитывание их кожей, что можно устранить совместным использованием аминокислот и алкалоидов.

Главным потребителем аминокислот является

пищевая промышленность. Самое большое распространение в пищевой промышленности получила глутаминовая кислота, натриевая соль которой – эффективный усилитель вкуса. Отдельные аминокислоты и их смеси могут входить в композиции, имитирующие вкус и запах природных продуктов питания. Цистеин и цистин являются важными составными частями в создании «мясных запахов» [7]. В будущем такие синтетические композиции приобретут особую актуальность в связи с синтезом искусственной пищи. С развитием пищевой промышленности возрастает потребность в больших количествах антиокислителей. Антиокислительные свойства метионина известны давно, он широко применяется в пищевых маслах и жирах, где проявляет сильный эффект, оказывая при этом положительное влияние на органолептические показатели продуктов. Производные такого важного класса биологически активных природных соединений, как аминокислоты, послужили предметом многочисленных исследований. Таким образом, становится очевидным, что аминокислоты и их производные выполняют важную роль в регуляции биохимических и физиологических процессов, а также применяются в различных направлениях. Вышеизложенные свидетельствуют о перспективности поиска новых физиологически активных соединений на основе аминокислот и их производных, которые влияют на центральную нервную систему и обладают противоопухолевыми, антивирусными, антимикробными и фунгицидными свойствами. Поэтому в целях расширения сферы применения аминокислот и их производных в качестве лекарственных средств, косметических препаратов, пищевой промышленности и кормовых добавок необходимы дальнейшие разработки и исследования.

Литература

1. Андреев А.Л. Лечебное применение аминокислот. Труды конференции по производству и использованию аминокислот в медицине. - М., 1960. - С.15-17.
2. Бакасова З.Б. Физиологически активные соединения аминокислот // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Аминокислоты для сельского хозяйства, пищевой промышленности, здравоохранения и научных исследований», - Фрунзе, 1988. - С.153-157.
3. Бакасова З.Б., Касымова С.М., Токторбаев Т. Применение соединений аминокислот с солями микроэлементов и повышения продуктивности сельскохозяйственных животных. // Тез. докл. 1 Всесоюз. совещан. «Белково-аминокислотное питание сельскохозяйственных животных» - Калуга., 1986. - С.7.
4. Свойства ароматических, гетероциклических и алифатических ω -аминокислот / А.Д.Неклюдов. // Антибиотики и химиотерапия. - М.: Медицина. - 1990. - Т.35. - №5, - С.51-54.
5. Синтез и биологическая активность амидов и пептидов 4-[бис-(2-хлорэтил)амино] L-, D- и DL-фенилаланина / В.П.Краснов, Е.А.Жданова, Л.И.Смирнова. // Журнал успеши химии. - М.: Наука. - 1995, - Т.64. - №11, - С.1121-1138.
6. Procédé de composition de bronze en deux Phases. / Torel Jean Noel. Заявка 2612776. Франция, МКИ⁴ А61К 7/42; С07С 101/04. № 8704154, Оpubл. 30.09.88.
7. Садовникова М.С., Беликов В.М. Применение аминокислот в промышленности и фармакологии. - М., 1977, - С. 1-9, 22-30.

УДК 581.5 (575.2) (04)

Шалпыков Кайыркул Тункатарович, д.б.н., профессор,
Рогова Наталья Александровна, зав. лаб.,
Измайлова Эльмира Осмоновна, к.б.н., с.н.с.,
Долотбаков Айбек Канатбекович, зав. экспериментальным цехом.

СЫРЬЕВЫЕ ЗАПАСЫ АКОНИТА БЕЛОУСТОГО (*ACONITUM LEUCOSTOMUM* WOROSCH.) И СОЛОДКИ УРАЛЬСКОЙ (*GLYCYRRHIZA URALENSIS* FISCH.), ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ИССЫК-КУЛЬСКОЙ КОТЛОВИНЕ

Аннотация. Проведены экспедиционные обследования запасов сырья естественных местообитаний аконита белоустого и солодки уральской в Иссык-Кульской котловине. Выявлено 10 крупных массивов аконита белоустого с общей площадью 7708 га, биологическим запасом корней 4463,3 тонн, эксплуатационным запасом 2856,2 тонн, а также 9 массивов солодки уральской с общей площадью 1063 га, биологическим запасом корней 1153,8 тонн, эксплуатационным запасом 576,9 тонн.

Ключевые слова: аконит белоустый, солодка уральская, биологический запас, эксплуатационный запас.

ЫСЫК-КӨЛ ОЙДУҢУНДА ӨСКӨН АК ТЕМГИЛДҮҮ УУ КОРГОШУНДУН (*ACONITUM LEUCOSTOMUM* WOROSCH) ЖАНА КЫЗЫЛ МЫЯНЫН (*GLYCYRRHIZA URALENSIS* FISCH) СЫРЬЁЛУК ӨЛЧӨМДӨРҮ

Аннотация. Экспедициялык изилдөөлөрдүн натыйжасында Ысык-Көл ойдуңунда табигый өскөн ак темгилдүү уу коргошундун жана урал кызыл мыянын сырьюлук өлчөмү аныкталды. Ак темгилдүү уу коргошундун 7708 га аянтта 10 ири өлчөмү өскөн аймактары аныкталып, биологиялык өлчөмү 4463,3 тоннаны, эксплуатациялык өлчөмү 2856,2 тоннаны түздү; урал кызыл мыясынын 1063 га аянтта 9 алкагы белгиленип, биологиялык өлчөмү 1153,8 тоннаны, эксплуатациялык өлчөмү 576,9 тоннага барабар экендиги аныкталды.

Негизги сөздөр: ак темгилдүү уу коргошун, урал кызыл мыясы, биологиялык өлчөмү, эксплуатациялык өлчөмү.

RAW MATERIALS OF ACONITE (*ACONITUM LEUCOSTOMUM* WOROSCH.) AND LICORICE OF THE URALS (*GLYCYRRHIZA URALENSIS* FISCH.), WHICH GROW IN THE ISSYK-KUL REGION

Abstract. Expeditionary surveys of stocks of raw material of natural habitats of aconite and white licorice in the Issyk-Kul basin were carried out. 10 large aconite blocks of white-tailed with a total area of 7708 hectares, a biological reserve of roots of 4463,3 tons, an operational reserve of 2856,2 tons, as well as nine tracts of licorice of the Urals with a total area of 1063 hectares, a biological reserve of roots of 1153,8 tons, an operational reserve of 576, 9 tons.

Key words: aconite white-tailed, licorice Ural, biological stock, operational reserve.

Растения Кыргызстана являются источником ценного растительного сырья для получения лекарственных препаратов. Одними из наиболее востребованных источников лекарственного сырья являются корни аконита белоустого и солодки уральской. Особенно значительные места произрастания этих растений сосредоточены в Иссык-Кульской котловине.

В 2007 году проводилось определение запасов аконита белоустого и солодки уральской на «Биосферной территории Иссык-Кель [1], выявлено состояние массивов и даны рекомендации по заготовке корней.

За время экспедиции 2017 г. проведено обследование местообитаний аконита белоустого и солодки уральской в Иссык-Кульской котловине и в ущельях Кунгей и Терской Ала-Тоо, определены биологический и эксплуатационный запасы сырья

Аконит белоустый (*Aconitum leucostomum* Worosch.) – многолетнее травянистое растение высотой до 200 см, листья до 20 см длины и 40 см ширины, пальчато надрезанные почти на 9/10 пластинки на 5-11 широких, почти треугольных сегментов, кожистые, сверху голые, снизу, особенно по выдающимся жилкам, покрыты короткими густыми волосками. Многочисленные цветки грязно-фиолетовые, в зеве почти белые, расположены в густом соцветии с мощной главной осью. Семена трехгранные, поперечно морщинистые. Корни шнуровидные, плотносетчато срастающиеся.

В Кыргызстане аконит белоустый произрастает, кроме Прииссыккуля, в северной части республики, в Центральном и Западном Тянь-Шане [2] в среднем поясе гор на высокогорных лугах, по берегам рек и ручьев.

Нами выявлено 10 местообитаний аконита белоустого общей площадью 7708 га. Основные площади его сосредоточены в восточной части Иссык-Кульской котловины.

Ущелье Чон Кызыл Суу. Аконит белоустый произрастает на высоте от 2250 до 2426 м над уровнем моря среди зарослей ели Шренка (Е.тянь-шаньская) – *Picea schrenkiana* (*P.tianschanica*), которая составляет первый ярус. Ассоциация: манжетково-аконитово-злаково-разнотравная. Во втором ярусе преобладает аконит белоустый (*Aconitum leucostomum*) высотой до 1,5 м. Нижний ярус занимают злаки: мятлик луговой (*Poa pratensis*), коотконожка перистая (*Brachypodium pinnatum*) и разнотравье с преобладанием манжетки отклоненноволокнистой (*Alchemilla retropilosa*).

В нижней части местообитания аконит белоустый произрастает разреженно – на 100 м², в среднем, 11 кустов, в которых от 2 до 20 побегов высотой 70 - 160 см, причем, более 50 % их с генеративными побегами. По мере увеличения высоты над уровнем моря, увеличивается плотность зарослей до 39 кустов на 100 м². В генеративной фазе здесь до 70 % растений. Вес воздушно сухих корней с 1 м², в среднем, 60 г. Данные по биологическому и эксплуатационному запасам представлены в таблице 1.

Ущелье Жети Огуз. Единичные кусты аконита белоустого встречаются начиная с высоты 1964 м над у. м. В средней части ущелья на высоте 2178 м над у. м. в зоне елового леса с кустарниковой растительностью и по пойме реки аконит белоустый занимает площадь около 40 га. Ассоциация – елово-кустарниково-аконитово-разнотравная. 1 ярус - ель Шренка (Е.тянь-шаньская) – *Picea schrenkiana* (*P.tianschanica*); 2 ярус – жимолость узкоцветковая (*Lonicera stenantha*), барбарис крупноплодный (*Berberis sphaerocarpa*), шиповник (*Rosa* sp.); 3 ярус - аконит белоустый (*Aconitum leucostomum*); 4 ярус – разнотравье: манжетка отклоненноволокнистая (*Alchemilla retropilosa*), герань холмовая (*Geranium collinum*), подорожник большой (*Plantago major*), синюха кавказская (*Polemonium caucasicum*), сныть кашмирская (*Aegopodium kaschmiricum*), яснотка белая (*Lamium album*).

На 100 м² произрастает, в среднем, 68 экземпляров, более 60 % растений в генеративной фазе. Вес воздушно сухих корней с 1 м² - 115 г.

На высоте 2278 м над ур. м., на жайлоо Кок Жайык, аконит белоустый произрастает на площади 3 га в аконитово-разнотравной ассоциации. 1 ярус – аконит белоустый высотой до 120 см; 2 ярус - разнотравье: тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*), манжетка отклоненноволокнистая (*Alchemilla retropilosa*), тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*), подорожник большой (*Plantago major*) и др. В данной местности проводится интенсивный выпас скота. На 100 м², в среднем, 52 куста аконита белоустого, в том числе, около половины кустов (46 %) имеют от 2 до 6 генеративных побегов. Вес воздушно сухих корней с 1 м², в среднем, 80 г.

В том же ущелье, на высоте 2284 м над ур. м., обнаружен огороженный участок площадью 3 га с естественной растительностью с преобладанием аконита белоустого. Ассоциация - аконитово-манжетково-злаково-раз-

нотравная. 1 ярус - аконит белоустый; 2 ярус – купальница алтайская (*Trollius altaicus*), герань холмовая (*Geranium collinum*), подорожник большой (*Plantago major*), сныть кашмирская (*Aegopodium kaschmiricum*), яснотка белая (*Lamium album*), мятлик сибирский (*Poa sibirica*), мятлик луговой (*Poa pratensis*), ежа сборная (*Dactylis glomerata*).

Аконит белоустый на данном участке высотой до 160 см, в 1 кусте, в среднем, 8 побегов (2-16). Отмечена значительная плотность произрастания растений – на 100 м² - до 280 (в среднем 140) кустов, молодые растения с 1-3 розеточными листьями составляют 18 %. Вес воздушно сухих корней с 1 м², в среднем, 185 г, что более, чем в 2 раза выше по сравнению с поясом кустарниковой растительности.

Ущелье Каракол, бассейн р. Каракол. Аконит белоустый произрастает на пологом склоне перед ельниками на высоте от 2057 до 2295 м над ур. м. на площади 147 га. Ассоциация - аконитово-манжетково-злаково-разнотравная. 1 ярус – аконит белоустый (*Aconitum leucostomum*); 2 ярус – душица обыкновенная (*Origanum vulgare*), тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*), полынь эстрагон (*Artemisia dracuncululus*) др.; 3 ярус - мятлик луговой (*Poa pratensis*), ежа сборная (*Dactylis glomerata*), герань холмовая (*Geranium collinum*), клевер луговой (*Trifolium pratense*).

На 100 м² насчитывается в, среднем, 65 растений, из них 70 % с генеративными побегами. С 1 м² получено, в среднем, 77 г воздушно сухих корней.

Ущелье Арашан. Местность выше с. Боз Учук. Аконит белоустый распространен, в основном, на северных склонах на высоте от 2145 до 2207 м над ур. м. на площади 60 га.

В нижней части ущелья, на высоте 2145 м над ур. м., данное растение произрастает в аконитово-щавелево-разнотравной ассоциации. 1 ярус - аконит белоустый (*Aconitum leucostomum*); щавель памирский (*Rumex pamiricus*); 2 ярус – лопух гладкосемянный (*Arctium leiospermum*); 3 ярус – разнотравье: клевер луговой (*Trifolium pratense*), клевер ползучий (*Trifolium repens*), манжетка отклоненноволосистая (*Alchemilla retropilosa*), сныть кашмирская (*Aegopodium kaschmiricum*), подорожник большой (*Plantago major*).

В средней части ущелья, на высоте 2198 м над у. м., в начале лесного пояса, аконит белоустый распространен в аконитово-чечмерицево-разнотравной ассоциации. 1 ярус - ель Шренка (Е.тяньшанская) – *Picea schrenkiana*

(*P.tianschanica*); 2 ярус – рябина тяньшанская (*Sorbus tianschanica*), жимолость узкоцветковая (*Lonicera stenantha*), барбарис крупноплодный (*Berberis sphaerocarpa*), шиповник (*Rosa* sp.), смородина Мейера (*Ribes meyeri*); 3 ярус - аконит белоустый (*Aconitum leucostomum*), чемерица Лобеля (*Veratrum lobelianum*), щавель памирский (*Rumex pamiricus*), крапива двудомная (*Urtica dioica*), чертополох колючий (*Carduus acanthoides*).

По всему ущелью аконит белоустый распределен равномерно, состояние растений отличается незначительно. Только в верховье ущелья, на высоте 2207 м над ур. м, встречаются единичные экземпляры. На 100 м², в среднем, произрастает 55 экземпляров, причем, более половины - с генеративными побегами высотой 1,5 -2,0 м. Молодые особи (с 2-3 листьями) составляют около 20 %. Средний вес 1 корня (воздушно-сухой) - 143 г.

Бассейн р. Жергалан. Аконит белоустый распространен в лесной зоне на высоте от 1947 до 2149 м над ур. м., занимая площадь 300 га. Ассоциация - аконитово-разнотравная. 1 ярус - ель Шренка (Е.тянь-шанская) – *Picea schrenkiana* (*P.tianschanica*); 2 ярус - аконит белоустый (*Aconitum leucostomum*); 3 ярус – разнотравье: сныть кашмирская (*Aegopodium kaschmiricum*), подорожник большой (*Plantago major*), полынь эстрагон (*Artemisia dracuncululus*), котовник венгерский (*Nepeta pannonica*), полынь горькая (*Artemisia absinthium*), герань холмовая (*Geranium collinum*), яснотка белая (*Lamium album*), цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus*).

На 100 м², в среднем, 44 экземпляра, плодоносящие растения составляют более 60 %. Вес воздушно сухих корней с 1 м², в среднем, 97 г.

Местность Шахты Жергалан. Аконит белоустый занимает площадь 300 га на высоте от 2259 до 2318 м над ур. м. Ассоциация - чечмерицево-аконитово-разнотравная. 1 ярус - аконит белоустый (*Aconitum leucostomum*); 2 ярус - чемерица Лобеля (*Veratrum lobelianum*); 3 ярус – разнотравье: герань холмовая (*Geranium collinum*), кровохлебка альпийская (*Sanguisorba alpina*), подорожник большой (*Plantago major*), клевер луговой (*Trifolium pratense*), клевер ползучий (*Trifolium repens*), василистник вонючий (*Thalictrum foetidum*), горечавка Кирилова (*Gentiana kirilowii*).

На 100 м² насчитывается, местами, до 80 экземпляров, в генеративной фазе находится более половины растений. Средний вес 1 корня 60 г (20-85). Заготовки в этой местности про-

водились в 2005-2006 годах [1]. В настоящее время заросли полностью восстановились.

Урочище Тургенъ. Акони́т белоу́стый произрастает в лесной зоне на площади 330 га в аконитово-чемерицево-разнотравном сообществе на высоте от 2220 до 2662 м над ур. м. 1 ярус - ель Шренка (Е.тянь-шаньская) – *Picea schrenkiana* (*P.tianschanica*); 2 ярус - аконит белоу́стый (*Aconitum leucostomum*), чемерица Лобеля (*Veratrum lobelianum*); аконит джунгарский (*Aconitum soongaricum*); 3 ярус – разнотравье: цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus*), сныть кашмирская (*Aegopodium kaschmiricum*), подорожник большой (*Plantago major*), полынь эстрагон (*Artemisia dracunculus*), котовник венгерский (*Nepeta pannonica*), полынь горькая (*Artemisia absinthium*), герань холмовая (*Geranium collinum*), яснотка белая (*Lamium album*), мать-и-мачеха обыкновенная (*Tussilago farfara*).

На 100 м² от 28 до 130 экземпляров (в среднем – 64), причем, 60 % растений имеют генеративные побеги. Максимальный вес 1 корня 130 г, средний – 65 г.

Семеновское ущелье, местность Арал. Акони́т белоу́стый произрастает на высоте от 2248 до 2359 м над у. м. на площади примерно 4000 га. Ассоциация – аконитово-разнотравная. 1 ярус - аконит белоу́стый (*Aconitum leucostomum*), аконит джунгарский (*Aconitum soongaricum*), крапива двудомная (*Urtica dioica*); 2 ярус – разнотравье: манжетка отклоненно-волосистая (*Alchemilla retropilosa*), осока (*Carex* sp.), подорожник большой (*Plantago major*), клевер ползучий (*Trifolium repens*), астрагал (*Astragalus* sp.).

Акони́т белоу́стый произрастает довольно изреженно – на 100 м², в среднем, 21 растение (8-43), из них 70 % с генеративными побегами. Средний вес одного корня в воздушно сухом состоянии 62 г.

Верхнее течение р. Каркыра. Акони́т белоу́стый встречается на высоте от 1992 до 2570 м над ур. м. на площади 1520 га. Ассоциация аконитово-чемерицево-разнотравная. 1 ярус - аконит белоу́стый (*Aconitum leucostomum*), чемерица Лобеля (*Veratrum lobelianum*); 2 ярус – зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum*), душица обыкновенная (*Origanum vulgare*), герань холмовая (*Geranium collinum*), сныть кашмирская (*Aegopodium kaschmiricum*), лютик изящный (*Ranunculus pulchellus*), пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare*). На 100 м² насчитывается до 50 кустов, вес воздушно-сухих корней с 1 м² 72 г.

Местность Сан Таш, район между 3 и 4 фермами. Акони́т белоу́стый произрастает на высоте от 1992 до 2002 м над ур. м. в аконитово-чемерицево-разнотравной ассоциации. 1 ярус составляют аконит белоу́стый (*Aconitum leucostomum*) и чемерица Лобеля (*Veratrum lobelianum*); 2 ярус душица обыкновенная (*Origanum vulgare*), зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum*), герань холмовая (*Geranium collinum*), ежа сборная (*Dactylis glomerata*), овсяница валлисская (*Festuca valesiaca*). Площадь местообитания -300 га. На 100 м² отмечено, в среднем, 41 растение аконита белоустого, более половины из них с генеративными побегами. Урожайность с 1 м² - 65 г корней в воздушно сухом состоянии.

Таблица 1. Запасы воздушно-сухого сырья корней Аконита белоустого (*Aconitum leucostomum*) в Иссык-Кульской котловине

| № п/п | Местность | Площадь, га | П р о д у к - т и в - н о с т ь, кг/га | Б и о л о г и - ч е - с к и й з а п а с, т | Эксплуатацион ный запас, т |
|-------|--|-------------|---|---|-------------------------------|
| 1 | Ущ. Чон Кызыл Суу | 30 | 600 | 18,0 | 11,5 |
| 2 | Басс. р. Жети-Огуз (нижняя часть) | 3 | 800 | 2,4 | 1,5 |
| | Там же (верхняя часть, участок огоро- жен) | 3 | 1850 | 5,6 | 3,6 |
| | Там же (средняя часть) | 40 | 1150 | 46,0 | 29,4 |
| 3 | Ущ. Каракол | 147 | 770 | 113,2 | 72,5 |
| 4 | Урочище Арашан, место выше с. Боз Учук, сев. берег реки Ак-Суу, | 60 | 900 | 54,0 | 34,6 |
| 6 | Лесничество Тургон, в сторону Сары Жаза | 330 | 1000 | 330,0 | 211,2 |
| 7 | Семеновское ущ., верховье, местность Арал | 4000 | 380 | 1520,0 | 972,8 |
| 8 | Верхнее течение р. Каркыра | 1520 | 720 | 1094,4 | 700,4 |
| 9 | Местность Сан Таш (между 3 и 4 фермой) | 300 | 650 | 195,0 | 124,8 |
| 10 | От эконоста в сторо- ну Жергалана | 710 | 520 | 369,2 | 236,3 |
| | Итого: | 7708 | 852,8 (средн.) | 4463,3 | 2856,5 |

Местность от Экопоста в сторону р. Жергалан. Акони́т белоу́стый произрастает на высоте от 1955 до 2050 м над ур. м. на площади около 710 га в аконитово-чемерицево-разнотравной ассоциации. Ярусность и состав травостоя такой же, как и в предыдущем местообитании. На 100 м² отмечено, в среднем, 43 экземпляра аконита белоустого, более 60 % с генеративными побегами. Вес воздушно сухих корней с 1 м² - 52 г.

Сравнивая результаты определения запасов корней аконита белоустого в 2017 г., с данными 2007 г. [1] можно отметить, что дополнительно выявленные местообитания дают значительную прибавку к биологическому и эксплуатационному запасам ценного лекарственного сырья.

Солодка уральская (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.) – давно известное лекарственное растение, широко распространенное на территории Кыргызстана. Особенно значительные запасы ее сосредоточены в Иссык-Кульской котловине. Так как корень солодки пользуется большим спросом, запасы его постепенно уменьшаются. В 2007 году проводилось определение запасов солодки на «Биосферной территории Иссык-Кель» [3], выявлено состояние массивов и даны рекомендации по заготовке корней.

Солодка уральская – многолетнее травянистое растение с мощным корнем и корневищем. Стебли прямые, высотой до 100 см, листья длиной до 25 см с 2-8 парами листочков, клейкие и блестящие. Цветки, с фиолетовым или белым венчиком, собраны в густые плотные кисти. Бобы серповидно изогнутые, тесно скученные и переплетенные в плотный клубок.

Осенью 2017 года нами проведено определение запасов солодки в Иссык-Кульской котловине. Здесь солодка произрастает на высоте от 1609 до 1720 м над у. м. на равнинных участках с серо-бурыми и песчаными почвами. На всех участках солодка доминирует в фитоценозах.

На южном побережье озера Иссык-Куль, в районе с. Отгук, в начале предгорий, на высоте 1618 м над у. м. солодка произрастает вдоль дороги в термопсисово-солодково-разнотравной ассоциации на площади 20 га. Общее проективное покрытие - 90 %. Первый ярус занимают злаки (*Phragmites communis*, *Eleusis* sp.); второй ярус – солодка уральская (*Glycyrrhiza uralensis*), донник лекарственный (*Melilotus officinalis*); третий ярус – термопсис туркестанский (*Thermopsis turkestanica*). На 1 м² произрастает, в среднем, 12 побегов, плодоношение

обильное. Вес воздушно сухих корней с 1 м² - 267 г. Биологический запас в данном местообитании 60,1 т.

Там же, но на побережье озера, на песчаной почве, в фитоценозе преобладает солодка уральская. Проективное покрытие 60-65 %. Ассоциация – солодково-злаково-термопсисовая. Ярусность такая же, как и в предыдущем местообитании. Кусты солодки значительно мельче, чем в предыдущем местообитании. На 1 м² насчитывается, в среднем, 7 побегов; плодоношение незначительное. Вес воздушно сухих корней с 1 м² 176 г. Площадь зарослей 20 га, биологический запас 35,2 т.

По этой же трассе от с. Барбулак до с. Каракоо на высоте 1720 м над ур. м. находится массив солодки уральской площадью 3,5 га. Почва серо-бурая. Ассоциация – солодково-злаково-термопсисовая. На 1 м² насчитывается 8 побегов, выход воздушно сухих корней 195 г/м². Биологический запас – 13,7 тонн.

На восточной части побережья оз. Иссык-Куль, в районе пансионата «Марко Поло», на высоте 1611 и 1609 м над ур. м. выявлены два массива солодки площадью 6 и 12,6 га, Ассоциация – солодково-полынно-чиевая. Первый ярус – чий блестящий (*Achnatherum splendens*), полынь эстрагон (*Artemisia dracuncululus*); второй ярус – солодка уральская (*Glycyrrhiza uralensis*), полынь однолетняя (*Artemisia annua*), полынь Тяньшанская (*Artemisia tianschanica*). Почва песчаная. Проективное покрытие солодки – 50%. На 1 м² отмечено 7 кустов, в каждом 1-3 побега высотой 40-50 см. Урожайность корней в обоих местообитаниях отличается незначительно: 202 и 230 г в воздушно сухом весе. Биологический запас 12,1 и 28,9 т соответственно.

В северной части побережья озера, в районе с. Орукту, на площади 100 га, солодка произрастает на высоте 1626 м над ур. м. Ассоциация – солодково-чиево-облепихово-разнотравная. Первый ярус – облепиха туркестанская (*Hippophae turkestanica*); второй ярус – чий блестящий (*Achnatherum splendens*), третий ярус занимает солодка уральская (*Glycyrrhiza uralensis*), четвертый ярус представлен разнотравьем: ирис солелюбивый (*Iris halophila*), термопсис туркестанский (*Thermopsis turkestanica*), морковь обыкновенная (*Daucus carota*), цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus*). На участке заготовка корней не проводилась. На 1 м² - 13 побегов, воздушно сухой вес корней 200 г. Биологический запас – 200 т.

Основные запасы солодки находятся непо-

средственно на побережье озера Иссык-Куль на песчаной почве, там же и проводятся массовые заготовки корней. В местности «Маяк» на высоте 1607-1615 м над у. м. выявлены три массива солодки общей площадью 895 га.

1. Массив расположен в посадках карагача. Ассоциация солодково-полынная. 1-й ярус – солодка уральская (*Glycyrrhiza uralensis*), чий блестящий (*Achnatherum splendens*); 2-й ярус – полынь однолетняя (*Artemisia annua*), лапчатка (*Potentilla supina*) и незначительное количество злаков. На 1 м², в среднем, 3 (1-5) куста солодки, вес воздушно сухих корней – 84 (44-112) г. Биологический запас корней 4,2 т.

2. Массив протяженностью 4 км, шириной 2,2 км расположен вдоль побережья озера. Ассоциация солодковая, изредка встречается татарник колючий (*Onopordum acanthium*).

На 1 м² от 13 до 21 побега высотой 40-50 см, плодоношение обильное. Местные жители утверждают, что заготовки в данном районе проводились 5-6 лет назад. По-видимому, массив восстановлен, урожай корней с 1 м² - 90 г, биологический запас -792 т.

3. Массив расположен около села Ынтымак на площади 10 га. Ассоциация чиево-солодково-разнотравная. 1 ярус - чий блестящий (*Achnatherum splendens*); 2 ярус – солодка уральская (*Glycyrrhiza uralensis*), 3 ярус – полынь однолетняя (*Artemisia annua*), лапчатка (*Potentilla supina*), белена черная (*Hyoscyamus niger*). На 1 м² в среднем 15 побегов, урожай подземной массы 76 г. Биологический запас -7,6 т. Итоговые данные по запасам корней солодки уральской представлены в таблице 2.

Таблица 2. Запасы воздушно-сухого сырья корней солодки уральской (*Glycyrrhiza uralensis*) в Иссык-Кульской котловине

| № п/п | Местность | Площадь, га | Продуктивность, кг/га | Биологический запас, т | Эксплуатационный запас, т |
|-------|-------------------------------------|-------------|------------------------|------------------------|---------------------------|
| 1 | Начало с. Оттук (от трассы к горам) | 22,5 | 2670 | 60,1 | 30,0 |
| 2 | Начало с. Оттук (от трассы к озеру) | 20 | 1760 | 35,2 | 17,6 |
| 3 | От с. Барбулак до с. Каракоо | 7 | 1950 | 13,7 | 6,9 |
| 4 | Район пансионата «Марко Поло» | 6 | 2020 | 12,1 | 6,0 |
| 5 | Там же | 12,6 | 2300 | 28,9 | 14,5 |
| 6 | Перед с. Орукту | 100 | 2000 | 200,0 | 100,0 |
| 7 | Местность Маяк (1-й массив) | 5 | 840 | 4,2 | 2,1 |
| 8 | Там же (2-й массив) | 880 | 900 | 792,0 | 396,0 |
| 9 | с. Ынтымак, район пансионата Ош ГУ | 10 | 760 | 7,6 | 3,8 |
| | Итого: | 1063 | 1688,9 (средн.) | 1153,8 | 576,9 |

Таким образом, в результате обследования местообитаний солодки уральской в Иссyk-Кульской котловине выявлено 9 массивов общей площадью 1063 га, биологический запас корней в воздушно сухом виде составляет 1153,8 тонн, эксплуатационный запас на данной площади – 576,9.

Все выявленные массивы могут быть использованы при заготовке корней аконита белоустого и солодки уральской со всеми заинтересованными сторонами, при лицензировании сбора лекарственных растений с последующей рекультивацией подвергнутых к заготовке участков.

Литература

1. Улеманн К., Казакбаева А., и др. Изучение сырьевых запасов важнейших лекарственных растений (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch. и *Aconitum leucostomum* Worosch.) и их использование на «Биосферной территории Иссyk-Кель. Материалы II Международного симпозиума (г. Бишкек, 2008 г.) Сохранение и устойчивое использование растительных ресурсов. - Бишкек, 2008. - С. 218-228.
2. Лазьков Г.А., Султанова Б.А. Кадастр флоры Кыргызстана. Сосудистые растения. - Бишкек, 2014. - С. 36, 60.
3. Шалпыков К.Т. Рациональное использование основных лекарственных и эфиромасличных растений Иссyk-Кульской котловины.- Бишкек, 2014. - С. 18-28.

УДК: 615.15:58(575.2) (04)

Шалпыков Кайыркул Тункатарович, д.б.н., проф.,
Султанов Нурлан Асанбаевич, национальный эксперт ЛСА,
Мусуралиев Канат Туратбекович, национальный эксперт ЛСА,
Тадаши Шимудзи, эксперт ЛСА

ПЕРВЫЕ СВЕДЕНИЯ ПО ИНТРОДУКЦИОННОМУ ИЗУЧЕНИЮ АЛТАЙСКИХ СОРТОВ ОБЛЕПИХИ В КЫРГЫЗСТАНЕ

Аннотация. В данной статье приведены результаты двухлетних интродукционных исследований Алтайских сортов облепихи в маточных питомниках лесхозов Кыргызстана. Оказалось, что различные сорта в различных почвенно-климатических условиях имеют разные адаптационные возможности. Изучены возможности размножения одревесневшими черенками.

Ключевые слова: облепиха, культурные сорта, интродукция, одревесневшие черенки.

ЧЫЧЫРКАНАКТЫН АЛТАЙ СОРТТОРУН КЫРГЫЗСТАНГА ИНТРОДУКЦИЯЛОО ИШТЕРИ БОЮНЧА БИРИНЧИ МААЛЫМАТТАР

Аннотация. Макалада чычырканактын токой чарбаларындагы энелик питомниктериндеги Алтай сортторун интродукциялоо иштери боюнча эки жылдык жыйынтыктар берилди. Ар кайсы сорттор ар башка топурактын жана климаттын шарттарына жараша ыңгайланышканы аныкталды. Жыгачтанган калемчелердин жардамы менен көбөйтүү иш чаралары изилденди.

Негизги сөздөр: чычырканак, маданий сорттор, интродукциялоо жыгачтанган калемчелер.

THE FIRST INFORMATION ON INTRODUCTORY STUDY OF THE ALTAI SEABUCKTHORN VARIETIES IN KYRGYZSTAN

Abstract. This article presents the results of two-year introductory studies of the Altai seabuckthorn varieties in the nursery nurseries of the leshozes of Kyrgyzstan. It turned out that different varieties in different soil and climatic conditions have different adaptive possibilities. The possibilities of reproduction by lignified cuttings were studied.

Key words: seabuckthorn, cultural varieties, introduction, lignified cuttings.

Ареал облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.) – этого пластичного, полиморфного вида, очень обширный. Западная граница – это прибрежная полоса юго-восточной Англии, а восточная – западные районы Китая Хэйбэй. Ареал облепихи по долготе протягивается между 2 и 115° восточной долготы, по широте – между 27° и 58°50 северной широты [1], т.е. является типичным представителем флоры Евразийского континента.

Ввиду интенсивного освоения припойменных земель под различные сельскохозяйственные земли, при строительстве автомобильных

дорог и др., естественные фитоценозы исчезли, или находятся на грани исчезновения.

Большой объем работ по изучению формового разнообразия дикорастущей облепихи, биохимического состава плодов и некоторых вопросов интродукции сортов из Алтая выполнены в Чуйской долине и в Прииссыккулье [2, 3]. В дикорастущих зарослях облепихи в поймах рек Джергалан, Тюп, Аксу.

Т.В. Малёной [3] выявлены более 40 форм. В работе приводятся данные о содержании биологически активных веществ для 9 отобранных форм облепихи.

Сотрудниками Института органической химии АН Кыргызской ССР, под руководством академика А.А.Алтымышева [4], проводились работы по изучению биохимического состава (как дикорастущих, так и интродуцированных сортов), а также вопросов влияния некоторых биологически активных веществ из плодов прииссыккульской облепихи на организм животных. Широко освещены в литературе данные о минеральном составе плодов, возможности получения прессового масла, а также пектиновых соединений из отходов производства сока и масла облепихи [5, 6, 7].

Не смотря на довольно широкое распространение в Кыргызстане, облепиха крайне слабо изучена. Из трудов последних лет необходимо отметить монографию З.Х.Сарымсакова «Облепиха крушиновидная в южном Кыргызстане» [8], где автором впервые в южном Кыргызстане освещаются вопросы фитоценологии вида, приводит характеристики основных формаций и ассоциаций облепихи. Дается биоморфологическая характеристика выявленных автором 43 форм облепихи местной популяции.

В Кыргызстане облепиха встречается повсеместно, в Иссык-Кульской, Кочкорской, Чуйской, Таласской, Суусамырской, Кетментюбинской, Ат-Башинской и др. долинах, в поймах крупных рек и других малых рек и саев.

По данным учета лесного фонда (2010) в пойменных лесах республики облепиха произрастает на площади 6,3 тыс. га.

В настоящее время Иссык-Кульской и Нарынской долине состояние естественных популяций облепихи в целом находятся в неудовлетворительном состоянии [9].

Облепиха крушиновидная издавна занимала обширные площади по всему побережью озера Иссык-Куль и в поймах крупных и малых рек региона. Многие годы облепиховые леса оставались ничейными, не охранялись и вследствие этого, сократились занимаемые ими площади, что привело к исчезновению места обитания растений и животных, нарушению прибрежной экосистемы в целом.

Как отмечают Л.М. Андрейченко [10], В.М. Ткаченко, Жумадылов А.Т. [11], облепиховые заросли Кыргызстана постепенно исчезают в результате антропогенного воздействия на них (рубки, пожары, чрезмерный выпас скота, добыча гравия и песка, устройство рисовых чеков, сенокосных угодий и под сельскохозяйственные культуры и т. д.).

С сожалением надо констатировать тот факт, что в республике, по крайней мере, в системе лесного хозяйства еще до 2017 года не созданы ни одного гектара культурных плантаций облепихи.

В начале мая (6 мая 2017 г.) нами в рамках совместного проекта Государственного агентства окружающей среды и лесного хозяйства при Правительстве Кыргызской Республики и Японского агентства международного сотрудничества (JICA): «Развитие сельского бизнеса на основе лесной продукции в Кыргызской Республике» получены 3141 саженцев культурных сортов облепихи, выведенных НИИ Садоводства Сибири им. М.А.Лисавенко, относящихся трем женским сортам: Елизавета, Иня, Джемовая и одного мужского сорта: Гном. Все сорта были распределены по лесхозам (Чуйский, Балыкчинский, Иссык-Кульский, Тюпский, Каракольский и Бакай-Атинский), на основе которых были созданы маточные питомники.

Характеристики сортов

Джемовая. Оригинатор: НИИСС имени М.А. Лисавенко, **Авторы:** Е.И. Пантелеева, Т.М. Плетнева, Ю.А. Зубарев, Т.М. Чепурнова, В.В. Курдюкова. Сорт выведен в НИИСС путем отбора среди сеянцев от свободного опыления сорта Превосходная. Год посева семян 1985. Принят на госсортоиспытание в 2001 г. Куст слаборослый, с округлой кроной средней густоты. Побеги светло-коричневые, прямые. Колючесть побегов отсутствует. Листья средних размеров, темно-зеленые, ланцетовидные, листовая пластинка слегка вогнутая. Плоды овальной формы, оранжево-красные, с ярким, большим пятном на верхушке плода и у основания плодоножки. Масса 100 плодов 60,0-73,0 г. Характер отрыва – полусухой, усилие отрыва – среднее. Срок созревания плодов позднелетний. В них содержится: сахаров – до 5,8 %, кислот – до 1,3 %, витамина С – до 154,0 мг%, каротиноидов – до 29,3 мг%, масла – до 10,2 %. Зимостойкость высокая.

Урожайность в 6-летнем возрасте – до 6,0, в 7-летнем – до 16,0 т/га (при схеме посадки 4 х 2 м). Начало плодоношения – на 4-й год после посадки. Сорт универсального назначения. Продукты переработки плодов обладают высоким качеством. Достоинства сорта: высокая урожайность, высокое содержание масла, каротиноидов и витамина С, высокие технологические качества плодов.

Елизавета. Оригинатор: НИИСС имени М.А. Лисавенко. **Авторы:** Е.И. Пантелеева, Т.М. Плетнева. Сорт выведен в НИИСС с использованием метода химического мутагенеза. Семена сорта Пантелеевская были обработаны в 1981 г. мутагеном ДЭС в концентрации 0,05 %. Принят на госсортоиспытание в 1997 г. Куст среднерослый, с овальной кроной средней густоты. Кора скелетных ветвей темно-коричневая. Колочность очень слабая. Побеги прямые, зеленовато-серые, междуузлия средней величины. Листья средней величины, ланцетной формы. Листовая пластинка вогнутая. Плоды крупные, масса 100 плодов 81,5-110,0 г, цилиндрические, оранжевые. Плодоножки длинные (5,0-6,0 мм), плоды расположены на ветвях рыхло. Характер отрыва полусухой, усилие отрыва плодов среднее. Вкус кисло-сладкий, с приятным ароматом. В них содержится: сахаров – 5,9-8,9 %, кислот – 1,1-1,6 %, витамина С – 71,3-100,0 мг%, масла – 4,4-5,1 %. Зимостойкость высокая. Урожайность в 6-летнем возрасте – 14,7, в 8-летнем – 18,0 т/га (при схеме посадки 4 х 2 м). Начало плодоношения на 4-й год после посадки. Сорт универсального назначения. Плоды пригодны для потребления в свежем виде и для различных видов переработки. Достоинства сорта: высокая урожайность, плоды хорошего вкуса, высокое содержание витамина С.

Иня. Оригинатор: НИИСС имени М.А. Лисавенко. **Авторы:** Е.И. Пантелеева, И.П. Калинина, Т.М. Плетнева, Е.Е. Шишкина. Сорт выведен в НИИСС с использованием метода химического мутагенеза путем обработки в 1981 г. семян сорта Пантелеевская нитрозодиметиллом в концентрации 0,012 % в институте химической физики АН СССР. Включен в Госреестр в 2001 г., допущен к использованию в Западно-Сибирском регионе. Куст древовидный, среднерослый, с плоско-округлой, разреженной кроной. Кора скелетных ветвей коричневая. Колочность слабая. Побеги прямые, коричневые с солнечной стороны, слабо опушенные, междуузлия средние. Листья крупные, ланцетовидной формы, желтовато-зеленые. Листовая пластинка плоская. Плоды крупные, масса 100 плодов 74,5-95,6 г, широкоовальные, красные, с большими яркоокрашенными пятнами у чашечки и основания плодоножки. Мякоть плотная, вкус сладковато-кислый, с ароматом. Плоды на ветвях расположены рыхло. Длина плодоножки 3-5 мм. Характер отрыва полусухой. Усилие отрыва плодов среднее. Созревают плоды 1-10 сентября. В них содержится: сахаров – 4,4-6,7 %, кислот – 1,6-2,9 %, витамина

С – 60,0-126,4 мг%, каротиноидов – 12,9-30,3 мг%, масла – 3,6-4,9 %. Зимостойкость высокая. Урожайность в 5-летнем возрасте 38,4 т/га (при схеме посадки 4 х 2 м). Скороплодность высокая. Начинает плодоносить на 2-й год после посадки. Сорт технического назначения. Плоды пригодны для различных видов переработки. Достоинства сорта: высокая скороплодность, высокая урожайность, крупноплодность, плотная мякоть. Недостатки: наличие незначительных колочек.

Ниже приводим небольшие характеристики маточных питомников в лесхозах страны.

Токмоцкий участок Чуйского лесхоза расположен на высоте 802 м над ур.м. в западной части г. Токмок. Площадь питомника составляет около 1000 м². Участок прямоугольной формы (Ширина с запада 10 м, с востока 22 м, длина с обеих сторон 100 м). Схема размещения саженцев женских экземпляров 3х0,6 м. Корни растений перед посадкой обработаны раствором корневина для улучшения корнеобразования и приживаемости.

Балыкчинский лесхоз. Питомник расположен на высоте 1642 м над ур. м. в восточной части г. Балыкчи. В связи с жесткими природно-климатическими условиями схема посадки была 1,5х0,5 м.

Участок Тегирменты, Иссык-Кульского лесхоза. Питомник расположен на высоте 2002 м над ур.м. В питомнике облепиху размещали по схеме 3х0,5 м.

Участок Май-Чункур, Тюпского лесхоза. Питомник расположен на высоте 1765 м над ур.м. Схема посадки саженцев 3х1 м.

Участок Кара-Жал, Каракольского лесхоза. Питомник расположен на высоте 1787 м над ур.м. Схема посадки саженцев 3х1 м.

Участок Кен-Арал, Бакай-Атинского лесхоза. Схема посадки 3х1 м.

В целях лучшей приживаемости, а также соблюдения всех агротехнических мероприятий по выращиванию саженцев облепихи в течение двух последующих год были проведены ежемесячные периодические мониторинговые посещения пилотные участки, особенно первые месяцы, после посадки саженцев. Даны научные консультации по проведению фенологических наблюдений, корректировке поливов, внекорневых подкормок, обработки стимуляторами роста, а также борьба с вредителями и болезнями.

Ответственными лицами по уходу за питомником заведены журналы учета проводимых агротехнических мероприятий на участке, а также метеорологических данных (максимальной и минимальной температуры воздуха, от-

носительной влажности воздуха, осадков, облачности).

Осенью 2017 года нами была проведена инвентаризация прижившихся саженцев по сортам и по участкам (табл. 1).

Таблица 1. **Количества живых саженцев без колючих сортов облепихи по лесхозам, октябрь 2017 г.**

| Лесхозы | сорта | | | | Общее кол-во, шт. |
|----------------|----------------|------------|-------------|---------------|-------------------|
| | Елизавета, шт. | Иня, шт. | Джемоя, шт. | Г н о м , шт. | |
| Чуйский | 124 | 134 | 148 | 27 | 433 |
| Бакай-Атинский | 94 | 63 | 85 | 9 | 251 |
| Иссык-Кульский | 82 | 40 | 61 | 36 | 219 |
| Балыкчинский | 57 | 35 | 68 | 10 | 170 |
| Тюпский | 101 | 87 | 116 | 28 | 332 |
| Каракольский | 19 | 3 | 12 | 13 | 47 |
| Итого: | 477 | 362 | 490 | 123 | 1452 |

Как видно из таблицы 1 общее количество прижившихся к осени саженцев облепихи составляет 1452 шт., из посаженных весной 2017 года, что составляет 46,23 %.

По лесхозам максимальное количество прижившихся отмечены в Чуйском лесхозе – 433 шт., затем в Тюпском – 332 шт. и самое минимальное - в Каракольском лесхозе, всего 47 шт. У остальных лесхозов колеблется от 170 шт. до 251 шт.

Сорт Елизавета по приживаемости максимально в Чуйском лесхозе – 124 шт., затем Тюпском – 101 шт. и Бакай-Атинском – 94 шт. Минимально прижились в Каракольском лесхозе – всего 19 шт.

Сорт Иня по приживаемости максимально в Чуйском лесхозе – 134 шт., затем Тюпском – 87 шт. и Бакай-Атинском – 63 шт., а в Каракольском – всего 3 шт.

Сорт Джемоя не плохо прижился в Чуйском лесхозе – 148 шт., затем Тюпском – 116

шт. и Бакай-Атинском – 85 шт., а в Каракольском – всего 12 шт.

Мужской сорт Гном по приживаемости максимально в Иссык-Кульском лесхозе – 36 шт., затем Тюпском – 27 шт. и Чуйском – 26 шт., а в Каракольском – всего 13 шт.

По нашему мнению на приживаемость саженцев облепихи повлияли сроки посадки – начало и середина мая, когда дневные температуры воздуха были жаркими, а также не подготовленность в некоторых лесхозах участков по посадки.

Работы по размножению облепихи одревесневшими черенками. Рано весной 2018 года нами были заготовлены черенки по размножению облепихи одревесневшими черенками из маточных питомников. К сентябрю месяца 2018 года произведен подсчет количества укоренённых черенков по лесхозам (табл.2).

Таблица 2. Результаты по укоренению одревесневшими черенками, Чуйский лесхоз

| Сорта | Весенняя посадка, шт. | Кол-во укоренившихся, шт. | % соотношение |
|---------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| Гном | 43 | 7 | 16,27 |
| Иня | 519 | 125 | 24,08 |
| Елизавета | 153 | 27 | 17,65 |
| Джемоя | 259 | 52 | 20,08 |
| Итого: | 974 | 211 | 21,66 |

Весной 2018 года были нарезаны одревесневшие черенки в количестве 974 шт. длиной 10-12 см., которые были заложены на хранение во влажной опилке в подвальном помещении до наступления положительных температур. Посадка приурочивалась со временем цветения облепихи в природных условиях. Черенки высаживались специально подготовленные участки, с внесением органо-минеральных

удобрений. Перед посадкой черенки замачивались в растворе корневина. В течение вегетации регулярно поливались, проводились прополки, внекорневые подкормки, затенялись агро сеткой. Результаты по Чуйскому лесхозу приведены в табл. 2. К сожалению, процент укоренившихся черенков по этому лесхозу оказался низкой - в среднем 21,66 %.

Таблица 3. Результаты по укоренению одревесневшими черенками, Бакай-Атинский лесхоз

| Сорта | Весенняя посадка, шт. | Кол-во укоренившихся, шт. | % соотношение |
|---------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| Гном | 87 | 80 | 91,95 |
| Иня | 141 | 114 | 80,85 |
| Елизавета | 435 | 245 | 56,32 |
| Джемоя | 196 | 153 | 78,06 |
| Итого: | 859 | 592 | 68,92 |

В Бакай-Атинском лесхозе (табл. 3) процент укоренившихся черенков в целом выше средней – 68,92 % процента, причем у мужского сорта Гном доходил до 91,95%, сортов Иня и Джемоя до 78,06-80,85 %.

Таблица 4. Результаты по укоренению одревесневшими черенками, Балыкчинский лесхоз

| Сорта | Весенняя посадка, шт. | Кол-во укоренившихся, шт. | % соотношение |
|---------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| Гном | 16 | 11 | 68,75 |
| Иня | 28 | 18 | 64,29 |
| Елизавета | 55 | 28 | 50,91 |
| Джемоя | 66 | 56 | 84,85 |
| Итого: | 165 | 113 | 68,48 |

Весной 2018 года в Балыкчинском лесхозе были посажены на укоренение 165 шт. черенков. Процент укоренившихся черенков выше

оказалось средней, в среднем 68,48 процента. Максимальное укоренение было у сорта Джемоя – 84,85 % (табл. 4).

Таблица 5. Результаты по укоренению одревесневшими черенками, Тюпский лесхоз

| Сорта | Весенняя посадка, шт. | Кол-во укоренившихся, шт. | % соотношение |
|---------------|-----------------------|---------------------------|---------------|
| Гном | 33 | 20 | 60,61 |
| Иня | 219 | 147 | 67,12 |
| Елизавета | 219 | 133 | 60,73 |
| Джемоя | 330 | 158 | 47,88 |
| Итого: | 801 | 458 | 57,18 |

В Тюпском лесхозе были посажены 801 шт. черенков в специально подготовленные в парнике грунте. Процент укоренившихся черенков оказался выше средней - 57,18 процента. Причем в этом лесхозе хорошие результаты получены в подкормке органическими удобрениями - Эконат.

Нас также интересовало выход стандартных черенков для посадки весной 2019 года.

Для этого нами проведены подсчеты в маточниках облепихи по всем лесхозам, результаты которых приведены в таблице 6.

Предварительные подсчеты показывает, что максимальное количество стандартных черенков можно будет заготовит в Тюпском лесхозе - 13104 шт., затем в Чуйском – 7020 шт. Наименьше в Каракольском лесхозе – 717 шт.

Таблица 6. Выход стандартных черенков по лесхозам в ассортименте

| Лесхозы | сорта | | | | Общее кол-во, шт. |
|----------------|----------------|-------------|--------------|-------------|-------------------|
| | Елизавета, шт. | Иня, шт. | Джемоя, шт. | Гном, шт. | |
| Чуйский | 2286 | 2706 | 1701 | 327 | 7020 |
| Бакай-Атинский | 173 | 816 | 1329 | 927 | 4845 |
| Иссык-Кульский | 1836 | 852 | 1494 | 459 | 4641 |
| Балыкчинский | 1224 | 669 | 1521 | 414 | 3828 |
| Тюпский | 3612 | 3432 | 4203 | 1857 | 13104 |
| Каракольский | 336 | 24 | 78 | 279 | 717 |
| Итого: | 11067 | 8499 | 10326 | 4263 | 34155 |

По сортам наибольший выход планируется у сорта Елизавета – 11067 шт., затем Джемоя – 10326 шт. и Иня - 8499 шт. Мужского сорта Гном – 4263 шт., что соответствует 12,48 % от женских черенков.

В настоящее время, в соответствии с Национальной лесной политики Кыргызстана и Концепцией развития лесного хозяйства, на ближайшую перспективу лесное хозяйство республики должно идти по пути комплексного развития. Наряду с решением основных лесохозяйственных задач, немаловажное значение приобретает и так называемое «побочное ис-

пользование леса» заготовка дикорастущих плодов, орехов, лекарственных и технических растений. Потребность медицинских учреждений и населения республики в лекарственных препаратах в данное время покрывается в основном за счет ввоза из-за границы и обходится населению нашей республики довольно дорого.

Успех дела в этой области во многом будет зависеть от просвещенности местного населения, которое будет заниматься выращиванием, сбором и переработкой сырья облепихи.

Потенциалом для развития малого и среднего предпринимательства в регионах является рациональное использование, сохранению и выращивание перспективных сортов для развития перерабатывающей и медицинской промышленности, что будет способствовать созданию новых рабочих мест на местах и поднятию престижа фермерских и крестьянских хозяйств республики.

Литература

1. Трофимов Т.Т. Облепиха в культуре. – М.:МГУ, 1976. – 223 с.
2. Бажецкая А.А. Плодоношение облепихи крушиновидной в природе и культуре (Чуйская долина) //Облепиха крушиновидная. – Фрунзе: Илим, 1983. - С. 45-58.
3. Малёна Т.В. Формовое разнообразие облепихи в Иссык-Кульской котловине //Облепиха крушиновидная. – Фрунзе: Илим, 1983. - С. 36-40.
4. Пантелеева Е. И. Облепиха крушиновая (*Hippophae rhamnoides* L.). – Барнаул, 2006 - 249 с.
5. Алтымышев А.А. Горелкина О.И. Облепиха крушиновидная //Облепиха крушиновидная. – Фрунзе: Илим, 1983. - С. 3-5.
6. Эфендиев М.Г. Прессовое масло из отходов производства облепихового сока //Облепиха крушиновидная. – Фрунзе:Илим, 1983. - С. 23-26.
7. Аймухамедова Г.Б. и др. Пектиновые вещества облепихи крушиновидной //Облепиха крушиновидная. – Фрунзе: Илим, 1983. - С. 30-33.
8. Лыкова Р.В., Чигирева Е.А. Влияние некоторых факторов на химический состав плодов облепихи //Облепиха крушиновидная. – Фрунзе: Илим, 1983. - С. 13-19.
9. Шалпыков К.Т., Асанбаев А.М. Рекомендации по технологии размножения и выращиванию облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.) в условиях Кыргызстана. – Бишкек, 2011 – 36 с.
10. Сарымсаков З.Х. Облепиха крушиновидная в Южном Кыргызстане (вопросы фитоценологии, формового разнообразия, ресурсов, охраны и использования). – Жалал-Абад, 2004. - 130 с.
11. Ткаченко В.И., Андрейченко Л.М. Еще раз об облепихе //Интродукция и акклиматизация растений в Кыргызстане. - Бишкек: Илим, 1996. - С. 65-67.
12. Жумадылов А.Т. Пойменные леса из Облепихи крушиновидной в Прииссыккулье // Интродукция, сохранение биоразнообразия и использование растений. - Бишкек, 2010. – С. 101–109.

УДК 574.42

Баймырзаев Куат Маратович, д.г.н., профессор,
Канаев Ашимхан Токтасынович, д.б.н., профессор,
Канаева Зылиха Кожамкуловна, к.х.н., доцент,
Бекебева Мадина Омирбековна, магистр

Жетысуский государственный университет им.И.Жансугурова
Научно-исследовательский институт проблем биотехнологии

АНТРОПОГЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОСТИ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ г. КЕНТАУ

Аннотация. В статье рассматривается флора и растительный покров территории, а также доминирующие виды растений. Изучались состав и структура растительных сообществ, смены растительных сообществ под влиянием антропогенных факторов, в том числе выбросов промышленных предприятий, а также реакция отдельных видов на воздействие загрязнения окружающей среды в зависимости от экологических условий экотопов.

Ключевые слова: растительность, антропогенный фактор, экосистема, содержание металла, влияние.

КЕНТАУ ШААРЫНЫН ӨНӨР-ЖАЙ АЙМАГЫНДАГЫ ӨСҮМДҮКТӨРГӨ АНТРОПОГЕНДҮҮ ТРАНСФОРМАЦИЯНЫН ТААСИРИ.

Аннотация. Макалада аймактын флорасынын өсүмдүк катмары жана негизги түрлөрү каралат. Өсүмдүктөрдүн курамы жана алардын түзүлүшүнө антропогендик факторлордун өтө чоң таасири каралды. Алар өнөр-жай таштандылары, айлана-чөйрөнүн булгануусуна, экотоптордун экологиялык шарттарына байланыштуу экени изилденди.

Негизги сөздөр: өсүмдүк катмары, антропогендик фактор, экосистема, темирдин курамы, таасир.

ANTHROPOGENIC TRANSFORMATION OF VEGETATION IN THE ZONE OF INFLUENCE OF INDUSTRIAL OBJECTS OF KENTAU

Abstract. The article deals with the flora and vegetation cover of the territory, as well as the dominant plant species. The composition and structure of plant communities, changes of plant communities under the influence of anthropogenic factors, including industrial emissions, as well as the reaction of certain species to the impact of environmental pollution depending on the environmental conditions of ecotopes were studied.

Key words: vegetation, anthropogenic factor, ecosystem, metal content, influence.

Растительный покров является основным автотрофным блоком природных экосистем. В результате хозяйственной деятельности человека происходит трансформация растительности, которая сопровождается нарушением структуры, уменьшением флористического и фитоценотического разнообразия, а также продуктивности сообществ. Это, в свою очередь,

приводит к ухудшению плодородия почв, ресурсной ценности кормовых угодий, а также стимулирует такие негативные процессы, как опустынивание, пыльные бури и т. п.

Растительный покров различных природных зон неоднозначно реагирует на однотипные антропогенные нагрузки и проявляет различную устойчивость к ним. Влияние антропогенных факторов на растительность в

различных регионах Казахстана неодинаково и зависит от приоритетов хозяйственного освоения территории. К настоящему времени в Казахстане хорошо изучены антропогенные смены растительности в результате механического воздействия (выпас скота, дорожная дигрессия и т. п.) [1-4]. Реакция же отдельных видов растений на загрязнение промышленными выбросами и трансформация растительности в результате их влияния пока мало исследованы. Это обусловлено как специфичностью набора загрязняющих веществ разных промышленных предприятий, кумулятивным эффектом их воздействия в зоне влияния крупных индустриальных центров, так и разной депонирующей способностью растительности в зависимости от природно-климатических условий территории.

Баялдырское хвостохранилище это комплекс специальных сооружений и оборудования, предназначенный для хранения отвальных отходов обогащения свинцово-цинковых руд, именуемых хвостами. На Кентауской обогатительной фабрике (КОФ) из поступающей добытой руды получали концентрат, а отходы переработки перемещали в хвостохранилище.

На сегодняшний день в Баялдырском хвостохранилище хранятся порядка 150 миллионов тонн горной выработки. Отходы переработки содержат включения до 20 реагентов, в том числе 12 особо токсичных веществ - солей тяжелых металлов, меди, свинца, цинка. Раньше Баялдырское хвостохранилище содержалось в так называемой влажной концентрации - вся площадь хранилища (333 гектара) постоянно заливалась водой. Благодаря этому токсины не выветривались из хвостохранилища, постоянно находясь на месте в виде твердых смоченных шлаков. С ликвидацией рудника смачивать хвостохранилище перестали. Теперь, при малейшем дуновении ветерка над Баялдырским хвостохранилищем поднимаются тучи токсичной пыли, который засыпает не только Кентау, но и Туркестан, и еще десятки поселков.

В связи с этим, считаем актуальным изучения влияния токсичных элементов

хвостов обогащения, выветривающие на окружающую среду и растительность.

Антропогенные факторы после освоения полиметаллических руд хребта Каратау, а именно в районе г. Кентау создает множество экологических проблем в окружающую среду. Одним из них считается проблема хвостохранилище Баялдыр, которая создает грозу ветров в виде пылевых частиц неорганического и органического происхождения. Это связано с тем, что поверхность хвостохранилища остается открытыми. Рекультивационные работы не проводились.

Под воздействием хозяйственной деятельности человека и освоения территорий, естественные запасы и ареалы эндемичных и редких растений все больше сокращаются, а некоторые из них исчезают или находятся под угрозой исчезновения, разрушаются целые растительные ландшафты. Эти загрязнения отрицательно сказались на плодородии почв и растительном мире [5].

В процессе загрязнения окружающей среды компонентами выбросов тяжелых металлов Баялдырского хвостохранилища, промышленными отходами Кентауского эксковаторного завода, различными выбросами Кентаускими и Миргалымсайскими обогатительными фабриками и ТЭЦ-5 привело к обеднению вследствие выпадения чувствительных видов растений.

Материалы и объекты исследований

Нами были изучены уровень содержания тяжелых металлов в растительном покрове сопредельных территориях Баялдырского хвостохранилища.

Содержания металлов свинца, меди, цинка в растениях определяли на газо-жидкостном хроматографе.

Для биогеохимического опробования и оценки загрязнения территории нами были отобраны такие виды растений, как тюльпан Альберта (*Tulipa alberti*), таволгоцвет Шренка (*Spiraeanthus schrenkianus*), прангос хвощевидный (*Prangosequisetoides*), кизильник Каратауский (*Cotoneaster karatavicus*), шлемник Каратауский (*Scutellaria karatavica*) были отобраны вблизи расположенных к промышленной зоне ущельях Хантаги, Биресек, Баялдыр (рис.1).



Результаты исследований

Нами были изучены влияния хвостов открытого отвала, в частности свинцово-цинкового комбината «Ачполиметалл», на видовой состав, растительность и генетические особенности некоторых видов растений, произрастающих на прилегающих территориях ущельях Хантаги, Биресек и Баялдыр.

Считаем, загрязняющим источником окружающей среду посёлка и ущелье Хантаги в основном является ТЭЦ-5 города Кентау, который расположен непосредственно в ущелье Хантаги.

Одним из эндемичным видом растений ущелье Хантаги является кизильник Каратауский.

ТЭЦ-5 г.Кентау предназначен для выработки электроэнергии и отпуска тепловой энергии. От ТЭЦ-5 в атмосферу, через организованные источники выбрасывается: зола угля, пыль угольная, оксиды азота, серы, углерода, зола мазутная, а через неорганизованные: пыль угольная, углеводороды, оксиды азота, хрома, никеля, кремния, марганца, углерода, пыль древесная и абразивная, сварочный аэрозоль и фтористый водород (рис.2).



Рис. 2. ТЭЦ-5 г.Кентау

Золоотвалы ТЭЦ-5 представляют собой единый техногенный массив. Содержание свинца, цинка и меди в листьях эндемичных растений ущелья Хантаги распределены таким образом (рис.3): максимальное количество свинца (17,6 мг/кг Pb) содержат в листовой части у кизильника Каратауский.

Приблизительно на два раза меньше (7,6 мг/кг Pb) свинца составляет у таволгоцвет Шренка. У тюльпана Альберта и шлемник Каратауский показатели свинца в листьях составляет - 3,8 мг/кг Pb и 5,2 мг/кг Pb соответственно. Тогда как, у растений прангос хвощевидного в листовой части содержание количества свинца составляет всего 0,6 мг/кг Pb.

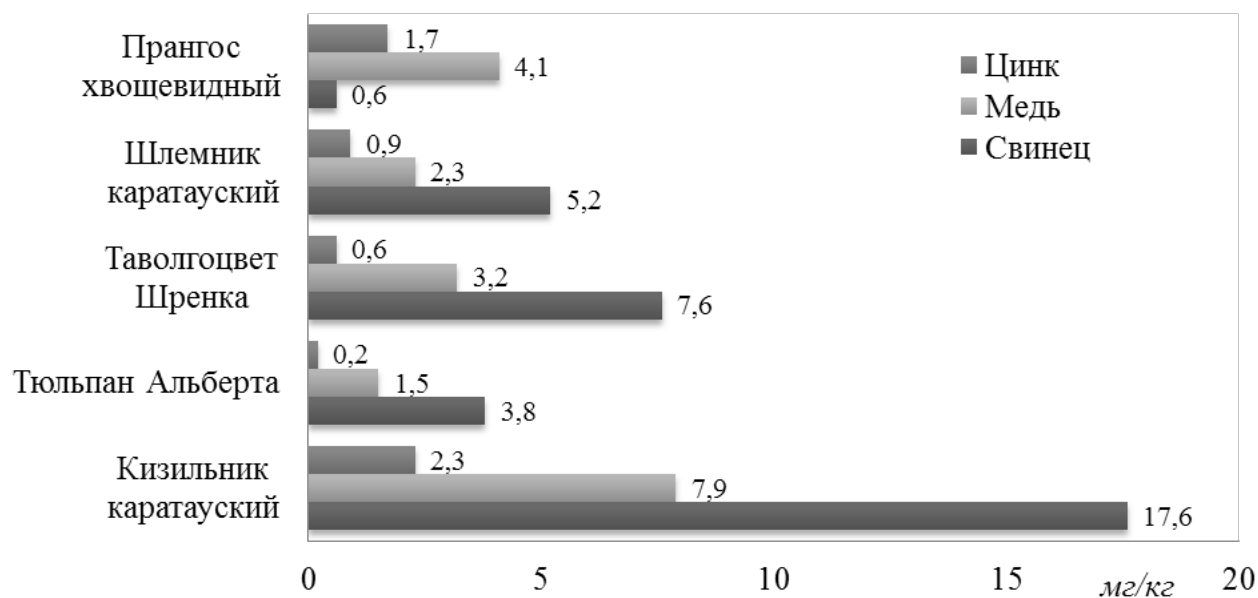


Рис. 3. Содержание свинца, цинка и меди в листьях эндемичных растений ущелья Хантаги

Во всех видах представленных нами растениях отобранных из ущелья Хантаги, содержание количество меди оказался меньше, по сравнению с количеством свинца, кроме в листьях прангос хвощевидный (0,6 мг/кг). Содержание меди в листовой части у представителя кизильник Каратауский составляет 7,9 мг/кг Cu (рис.3), что составляет больше количество, чем остальные виды растений ущелья Хантаги. Наименьшую количества меди обнаружили в листовой части у Тюльпана Альберта, составляет 1,5 мг/кг Cu. У представителя шлемника Каратауского содержание меди составляет 2,3 мг/кг Cu, у таволгоцвет Шренка 3,2 мг/кг Cu и у прангос хвощевидный 4,1 мг/кг Cu.

Степень содержания цинка в листовой части выше перечисленных растениях была разной в зависимости от видовых различий растений. Так, у кизильник Каратауский содержание цинка в листовой части составляет 2,3 мг/кг Zn, у вида тюльпан Альберта – 0,2 мг/кг Zn. Наиболее эффективно цинка в себе адсорбировала Прангос хвощевидный, что составляет 1,7 мг/кг Zn. Сдвиги активности по сравнению с другими видами растений у шлемник Каратауский (0,9 мг/кг Zn) и таволгоцвет Шренка (0,6 мг/кг Zn).

На рисунке 4 приведены обобщенные данные, показывающие сорбционную активность свинца, меди и цинка представителями растений отобранные из ущелья Биресек.

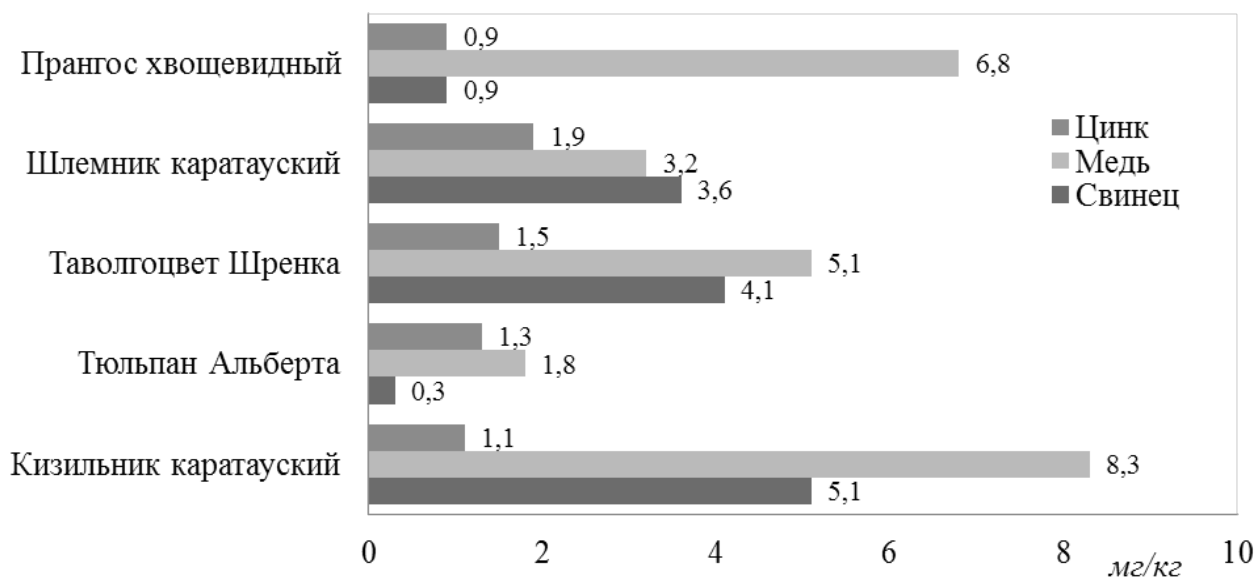


Рис. 4. Содержание свинца, цинка и меди в листьях эндемичных растений ущелья Биресек

Как видно из рис 4, наибольшее количество свинца 5,1 мг/кг Pb содержит в листовой части растений кизильник Каратауский, тогда как у тюльпан Альберта свинец содержал в наименьшем (0,3 мг/кг Pb) количестве. У остальных представителей видов содержание свинца располагаются, таким образом, у таволгоцвет Шренка – 4,1 мг/кг Pb, у шлемник Каратауский 3,6 мг/кг Pb, Прангос хвощевидный – 0,9 мг/кг Pb.

Все виды рассматриваемых растений неодинаково адсорбирует медь на листовых частях растений, а именно, у кизильника Каратауский – 8,3 мг/кг Cu, у тюльпана Альберта – 1,8 мг/кг Cu, таволгоцвет Шренка – 5,1 мг/кг Cu, у шлемника Каратауском – 3,2 мг/кг Cu, у Прангос хвощевидный – 6,8 мг/кг Cu.

Как видно из рис.4, несколько иначе вели себя представители растений в отношении

цинка (Zn). В листовых частях у Кизильник Каратауский составлял – 1,1 мг/кг Zn, у вида Тюльпан Альберта – 1,3 мг/кг Zn, Таволгоцвет Шренка – 1,5 мг/кг Zn, у шлемник Каратауский 1,9 мг/кг Zn, прангос хвощевидный – 0,9 мг/кг Zn.

На рисунке 4 приведены графические данные, полученные динамики содержания свинца, меди и цинка на листовых частях представленных видов растений отобранные в ущельях Баялдыр. В отличие от растений предыдущих ущелий, в растениях ущелье Балдыр, превосходит количество меди, но не свинец и цинк. Максимальное количество меди достигает до 3,6 мг/кг Cu у тюльпан Альберта, вместе с тем, максимальное количество свинца соответствует к таволгоцвет Шренка – 1,9 мг/кг Pb. Максимальное количество свинца не превышает 0,9 мг/кг Zn в тюльпане Альберта (рис.5).

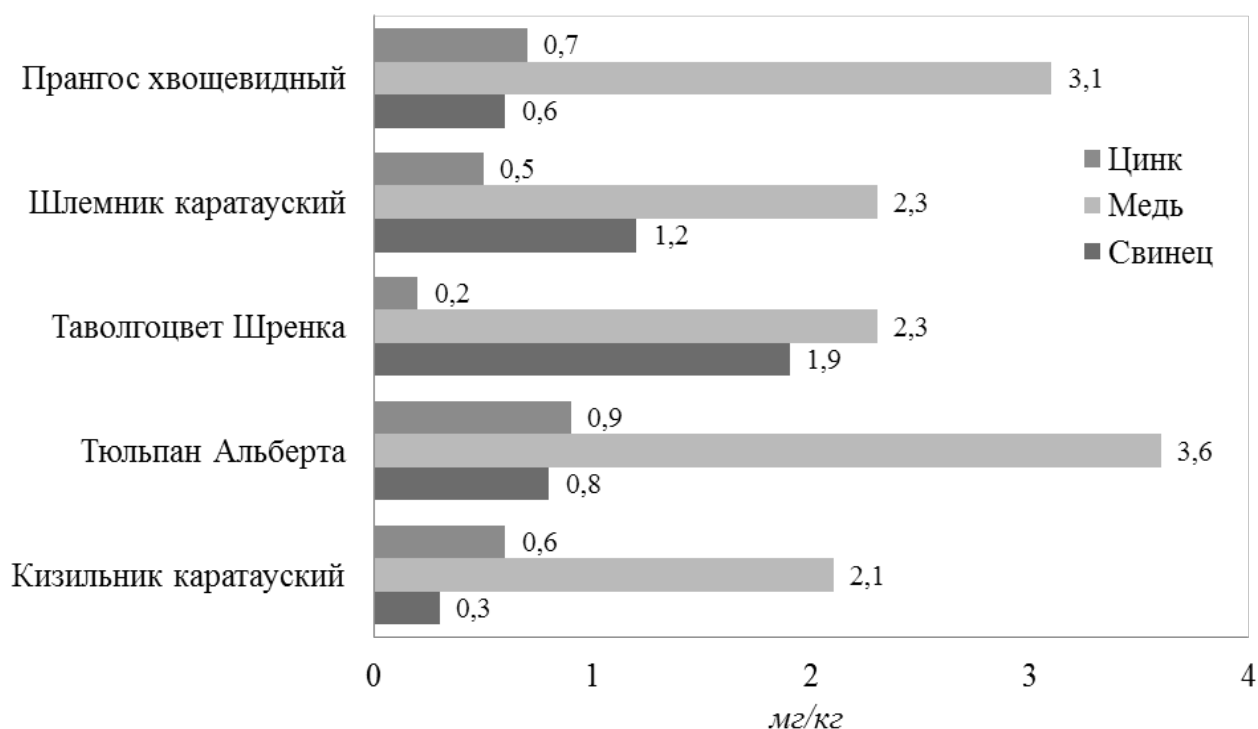


Рис. 5. Содержание свинца, цинка и меди в листьях эндемичных растений ущелья Баялдыр

Таким образом, различное содержание металлов в растениях объясняется тем, что различные виды растений обладают различной аккумуляционной и избирательной способностью и механизмами их устойчивости к металлам.

Наши исследования показали, что на растительный покров района влияет в основном пыль разной степени дисперсности, содержащиеся в ней тяжелые металлы, газовая составляющая выбросов промышленных предприятий и тепловое загрязнение.

В результате химического воздействия снижается устойчивость растений загрязненных территорий к неблагоприятным факторам – климатическим, биотическим, антропогенным. Внешние проявления воздействия отсутствуют или выражаются в побурении листьев, скручивании, ожогах, уродливых формах роста, некрозе края листа некрозе или дехромации хвои.

Поврежденные листья деревьев содержат в 10-11 раз больше Pb, в 2-3 раза больше Cu и Zn. Увеличение площади повреждения листьев (или хвои) вызывает преждевременную дефолиацию; в тяжелых случаях происходит отмирание растений.

Длительное воздействие совокупности антропогенных факторов приводит к изменению состава фитоценозов до малопродуктивных и маловидовых сообществ, в итоге - до образования промышленных пустошей.

В наших условиях, в радиусе 0,5 км от промышленных предприятий наблюдалось преждевременное подсыхание и увядание листьев деревьев, хвои сосны, некроз листьев мезофитных растений, хлороз и ослабление пигментации листьев растений, имеющих тонкую листовую пластинку, не защищенную от внешних воздействий.

Горы Каратау имеют пологие предгорья. Имеются тугайные полосы вдоль русел рек. Каучуконос (таусагыз) содержит 35 – 40; каучука и нигде, кроме Каратау, в республике не растет. Количество эндемичных видов и растений достигает 9%, это одна из самых богатых эндемиками территорий в мире. Несмотря на общую сухость региона, практически каждое ущелье имеет небольшую речку или ручей. Благодаря этому, в них формируется оригинальный микроклимат, своеобразный растительный и животный мир.

Литература

1. Жигарева Т.Л., Ратников А.Н., и др. Изучение взаимодействия Cd и Zn с почвенно-поглощающим комплексом и их действия на почвенный микробиоценоз // Вып. 9. Калуга: АНО КНЦ, 2006. - С. 268-278
2. Звягинцев Д.Г., Микроорганизмы и охрана почв. - М.: Наука, 2003
3. Изучение эколого-трофических групп почвенных микроорганизмов в зоне влияния горнорудного производства Семенова И.Н., Ильбулова Г.Р., Суюндуков Я.Т., Фундаментальные исследования №11, 2011
4. Канаев А.Т., Инелова З.А., и др. спектры экотопов, обуславливающие биотоп и формирующий растительные сообщества на Текелийском хвостохранилище // журнал «Современные проблемы науки и образования». - 2016. - № 6
5. Илялетдинов А.Н., Микробиологические превращения металлов, АН Казахской ССР, Институт микробиологии и вирусологии. – Алма-Ата: Наука, 1984 . – 268 с.

УДК: 634.11/12:635-156 (575.2)

Тургунбаев Кубанычбек Токтоназарович, к.б.н., доцент
Шалпыков Кайыркул Тункатарович, д.б.н., профессор,
Тадаши Шимизу, эксперт *ЛСА*
Султанов Нурлан Султанович, национальный эксперт *ЛСА*
Мусуралиев Канат Туратбекович, национальный эксперт *ЛСА*
Алымкулов Бакытбек Бекболсунович, к.б.н., с.н.с.

Кыргызский Национальный аграрный университет им. К.И. Скрябина.
Институт химии и фитотехнологий НАН КР.
Японское агентство международного сотрудничества (ЛСА)

РАЗМНОЖЕНИЕ И ВЫРАЩИВАНИЕ САЖЕНЦЕВ ЯБЛОНИ НА КЛОНОВЫХ ПОДВОЯХ

Аннотация. В данной работе приводятся способ организации маточника клоновых подвоев и выращивания саженцев яблони. Приведены цифровые данные полученные подвоев результаты работы 4 х лесхозов.

Ключевые слова: плодopитомник, саженцы, черенки, семена, клоновый подвой.

КЛОНДУК КЫЙЫШТЫРУУ КӨЧӨТҮН КӨБӨЙТҮҮ ЖАНА КЛОНДУК ТАМЫРЛАРГА АЛМА КӨЧӨТҮН ӨСТҮРҮҮ

Аннотация. Бул макалада клондук тамырларды көбөйтүү үчүн клондук эне түптү кыйыштыруу жана алманын көчөттөрүн өстүрүү каралган. Төрт токой чарбасынын аткарган жумуштарынан алынган тамырлардын сандык көрсөткүчтөрү келтирилген.

Негизги сөздөр: мөмө питомниги, көчөт, калемче, урук, клондук тамыр.

REPRODUCTION OF CLONAL STOCKS AND CULTIVATION OF SAPLINGS OF AN APPLE-TREE ON CLONAL STOCKS

Abstract. The way of the organization of a matochnik of clonal stocks and cultivation of saplings of an apple-tree are given in this work. Figures the job got stocks results 4 x forestries are given.

Key words: nursery, saplings, shanks, seeds, clonal stock.

Процесс выращивания посадочного материала сложный, трудоемкий процесс и требует создания для молодых растений специфических условий. Такие условия создаются только на плодовых питомниках.

Плодовый питомник - участок земли, на котором выращивают посадочный материал плодовых и ягодных культур. В плодopитомниках выращивают разнообразный посадочный материал, но чаще всего получают сеянцы и культурные саженцы плодовых культур.

Настоящее время высока потребность саженцам для закладки современных интенсивных садов. В республику в основном саженцы для закладки садов завозятся из Европы и соседних государств. Удовлетворение спроса нашего населения на современные карликовые и полукарликовые саженцы яблони требует создания и успешного развития в Республике плодopитомников. Для повышения производительности плодopитомника необходимо использовать современные технологии вы-

ращивания саженцев и применять сочетание различных способов размножения плодовых культур.

Клоновыми подвоями называют специальные сорта яблони, которые размножаются только вегетативно (черенками, отводками, отрезками корней), и которые предназначены только для того чтобы прививать на них культурные сорта. Плоды у подвойных сортов мало съедобны. В отличие от семенных подвоев (сеянцев яблони культурной), клоновые обладают одинаковым набором генов, и поэтому имеют стабильные характеристики [1, 2,3, 4, 5].

Кроме того, часть из них обладает полезными особенностями: низкорослостью или карликовостью, приспособленностью к определенным климатическим условиям или почвам, хорошей совместимостью с некоторыми культурными сортами.

В настоящее время существует множество подвоев с разными свойствами. Такой широкий ассортимент подвойного материала позволяет конструировать плодовые деревья с заданными характеристиками: высота дерева; урожайность с дерева; засухоустойчивость; морозостойкость; высота и габарит кроны; скороспелость; возможность расширить ассортимент более требовательными сортами, чем районированные в данной местности; пригодность к уплотненным посадкам; пригодность к специальным формировкам; планировать ежегодный объем обрезки; планировать размерность и качество плодов.

К *карликовым* относят: *М9*, М8, Парадизка Будаговского (ПБ9), М27, Б-2-21, Б-9-19, 62-396, 57-366, 3-3-35, 3-5-44, 3-4-54, 3-3-72, Парадизка Сердюкова (С 80-3), С 67-19, С 15-27 [6, 7].

Эти сорта подвоев обеспечивают рост дерева не выше 2,5 метров. Поэтому самые верхние плоды можно будет собирать без лестниц - прямо с земли.

К *полукарликовым* относят: *М7*, ММ 102, ММ 106, СК-2 (1-48-41), М 26, 54-118, С 79-1, 3-1-76. Эти подвои обеспечивают силу роста деревьев в два раза меньшую, чем у семенных подвоев [8, 9].

К *среднерослым* подвоям относят: М1, М2, М3, М4, М5, Дусен Марголина (Крымский дусен), СК-1 (1-48-46), 54-118, 57-490, 57-233, Турши, Кизылча. Эти подвои обеспечивают 3/4 силы роста деревьев на семенных подвоях.

К *сильнорослым* клоновым подвоям относят: ММ 104, А2, 57-545, 57-490, 60-164, Е20, Е75, С 119-3 [10].

М 9 - наиболее распространенный карликовый подвой для яблони. Высота деревьев на этом подвое зависит от силы роста сорта-привоя, но в любом случае не будет превышать 2,5 - 2,7 м. Если дополнительно применять к таким сорто-подвойным конструкциям формирующую обрезку, то рост деревьев можно ограничить 2 м. Долговечность деревьев на М9 большая - 30 - 40 лет. Они вступают в полное плодоношение на 3-4 году. Подвой М9 имеет довольно поверхностную корневую систему - глубина залегания основной массы корней всего 70 см, поэтому этот подвой плохо переносит механические нагрузки от урожая или воздействия ветра. Часто молодые деревья 1-3 летнего возраста наклоняются или даже полегают под тяжестью урожая, а корни обрываются и выворачиваются наружу. Чтобы избежать таких неприятностей необходимо в первые 4-5 лет жизни подвязывать молодые деревца к опоре - колям или шпалере, содержать почву в приствольном круге под естественным задернением (исключить перекопку) и выбирать формировки низком штамбе или кустом, чтобы приблизить центр тяжести дерева к почве. Из-за сравнительно мелкого залегания корневой системы, яблони на подвое М9 очень отзывчивы на регулярные поливы. Регулярное орошение способствует увеличению в разы урожая плодов с дерева. В ситуации засухи урожайность резко снижается, но дерево в целом может перенести этот период, так как М9 способен извлекать воду в ограниченном количестве из довольно глубоких почвенных горизонтов.

Куст у М 9 раскидистый, 80-90 см высотой, с 8-10 побегами. За год от каждого куста М 9 в питомнике можно получить 7-8 отводков. Период корнеобразования у этого сорта длится 20-45 дней в зависимости от влажности почвы и температуры. Некоторые из полученных отводков перерастают по толщине или дают слабые корни. В итоге, с каждого маточного куста получается не более 3 пригодных к окулировке отводка. Спящих почек на корнях практически не бывает. Побеги у М9 ломкие, светлокоричневые, со слабой опушенностью. Почки овально-удлиненные, средние, опушенные, слегка оттопыренные. На побегах немного серых чечевичек. Листья большие, округлые, городчатые. Берноты крупные. Средняя продолжи-

тельность вегетации на юге около 140 дней. Рост побегов продолжается до начала сентября. Кора отделяется довольно долго и дополнительных ограничений по срокам прививок нет. Морозостойкость подвоя средняя. Районирован в Прибалтике, Средней Азии, Закавказье и в районах Северного Кавказа, в областях Южного федерального округа.

М 26 - полукарликовый подвой, несколько более рослый, чем М 9. Выведен в Англии скрещиванием М 16 и М 9. Совместимость со всеми сортами хорошая. Деревья на М 26 скороплодны, по урожайности превосходят все другие подвои, кроме М 9. Корневая система лучше развита и занимает больший объем почвы, чем у М 9, якорность выше, но опора, особенно при орошении, необходима. Качество плодов на этом подвое высокое, но они хуже хранятся по причине меньшего накопления кальция. По устойчивости к недостатку влаги и другим неблагоприятным факторам М 26 превосходит другие карликовые подвои. Корни выдерживают понижение температуры почвы до -12°C . Может расти на тяжелых почвах, устойчив к переувлажнению. Укоренение отводков удовлетворительное, при недостаточном орошении слабое. Период до начала укоренения отводков 47-54 дня. Маточные кусты раскидистые, побеги темные, красно-коричневые, мало ветвятся, с большим количеством бернотов у основания. Деревья в молодом возрасте растут более энергично, чем на М 9, и реже наклоняются. Рекомендуются для среднерослых и слаборослых сортов типа спур и колоновидных. В питомнике поражается паршой и кровавой тлей, устойчив к мучнистой росе.

ММ-106. Среднерослый клоновый подвой, полученный от скрещивания М1 с сортом Северный разведчик. Хорошо размножается в маточнике вертикальными отсадками, образуя до 6 стандартных отводков с куста. Хорошо совместен со всеми районированными и перспективными сортами. Из недостатков - подвой недостаточно засухо- и морозостойкий, корни выдерживают снижение температуры грунта

до -12°C , что вполне достаточно для средней полосы России.

Деревья, привитые на подвое ММ-106, начинают плодоносить на 4-5 год, имеют высокую урожайность и достигают высоты 3,8-4,2 м.

На выращивание саженцев уходит обычно от 2х до 4 года. Известно, что плодопитомники по выращиванию саженцев должны находиться вблизи лесокультурных площадей и населенных пунктов что исключает необходимость адаптации посадочного материала к природным условиям этих участков. В этой связи лесхозы в рамках проекта ЖАЙКА «Развитие сельского бизнеса на основе лесной продукции в Кыргызской Республике» практикуют создание небольших плодопитомников по выращиванию саженцев вблизи лесокультурных площадей и населенных мест.

В рамках проекта из Польши завезены клоновые подвои яблони и косточковых пород 7 лесхозам: Чуйский, Бакай-Атинский, Балыкчинский, Иссык-Кульский, Тюпский, Каракольский и Жети-Огузский лесхозы. Марки подвоев: М IX, ММ 106, и М 26. Цель проекта научить работников лесхоза выращиванию здоровых, стандартных, качественных и урожайных саженцев для создания интенсивного сада на территории лесхоза и обеспечения урожайными саженцами местных жителей.

Из завезенных подвоев были созданы маточники клоновых подвоев. Подвои для создания маточника клоновых подвоев посажены по схеме 1,5 х 0,5 м. Рост подвоев на первый год был разным. Подвой М IX и ММ 106 дал хороший прирост. М 26 во всех зонах показал себя не очень хорошим. Это связано почвенно-климатическими условиями каждого региона.

На второй год клоновые подвои после комплекса проведенных агротехнических работ дал хороший прирост и новые побеги. Подвои были размножены горизонтальным способом. Ниже собранные результаты из экспериментальных участков.

Таблица 1. Чуйский лесхоз, участок Ак-Бешим: Высота роста подвоев от 20 до 40 см

| Марка подвоя | Ряды | Количество новых укоренившихся подвоев, шт. |
|---------------|------|---|
| М IX | 1 | 881 |
| ММ 106 | 1 | 587 |
| ММ 26 | 1 | 265 |
| Подвой Кольт: | 1 | 134 |

Таблица 2. Чуйский лесхоз, участок Шамшы: Высота роста подвоев от 10 до 30 см

| Марка подвоя | Ряды | Количество новых укоренившихся подвоев, шт. |
|--------------|------|---|
| М IX | 1 | 378 |
| ММ 106 | 1 | 378 |
| ММ 26 | 1 | 188 |

Таблица 3. Балыкчинский лесхоз. Высота роста подвоев от 15 до 50 см

| Марка подвоя | Ряды | Количество новых укоренившихся подвоев, шт. |
|-------------------|---------------|---|
| М IX | Восточная яма | 261 |
| ММ 106 | Средняя яма | 206 |
| ММ 26 | Западная яма | 203 |
| Подвой Кольт | | 27 |
| Подвой пумиселект | Восточная яма | 57 |

Таблица 4. Иссык-Кульский лесхоз. Высота роста подвоев от 10 до 30 см

| Марка подвоя | Ряды | Количество новых укоренившихся подвоев, шт. |
|--------------|------|---|
| М IX | | 735 |
| ММ 106 | | 816 |
| ММ 26 | | 572 |

Бакай-Атинский лесхоз. Высота роста подвоев от 20 до 50 см.

| Марка подвоя | Ряды | Количество новых укоренившихся подвоев, шт. |
|--------------|------|---|
| М IX | | 821 |
| ММ 106 | | 762 |
| ММ 26 | | 199 |



На фото. Рос и развитие клоновых подвоев

Литература

1. Бородачева М.Н., Бородачева Л.Д. Питомник в коллективном саду, Россельхозиздат, 1987.
2. Бейкер Х. Плодовые культуры.
3. Головина Р.Д. Лесные питомники. - Бишкек, 2001.
4. Калмаматов Ч. Питомниктер. - Бишкек, 2002.
5. Проект организации и развития Иссык-Кульского модельного лесхоза
6. Самощенко Е.Г. Плодоводство. - М, 2002.
7. Степанов С.Н. Плодовый питомник. – М.,1981.
8. Справочник. Озеленение населенных мест. - М.1987.
9. Татаринов А.И., Зуев В.Ф. Питомник плодовых и ягодных культур. –М.,1991.
10. Тургунбаев К.Т. Плодовый питомник. - Бишкек 2005.

УДК: 615.322(575.2)(104)

Акималиев Анарбек Акималиевич, к.х.н., с.н.с.
Жумалиева Назгул Жуманалиевна, соискатель
Джапаров Алмазбек Абдыкулович, н.с.
Хабибрахманов Шавкат Назибович, с.н.с.

ТРИТЕРПЕНОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ВОРСЯНКИ ЛАЗОРЕВОЙ (*DIPSACUS AZUREUS*) И СКАБИОЗЫ ДЖУНГАРСКОЙ (*SCABIOSA SONGORICA*) СЕМЕЙСТВА ВОРСЯНКОВЫХ (*DIPSACATEAE*)

Аннотация. В статье приведены результаты многолетних исследований тритерпеновых гликозидов ворсянки лазоревой и скабиозы джунгарской и созданы лечебные препараты на основе сапонинов этих растений.

Ключевые слова: ворсянка лазоревая, скабиоза джунгарская, дипсакозид, зонгорозид.

ТОПЧУ БАШ ТУКУМУНА (*DIPSACATEAE*) КИРГЕН КӨГҮЛТҮР ТОПЧУ БАШ (*DIPSACUS AZUREUS*) ЖАНА ЖУНГАР БЕШИЛИК (*SCABIOSA SONGORICA*) ЧӨП ӨСҮМДҮКТӨРҮНҮН ТРИТЕРПЕН ГЛИКОЗИДДЕРИ

Аннотация. Макалада топчу баш жана жунгар бешилик чөп өсүмдүктөрүнүн тритерпеногликозиддеринин көп жылдык изилдөөсүнүн жыйынтыгы берилген. Ошондой эле ал өсүмдүктөрдүн гликозиддеринин негизинде жасалган дары дармектер жөнүндө сөз болот.

Негизги сөздөр: топчу баш, жунгар бешилик чөп.

TRITERPEN GLYCOSIDES OF *DIPSACUS AZUREUS* AND *SCABIOSA SONGORICA* OF *DIPSACATEAE* FAMILY

Abstract. The results of long-term studies of triterpene glycosides of *Dipsacus azureus* and *Scabiosa Dzungarian* are presented, and therapeutic preparations based on saponins of these plants are created.

Key words: *Dipsacus azureus*, *Scabiosa Songorica*, dipsacosite, zongoroside

Одним из перспективных классов биологически активных веществ являются гликозиды растительного происхождения – тритерпеновые соединения.

Сапониноносные растения издавна применяются в медицине при самых разнообразных заболеваниях: в качестве отхаркивающих, мочегонных, седативных, адаптогенных, антиатеросклеротических средств.

В советской медицине применялись многие лекарственные препараты, в основе которых лежат сапонины. К их числу относятся глицирризам, диоспонин, полиспонин, сапарал, патрин и др.

Многолетними исследованиями нами было установлено что из 10 видов растений семейства ворсянковых произрастающих в нашей республике содержание сапонинов было определено в 7 видах. Среди них по количественному содержанию сапонинов отличаются ворсянка лазоревая и скабиоза джунгарская.

Эти растения, обладая большим ареалом, входят в качестве доминантов в состав растительных сообществ, образуют обширные, порой чистые заросли, удобные для промышленных заготовок.

Ресурсоведческие работы позволили выявить конкретные районы зарослей данных рас-

тений, где можно создать постоянные участки полупромышленной заготовки их сырья, достаточного на ближайшие годы для нужд фар-

мацевтической промышленности и медицины. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Площадь массивов и запасы сырья ворсянки лазоревой и скабиозы джунгарской в некоторых районах Кыргызской Республики

| Местность | Обследованная площадь, га | Число растений | Средний вес сухого сырья, г | | Общий запас на массив (сухой вес, т) | |
|--|---------------------------|----------------|-----------------------------|------------|--------------------------------------|--------|
| | | | Корень | Трава | Корень | Трава |
| <i>Ворсянка лазоревая (Dipsacus azureus)</i> | | | | | | |
| Северный склон хребта Кыргызский Ала-Тоо | 99,77 | 3,3 | 99,0±6,709 | 25,0±2,755 | 353,20 | 72,69 |
| Внутренний Тянь-Шань | 26,60 | 4,5 | 62,0±7,846 | 19,5±2,299 | 86,61 | 26,20 |
| Чаткальская долина (хребет Сандаш) | 207,20 | 2,6 | 94±15,062 | 24,0±4,094 | 402,60 | 105,80 |
| Чаткальская долина (Джаны-Базар) | 14,50 | 1,8 | 84,5±8,843 | 21,2±5,592 | 20,60 | 5,40 |
| Чаткальская долина (Беш-Арал) | 43,80 | 1,7 | 117±12,056 | 28,0±6,065 | 92,10 | 21,90 |
| Итого: | 391,87 | | | | 955,11 | 231,99 |
| <i>Скабиоза джунгарская (Scabiosa songorica)</i> | | | | | | |
| Северный склон хребта Кыргызский Ала-Тоо | 36,59 | 4,4 | 38,0±10,9 | 28,0±6,3 | 62,61 | 46,92 |
| Внутренний Тянь-Шань | 52,00 | 6,6 | 22,0±3,8 | 18,5±1,1 | 66,38 | 31,83 |
| Чаткальская долина | 74,00 | 5,8 | 32,2±4,2 | 15,2±2,1 | 186,76 | 88,16 |
| Итого: | 162,59 | | | | 315,75 | 166,91 |

Параллельно с определением запасов проведены наблюдения по возобновляемости растений после экспериментальной заготовки. Для этого на пробном участке были выкопаны все экземпляры ворсянки лазоревой и скабиозы

джунгарской на глубине 15-20 см. Эти эксперименты показали довольно дружные возобновления на следующий год ворсянки, тогда как скабиоза начинала прорастать лишь через год.

Проведенный нами фитохимический анализ показал, что подземные и надземные органы ворсянки лазоревой и скабиозы джунгарской содержат тритерпеновые гликозиды, алкалоиды, флавоноиды, кумарины и сахара.

Среди этих биологически активных соединений по количественному содержанию пре-

обладают сапонины до 15-30% (в подземных органах).

Чтобы установить максимальное накопление сапонинов в растениях, а следовательно, оптимальные сроки заготовки растительного сырья ворсянки лазоревой и скабиозы джунгарской, нами была прослежена динамика накопления действующих веществ по фазам развития растений (Таблица 2).

Таблица 2. Определение гликозидной фракции, гемолизирующая способность водных вытяжек в исследуемых растениях

| Фаза развития | Дата сбора | Исследуемая часть | Содержание сапонинов в % от абс. сух. веса | Водные извлечения | |
|--------------------------------------|------------|-------------------|--|-------------------|-----------------------|
| | | | | Гемолиз | Гемолитический индекс |
| <i>Ворсянка лазоревая</i> | | | | | |
| Развитие прикорневой розетки листьев | 12.V | трава корни | 18,3 28,7 | — + | — 1110 |
| Бутонизация | 18.VI | трава корни | 10,5 21,6 | + — | 1110 — |
| Массовое цветение | 29.VIII | трава корни | 12,2 23,4 | + + | 933 666 |
| Массовое плодоношение | 6.X | трава корни | 4,51 30,4 | — + | — 417 |
| Отмирание | 20.XI | трава корни | — 30,9 | — + | — 363 |
| Относительный покой | 28.XII | корни | 31,8 | + | 363 |
| <i>Скабиоза джунгарская</i> | | | | | |
| Развитие прикорневой розетки листьев | 18.V | трава корни | 6,1 13,8 | — + | — 547 |
| Бутонизация | 12.VI | трава корни | 5,5 9,4 | + + | 278 729 |
| Цветение | 25.VII | трава корни | 8,4 15,2 | + + | 486 547 |
| Плодоношение | 5.IX | трава корни | 7,4 11,6 | — + | — 365 |
| Отмирание | 10.X | трава корни | 12,5 — | + — | 400 — |

Как видно из таблицы, в корнях ворсянки лазоревой максимальное содержание сапонинов наблюдается в конце плодоношения, к моменту полного увядания растений и в фазе покоя.

Сапонины скабиозы джунгарской присутствуют в надземной части и в корнях, и наибольшее их содержание отмечается в фазе цветения.[1]

Химические исследования сапонинов ворсянки лазоревой и скабиозы джунгарской

Результаты предварительного хроматографического анализа показали, что гликозиды, выделенные из надземной и подземной частей ворсянки лазоревой, идентичны, но они больше всего накапливаются в корнях, и поэтому дальнейшее исследование было проведено на гликозидах, выделенных из корней.

Аналогичная ситуация была и со скабиозой джунгарской.

Кислотным гидролизом и последующим выделением агликонов, нами установлено, что тритерпеновые гликозиды ворсянки лазоревой являются производными хедерагенина, а скабиозы джунгарской – олеаноловая кислота.

Выделение индивидуальных гликозидов проводили многократной колоночной хроматографией в различных системах.

Далее кратко изложены методы установления строения выделенных гликозидов ворсянки лазоревой и скабиозы джунгарской.

Агликоны получали кислотным гидролизом гликозидов серной кислотой с последующей кристаллизацией. Идентификацию проводили по хроматографическому поведению, удельному вращению, температуре плавления смешанных проб с заведомыми образцами.

Моносахариды, образовавшиеся при кислотном гидролизе, обнаруживали с помощью бумажной хроматографии и хроматографии на тонком слое силикагеля, пропитанном 0,3-мольным раствором дигидрофосфата натрия, сравнивая с подлинными образцами. Количественное соотношение моносахаридов определяли газожидкостной хроматографией силилированных метилгликозидов.

Метилирование индивидуальных гликозидов проводили по методу Хакамори с использованием йодистого метила и гидрида натрия в диметилсульфоксиде.

Идентификацию метилированных моносахаридов осуществляли прямым хроматографическим сравнением с заведомыми образцами.

Периодатное окисление проводили 1%-ным раствором NaJO_4 при $+6^\circ\text{C}$.

Гликозиды и агликоны на хроматограммах обнаруживали 25%-ным этанольным раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты. Сахара и их производные проявляли 0-толуидинсалицилатом.

Газожидкостную хроматографию силилированных метилгликозидов для количественного определения моносахаридов проводили на хроматографе УХ-1.

Полноту метилирования индивидуальных гликозидов устанавливали по отсутствию гидроксильного поглощения в ИК-спектре. Спектры протон-магнитного резонанса снимали на спектрометрах Tesla BS567A в дейтеропиридине. Масс-спектры получали на приборе МХ 1310. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в бромиде калия.[2].

Тритерпеновые гликозиды ворсянки лазоревой

Из суммы сапонинов выделены три индивидуальных гликозида: дипсакозид А, дипсакобиозид и дипсакозид В.

Дипсакозид А имеет строение 3-0-[α]-L-рамнопиранозид-(1 \rightarrow 2)-L-L₁ арабиопиранозидахедерагенина.[3]

Дипсакобиозид является структурным изомером дипсакозида А, их различие заключается в том, что в дипсакозиде А рамноза соединена с арабиозой через гидроксильную группу при С-2, а в дипсакобиозиде – через

С-4.[4]. Дипсакозид В является основным гликозидом ворсянки лазоревой и является бисдесмозидом, т.е. сахара находятся и по гидроксильной, а также карбоксильной группе генина и имеет строение, представленное на рисунке 1.

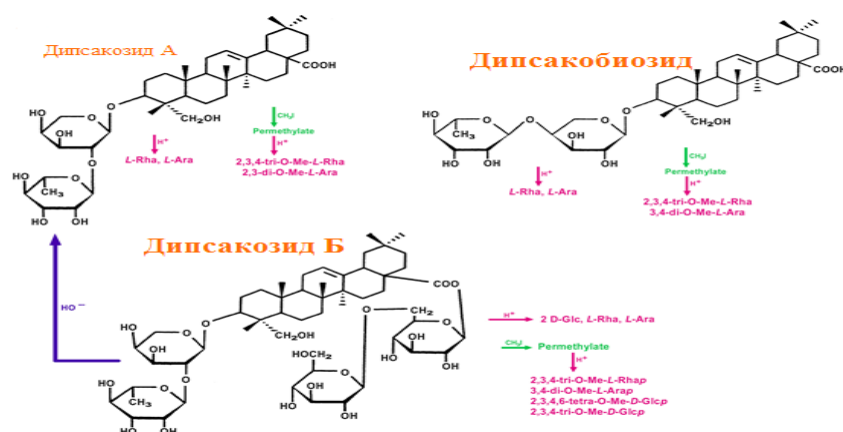


Рис. 1. При щелочном гидролизе из дипсакозида В получается дипсакозид А[4].

Целебные препараты разработанные на основе тритерпеновых гликозидов ворсянки лазеровой и скабиозы джунгарской

Из суммы сапонинов выделенных из корней ворсянки лазеровой был получен препарат дипсакозид. Для этого высушенные корни растения экстрагируют 80%-85%-ным метанолом в соотношении 1:4 с последующим сгущением экстракта до объема 8-10% от первоначального, разбавлением водой, подкислением серной кислотой до pH 2.5-3, экстракцией н-бутанолом, после чего бутанольное извлечение промывают, упаривают досуха, растворяют в этаноле и осаждают диэтиловым эфиром. Выход составляет 80-85 %.

Проведенные экспериментальные исследования, показали, что препарат малотоксичен и обладает антиатеросклеротической, гепатопротекторной и желчегонной активностью.[5],[6].

На основе препарата дипсакозид был создан безалкогольный напиток Омур[7], который кроме дипсакозида содержит плоды шиповника и боярышника. Напиток обладает антиатеросклеротическим, иммунопротекторным, гепатозащитным действием.

Основным недостатком ранее предложенного способа получения дипсакозида является его трудоемкость и применение дорогостоящих и вредных химических реактивов, недостатком данного метода также является то, что в состав препарата помимо сапонинов переходят полифенольные соединения, которые легко растворимы в бутаноле. В связи с этим нами был разработан упрощенный способ получе-

ния препарата с избавлением от полифенольных соединений, в частности от флавоноидов и повышения чистоты целевого продукта.

Поставленная задача решается в способе получения препарата «Дипсакозид», из растительного сырья, включающем подготовку, измельчение, высушивание, экстракцию растительного сырья, где его экстрагируют этанолом, упаривают до сиропообразной массы, осаждают ацетоном и полученные сапонины элюируют системой хлороформ : этанол : вода при соотношении 80 : 35 : 8.

Сущность предложенного способа состоит в том, что измельченные высушенные корни экстрагируют 96 %-ным этанолом в аппарате непрерывного действия или Сокслета. Полученный этанольный экстракт сгущали до сиропообразной массы, затем сапонины осаждали ацетоном. Осадок высушивали в сушильном шкафу под вакуумом.

Затем сумму сапонинов растворяли в небольшом количестве этилового спирта и вносили в колонку с силикагелем. Сапонины элюировали системой хлороформ : этанол : вода в соотношении 80 : 35 : 8 фракциями по 25 мл. Контроль фракций осуществляя на пластинках «силуфол» в той же системе. В качестве проявителя был использован 25% р-р фосфорно-вольфрамовой к-ты в этаноле. Элюаты содержащие дипсакозид, объединяли и упаривали до сиропообразной массы и после охлаждения сапонины осаждали ацетоном. Затем препарат высушивали под вакуумом.

Экспериментальные исследования препарата дипсакозид на лабораторных животных по-

казали, что препарат обладает антиатеросклеротической, гепатопротекторной и желчегонной активностью.

На основе вышеописанного дипсакозида был создан биокомпозит «Гепадип» в виде гранул и таблеток. В состав «Гепадипа», кроме дипсакозида входят плоды шиповника используемые при холециститах, гепатитах, снижают уровень холестерина в крови, плоды облепихи положительно влияющие на функции печени, снижают содержание холестерина и жира в крови, плоды облепихи являются дополнительным питанием для печени; цветки бессмертника, которые употребляют при гепатитах и хронических холециститах, уменьшают уровень холестерина и билирубина в крови. Созданный таким путем биокомпозит «Гепадип» экспериментальными исследованиями на лабораторных животных показал, что он не токсичен и обладает выраженным антиатеросклеротическим, гепатопротекторным и желчегонным действиями. «Гепадип» рекомендуется для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, полезен при гепатитах и холецистите[8].

На биокомпозит «Гепадип» разработана Технологическая инструкция отвечающая требованиям Евразэс и утверждена Кыргызстандартом.

Тритерпеновые гликозиды скабиозы джунгарской

Предварительно исследование суммы сапонинов методом тонкослойной хроматографии на силикагеле (ТСХ) в различных системах показало наличие не менее семнадцати индивидуальных веществ тритерпенового характера. Гликозиды в порядке увеличения их степени и полярности были названы зонгорозидами А-Р. Основу суммы составляют полярные, т.е. богатые сахарами гликозиды – зонгорозиды G, I, K, M, O и R.

Для выяснения присутствия в исследуемых гликозидах 0-ацигликозидной связи был проведен щелочной гидролиз суммы зонгорозидов 10%-ным водно-этанольным раствором щелочи.

При анализе гидролизата тонкослойной хроматографии выяснили, что пятна, соответствующие гликозидам L, M, N, O, P и R, исчезли. Исходя из этого, можно было предположить, что последние шесть гликозидов являются бисдесмозидами.[2].

Из суммы сапонинов скабиозы в индивидуальном виде выделены семь гликозидов, хроматограмма которых представлена на рис. 2.

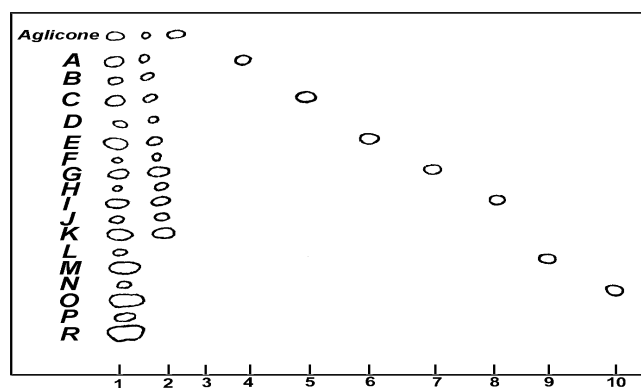


Рис. 2 Хроматограмма тритерпеновых гликозидов скабиозы джунгарской на тонком закрепленном слое силикагеля.

Система хлороформ-метанол-вода (80:35:7).

- | | |
|---|--------------------|
| 1 – сумма гликозидов; | 4 – зонгорозид А; |
| 2 – сумма гликозидов после щелочного гидролиза; | 5 – зонгорозид С; |
| 3 – олеаноловая кислота; | 6 – зонгорозид Е; |
| | 7 – зонгорозид G; |
| | 8 – зонгорозид I; |
| | 9 – зонгорозид M; |
| | 10 – зонгорозид O. |

Зонгорозид А

Зонгорозид А является самым малополярным и простым гликозидом скабиозы джунгарской.[9].

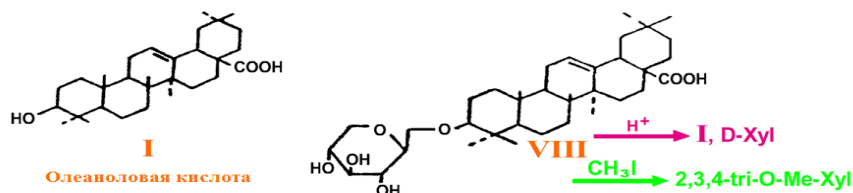


Рис. 3

Кислотным гидролизом зонгорозид А получили генин, идентифицированный как олеаноловая кислота, и D-ксилозу.

Масс-спектр M+588 также указывает, что данное соединение является монозидом. Исчерпывающим метилированием установили, что зонгорозид А имеет строение 3-O-β-D-ксилопиранозидолеаноловой кислоты.

Зонгорозид С

Зонгорозид С относится к малополярным простым гликозидам скабиозы джунгарской и имеет строение 3-O-[α-L-рамнопиранозил-(1-3)-β-D-ксилопиранозид]-олеаноловой кислоты.[2].



Рис. 4.

Зонгорозид Е

Проведенные экспериментальные работы, показали, что зонгорозид Е является триозидомолеаноловой кислоты и имеет строение, представленное на рисунке, т.е. 3-O-[β-D-ксилопиранозид-(1→3)-α-L-рамнопиранозид-(1→3)-β-D-ксилопиранозид] олеаноловой кислоты. [10].

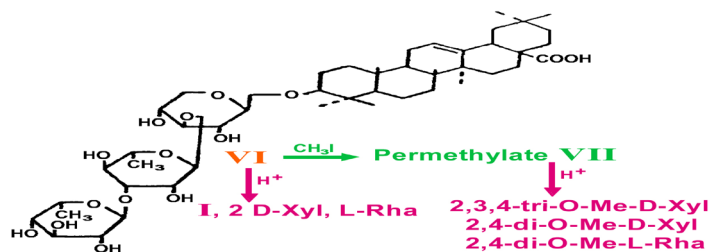


Рис. 5.

Зонгорозид G

По сравнению с вышеописанными зонгорозидами А, С и Е, зонгорозид G имеет более сложную структуру.

Хроматографическое изучение гидролизата показало, что углеводная часть состоит из L-рамнозы и D-ксилозы. Методом газожидкостной хроматографии определили соотношение последних как 1:3. Таким образом, зонгорозид G представляет собой тетраозидолеаноловой кислоты.

В целях выяснения структуры зонгорозида G мы провели ступенчатый гидролиз гликозида разбавленной серной кислотой. Кроме продуктов частичного гидролиза, кроме олеаноловой кислоты и зонгорозида G, выделили монозид, биозид и триозидолеаноловой кислоты. Кислотным гидролизом и исчерпывающим метилированием установили, что монозид является 3-O-β-D-ксилопиранозидолеаноловой кислоты, а биозид тождественен с зонгорозидом C. Выделенный триозид оказался зонгорозидом E.

На основании проведенных экспериментальных работ установили, что зонгорозид G имеет строение, изображенное на рисунке 6.[2].

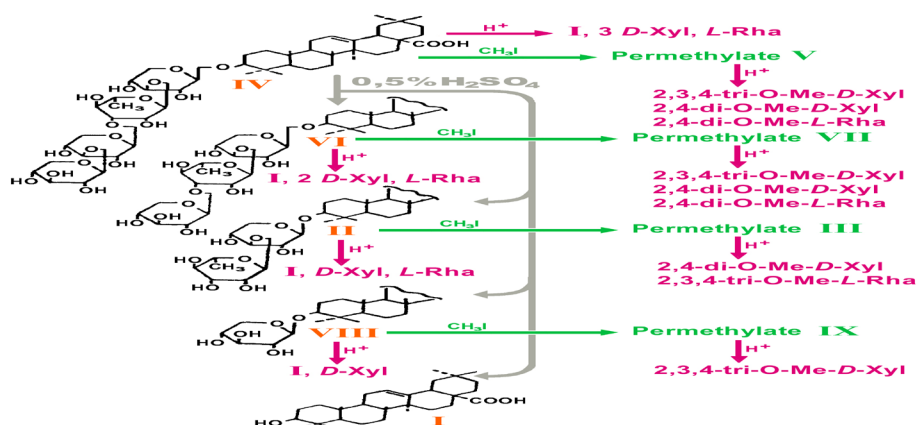


Рис. 6.

Зонгорозид I

Зонгорозид I, так же, как и зонгорозиды C и G, оказался O-гликозидом, но в сравнении с ними является более полярным. Кислотный гидролиз зонгорозида I показал, что он состоит из олеаноловой кислоты, L-рамнозы и D-ксилозы в соотношении 1:4 (определено с помощью метода газожидкостной хроматографии). Следовательно, зонгорозид I представляет собой пентаозидолеаноловой кислоты. Характер действия щелочи на гликозид указывает на отсутствие в его структуре ацилозидной углеводной цепи.

При метилировании зонгорозида I по методу Хакомори и последующем кислотном гидролизе полученного продукта обнаружили 2,3,4-три-O-метил-D-ксилозу, 2,4-ди-O-метил-D-ксилозу и 2,4-ди-O-метил-α-рамнозу.

Данные метилирования были подтверждены периодатным окислением гликозида, при котором качественно сохранились оба сахара, т.е. рамноза и ксилоза.

При проведении ступенчатого гидролиза разбавленной серной кислотой, кроме зонгорозида I и агликона, выделены промежуточные гликозиды: монозид (зонгорозид A), биозид (зонгорозид C), триозид (зонгорозид E) и тетраозид (зонгорозид G).

Отсюда следует, что углеводная часть зонгорозида I построена линейно, сахара соединены между собой 1–3 связью, и гликозид имеет нижеследующее строение. [2].

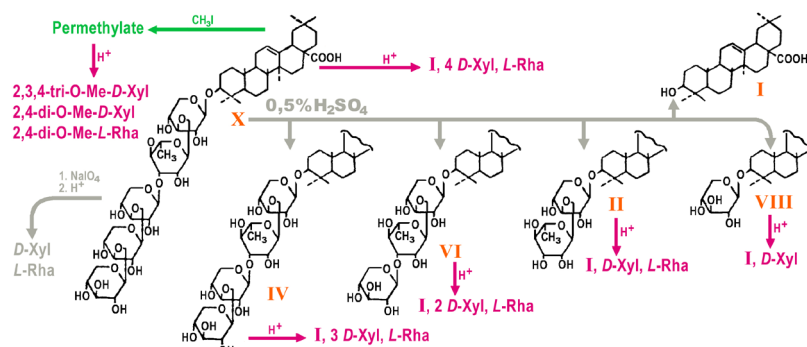


Рис. 7. Строение гликозида

Зонгорозид М

Зонгорозид М является одним из полярных гликозидов скабиозы джунгарской. Кислотный гидролиз показал, что агликономзонгорозид М является также является олеаноловая кислота. Углеводная часть состоит из L-рамнозы, D-глюкозы и D-ксилозы, в соотношении 1:2:3 (определено с помощью метода газожидкостной хроматографии), т.е. гликозид представляет собой гексаозидолеаноловой кислоты.

Щелочное омыление зонгорозид М показало, что он является ацилозидом. Гидролиз щелочью привел к образованию прогенина, исследование которого с помощью кислотного гидролиза, газожидкостной хроматографии, а также исчерпывающего метилирования и последующего гидролиза перметилата показало, что он тождественен зонгорозиду G.

В перметилатезонгорозид М обнаружили вышеуказанный набор метилированных сахаров. Отсюда следует, что при карбоксильной группе генина находятся две молекулы D-глюкозы. Зонгорозид М имеет следующее строение. [11].

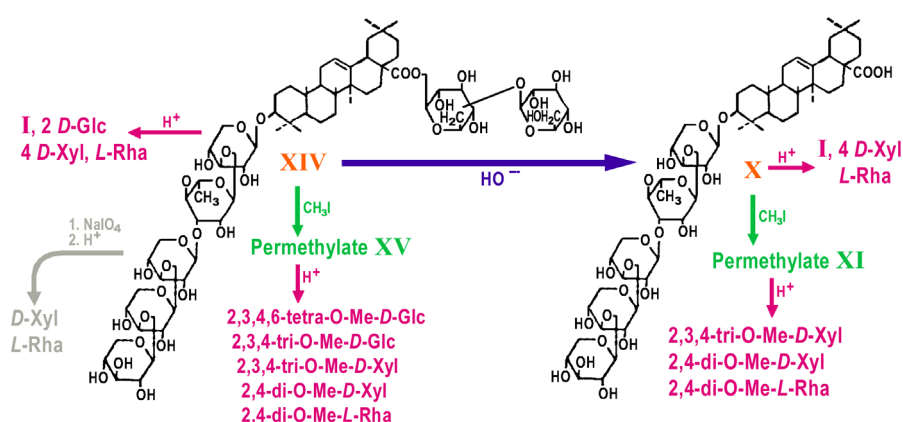


Рис 8

Зонгорозид О

Аналогичным способом также было установлено химическое строение зонгорозид О. Следует отметить, что в результате щелочного гидролиза зонгорозид О получили его прогенин, идентичный ранее выделенному нами зонгорозиду I. Зонгорозид О имеет строение, представленное на рисунке 9.[11].

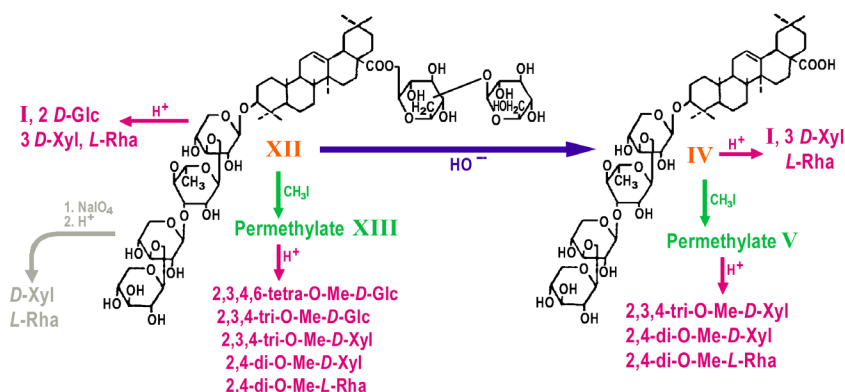
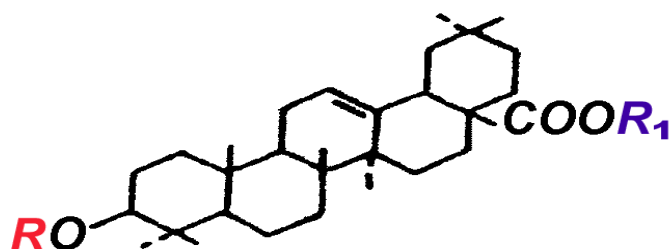


Рис 9.

О биогенезе гликозидов скабиозы джунгарской

На примере большого набора гликозидов скабиозы джунгарской, из которых строение семи доказано безусловно, а двух – предположительно, нетрудно проследить очевидную генетическую связь между ними. Все выделенные соединения являются гликозидами одного и того же агликона – олеаноловой кислоты. Ключевыми из них можно назвать два вещества, наиболее богатыми сахарами – зонгорозиды М и О. Они составляют основную часть суммы гликозидов и обнаруживаются довольно легко. Зонгорозидам М и О соответствуют их прогенины – зонгорозиды G и I; последние найдены в растениях в заметном количестве в нативном виде. Выделяя промежуточные соединения, легко проследить, как путем последовательного наращивания отдельных моносахаридов происходит удлинение О-гликозидной цепи углеводов от моногликозида (D-ксилопиранозидолеаноловой кислоты) до пентаозида (зонгорозид I). Лишь у дигликозида – зонгорозид С – концевым моносахаридом является L-рамноза, затем цепь углеводов увеличивается за счет присоединения D-ксилозы. Переход от простых гликозидов к более сложным – ацилозидам, т.е. зонгорозидам М и О, – происходит путем присоединения к карбоксильной группе агликона целого блока генциобиозы. Блок невелик и составлен лишь из двух остатков D-глюкозы.[11].



- A. $R = \beta\text{-D-Xylp}^-$, $R_1 = \text{H}$
 C. $R = \alpha\text{-L-Rhap-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp}^-$, $R_1 = \text{H}$
 E. $R = \beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\alpha\text{-L-Rhap-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp}^-$,
 $R_1 = \text{H}$
 G. $R = \beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\alpha\text{-L-Rhap-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp}^-$, $R_1 = \text{H}$
 I. $R = \beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\alpha\text{-L-Rhap-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp}^-$,
 $R_1 = \text{H}$
 M. $R = \beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\alpha\text{-L-Rhap-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp}^-$,
 $R_1 = \beta\text{-H-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Glcp}^-$
 O. $R = \beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp-(1}\rightarrow\text{3)-}\alpha\text{-L-Rhap-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Xylp}^-$,
 $R_1 = \beta\text{-H-D-Glcp-(1}\rightarrow\text{6)-}\beta\text{-D-Glcp}^-$

Рис 10.

Фармакология суммарного препарата зонгорозида

Зонгорозид представляет собой сумму водорастворимых полярных тритерпеновых сапонинов, выделенных из корней скабиозы джунгарской. Относится к группе малотоксичных препаратов. Его ЛД₅₀ при внутривенном введении – 377 (287,7:492,8) мг/кг, а при пероральном введении около 2500 мг/кг.

В дозе 5 мг/кг при внутривенном введении вызывает заметное кардиотоническое, гипотензивное и ганглиоблокирующее действие.

Препарат не влияет на гистаминоэргические структуры организма, на мочеотделение, и не обладает раздражающим действием, обладает седативным действием, заметно угнетает ориентировочные реакции у белых мышей, удлиняет сон, обусловленный гексеналом, в то же время не влияет на сон, вызванный хлоралгидратом.

В дозе 50-100 мг/кг при семидневном введении препарата через рот уменьшает количество бета-липопротеидов и фосфолипидов, не оказывая существенного влияния на обмен холестерина.

Зонгорозид тормозит рост экспериментальных опухолей: асцитной опухоли Эрлиха, меланомы В-16, рака молочной железы, продолжительность жизни леченных животных с опухолями была на 86% дольше по сравнению с не лечеными в контрольной группе. [12].

Выводы

Подземные органы ворсянки лазеревой и скабиозы джунгарской богаты содержанием тритерпеновых гликозидов соответственно 30% и 15%. Агликоном суммы сапонинов ворсянки лазеревой является хедерогенин и из суммы сапонинов в индивидуальном виде были выделены 4 гликозида и установлена их химическая структура. На основе очищенной суммы сапонинов «дипсакозид» разработаны напиток «Омур» и биокомпозит «Гепадип» обладающие антиатеросклеротической, гепатопротекторной и желчегонной активностью.

Из суммы сапонинов, выделенных из корней скабиозы джунгарской, выделено 7 индивидуальных гликозидов – производных олеаноловой кислоты и установлено их химическое строение. Описываются биогенетические связи между ними. Из суммы сапонинов изучаемого растения был разработан препарат Зонгорозид, который обладает гипотензивными свойствами.

Литература

1. П.К. Алимбаева., М.М. Мухамедзиев, А.А. Акималиев. Лекарственные растения семейства ворсянковых флоры Киргизии. – Фрунзе:Илим. 1986. 6 а. - 31-71с.
2. А.Акимаев, Л.Г. Мжельская, П.К.Алимбаева, Н.К. Абубакиров. Тритерпеновые гликозиды *Scabiosasongorica* Ш. Строение зонгорозидов С, G, и I. Журнал Химия природных соединений. Ташкент. 1976 №4. - С. 472-476.
3. М.М. Мухамедзиев, П.К.Алимбаева, Н.К. Абубакиров. Строение дипсакозида В – тритерпенового гликозида из *Dipsacus azureus*/Ж.Химия природных соединений. Ташкент. 1971 №2 - С. 353-356.
4. А.Акимаев, Ж.М. Путиева, П.К.Алимбаева, Н.К. Абубакиров.Тритерпеновые гликозиды *Dipsacus azureus*. Строение дипсакобиозида./Ж.Химия природных соединений. Ташкент. 1989. - С. 204-206.
5. Абубакиров Н.К., Алимбаева П.К., Мухамедзиев М.М., Мамадов Ю.М., Александров Н.Г., Нагай С.Г., Хакимов З.З. Авторское свидетельство №1130348, 1984..
6. Саша Айзенман, Давид Э. Зауров, Кайыркул Т. Шалпыков, Лена Струве. Лекарственные растения Средней Азии: Узбекистан, Кыргызстан. Springer Science & Business Media, 14 сент. 2012 . - С. 95.
7. А. Акимаев, О.И.Горелкина, Ш.Н.Хабибрахманов. Новый безалкогольный напиток «Омур». Современные проблемы геоэкологии и сохранение биоразнообразия (Сборник материалов 2 межд. конференции) - С.277-278.
8. Н.Ж. Жумалиева.Биокомпозит Гепадип в гранулах. Современные проблемы науки и образования. 2017. №5. URL:www.science-education.ru/article/view?id=26911
9. А.Акимаев. Тритерпеновые гликозиды *Scabiosasongorica*. Строение зонгорозида А. Журнал Химия природных соединений. Ташкент. 1988 №6. - С. 878-879.
10. А.Акимаев. Тритерпеновые гликозиды *Scabiosasongorica*. Сборник «Исследование живой природы Кыргызстана». 2002. Выпуск №4. Стр 31-33.
11. А.Акимаев, Л.Г. Мжельская, П.К.Алимбаева, Н.К. Абубакиров. Тритерпеновые гликозиды *Scabiosasongorica* Ш. Строение зонгорозидов М и О. Журнал Химия природных соединений. Ташкент. 1976 №4. - С. 476-480.
12. Г.И. Горохова, Н.П. Новикова, А. Акимаев. Влияние нового препарата С-5, выделенного из скабиозы джунгарской, на ЭКГ, электролитный и коагуляционный гомеостаз. Система микроциркуляции и гемокоагуляции в экстремальных условиях. Тезисы докладов конференции. Фрунзе. 1981. - С.52-54.e-mail: a.akimaliev@mail.ru, тел: (0312)641990

УДК 582.491.(575.2)(043.3)

Измайлова Эльмира Осмоновна, к.б.н., с.н.с.
Шалпыков Кайыркул Тункатарович, д.б.н., профессор,
Рогова Наталья Александровна, зав. лаб. эфиромасличных растений,
Бакытбек кызы Мээрим, бакалавр

ОСОБЕННОСТИ ОНТОГЕНЕЗА КАЛЕНДУЛЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ (*CALENDULA OFFICINALIS* L.) В УСЛОВИЯХ ИНТРОДУКЦИИ В ЧУЙСКОЙ ДОЛИНЕ

Аннотация. В статье рассматриваются результаты изучения биологии *Calendula officinalis* L. в увязке с онтогенезом в условиях интродукции, а также способы выращивания этого ценного лекарственного и декоративного растения в условиях Чуйской долины Кыргызстана.

Ключевые слова: календула лекарственная, онтогенез, интродукция, фенологические наблюдения.

ЧҮЙ ӨРӨӨНҮНДӨ БАЙЫРЛАШТЫРУУ ШАРТТАРЫНДА КАЛЕНДУЛА (*CALENDULA OFFICINALIS* L.) ГҮЛҮНҮН ОНТОГЕНЕЗ ӨЗГӨЧӨЛҮКТӨРҮ

Аннотация. Макалада Кыргызстандын Чүй өрөөнүндө байырлаштыруу шарттарында баалуу календула дары гүлүнүн онтогенезинин өзгөчөлүгү, аны өстүрүү жолдорунун жыйынтыктары көрсөтүлдү.

Негизги сөздөр: ontogeny, киргизүү, phenological байкоолор

FEATURES OF THE ONTOGENY OF *CALENDULA OFFICINALIS* (*CALENDULA OFFICINALIS* L.) UNDER CONDITIONS OF INTRODUCTION

Abstract. The article consider the results of studying the biology of *Calendula officinalis* L. in relation to ontogenesis in the conditions of introduction, as well as ways of growing this valuable medicinal and ornamental plant under the Chu valley of Kyrgyzstan.

Key words: *calendula officinalis*, ontogeny, introduction, phenological observations.

Одной из наиболее актуальных проблем современной экологической физиологии растений является исследование адаптационных возможностей на разных этапах онтогенеза растений, способных проходить полный цикл развития в условиях изменяющихся факторов среды и разработка представлений о взаимодействии растений со средой обитания в процессе онтогенеза. Цель исследования - охарактеризовать онтогенез календулы лекарственной в условиях интродукции в Чуйской долине.

Методы исследований. При изучении онтогенеза растений была использована периоди-

зация онтогенетических состояний растений, предложенная рядом авторов [2,5,6,7,8]

Особое место среди огромного видового разнообразия покрытосеменных растений занимают лекарственные растения. Наиболее распространенным и востребованным видом из лекарственных растений является календула лекарственная, или ноготки из семейства Астровые (*Asteraceae*).

Календула лекарственная - *Calendula officinalis* L., интродуцент средиземноморского происхождения, относится к семейству *Asteraceae*. Однолетнее, зимующее травянистое стержне-

корневое растение. Высота достигает до 65-75 см. Стебель прямостоячий, разветвленный, ребристый, покрытый короткими жесткими, в верхней части железистыми волосками. Листья очередные. Соцветия – корзинки, одиночные, достигающие 3-8см в диаметре, расположенные на концах стеблей и ответвлений. Плоды – семанки разной формы и величины: серповидные или дугообразные, удлиненные [9].

Корень стержневой и разветвленный. Календула – светолюбивое растение, размножается только семенами. Сеют календулу ранней весной, возделывают в основном махровую форму. Размножается самопосевом, неприхотливое, может долго произрастать на одном месте. В Кыргызстане дикорастущая календула не встречается. Но ее можно увидеть везде и всюду: на клумбах, огородах и дачных участках.

Наши исследования проводились в 2016-17году на участке лаборатории технологии выращивания растений ИЦФ НАН КР, расположенном в эфемерово-полынной полупустыни в предгорьях северного макросклона Кыргызского Ала-Тоо. Почвы северные малокарбонатные сероземы, каменисто-галечниковые, легкосуглинистые. Почва имеет недостаточную влажность. Преобладает мелкий песок, увеличивающийся с глубиной [3]. До закладки опытов (учетных площадок), выделенный нам интродукционный участок был сильно стравлен, растительность наиболее угнетена. На общем фоне выделялись кусты шиповника, достигающие 1,37 – 1,92см высотой. Наиболее часто встречались виды сорняков, засоряющие посевы календулы: *Bothriochloa ischaemum*, *Agropyrum repens*, *Cynodon dactylon*, *Avenastrum desertorum*, *Kanthium spinosum*, *Erysimum diffusum*, *Artemisia vulgaris*, *Centaurea squarrosa* и т.д.

При исследовании онтогенетических состояний однолетних растений чаще всего используют биометрические показатели, которые отражают размерные характеристики особи, и поэтому дают возможность оценить интенсивность морфогенеза, рост и репродуктивные функции [1].

Изучение возрастной структуры ноготков проводилось методом модельных экземпляров. В процессе работы изучены также сроки сева, нормы высева и глубина заделки семян. На учетных площадках каждую особь ноготков отмечали этикеткой и группировали по возрастным состояниям. Наблюдение за одними и

теми же фиксированными особями календулы дали возможность выяснить длительность пребывания растения в определенных возрастных состояниях и особенности протекания онтогенеза. При выделении онтогенетических состояний выкапывали по несколько растений разновозрастных особей календулы. Биометрическая характеристика проведена для каждой фазы на основании измерений по 25 экземпляров особей.

Биологию прорастания и лабораторную всхожесть семян ноготков изучали в чашках Петри в 3х - кратной повторности по 100шт в каждом. Были использованы зрелые семена, собранные на коллекционном участке лекарственных растений ИЦФ. Их высевали на увлажненную фильтрованную бумагу в лаборатории при температуре +18 -+22 градусов С. Ежедневно проводились наблюдения за прорастанием семян. Первые всходы появились на третий день. Полевую всхожесть семян определяли путем посева их на опытных делянках. Изучение лабораторной всхожести семян показало, что всхожесть семян календулы составляет – 88%. Полевая всхожесть составляет в наших условиях почти 98-100%.

Основой для выделения возрастных этапов, кроме морфологических и биологических признаков служат биометрические показатели особей ноготков. В процессе изучения ценопопуляций календулы и интродукционных испытаний выделены и описаны следующие периоды и онтогенетические (возрастные) состояния, отличающиеся по качественным и количественным признакам. В таблице 1 приведено их краткое описание: а) латентный период, представлен покоящимися семенами (Se). б) виргинильный период, состоящий из следующих возрастных состояний: проростки (р), ювенильное (j), взрослые вегетативные (v) растение, в) генеративный период включает три возрастных состояния: молодые (q1), зрелые (q2), старые (q3).

Наблюдения за ростом и развитием календулы лекарственной показали, что в ювенильном возрастном состоянии интенсивность роста растений была достаточно высокой, и эта закономерность прослеживалась в посевах разных плотностей. При переходе растений к виргинильному возрастному состоянию рост замедлялся, особенно четко это наблюдалось в более загущенных посадках. При переходе растений от виргинильного к ранне генеративному состоянию интенсивность роста календулы несколько уменьшалась.

В изученных ценопопуляциях *Caledula officinalis* L. в условиях интродукции наблюдался неполный набор онтогенетических (возрастных) групп. Ювенильное возрастное состояние (j), минуя имматурное (im), переходит во взрослое вегетативное возрастное состояние (v). Переход особей в субсенильное (ss) возрастное состояние не наблюдался. Ниже дается морфологическая характеристика каждого возрастного состояния особей календулы в отдельности.

Латентный период (Se). Периодизация онтогенеза растений включает в себя онтогенетическое состояние покоящихся семян (se), относящихся к латентному периоду индивидуального развития растений. Семена представляют собой специфический орган растений с особыми свойствами и характером жизнедеятельности, они являются основной единицей распространения и размножения семенных растений [4].

В настоящее время все еще ощущается недостаточность сведений о физиологии семян, что связано не только с малой изученностью их покоя и условий выхода из него, но и с длительностью жизни семян. Помимо этого, семена дикорастущих видов сильно отличаются от семян культурных растений разнообразием своих форм и внутреннего строения, физиолого-биохимических свойств и экологических особенностей [10].

Семянки календулы различной формы и величины: продолговатые, серповидно-изогнутые, крылатые длиной 14-18мм, дугообразные и серповидно-крючкообразные длиной 9-30мм, различной окраски, от желтой до серой. Тип прорастания семян- надземный. Вес 1000 семян – 8-15 гр, в зависимости от условий среды и формирования. Созревают семена после цветения – осенью и рассыпаются на землю. Всхожесть сохраняют в течение 3-5 лет. Хранят в сухом, проветриваемом помещении. Семена календулы относятся к группе хорошо прорастающих.

Виргинильный период (p). Сначала из семян образуется проросток, затем вырастает взрослое растение. Проростки состоят из двух семядольных листьев главного корня и представляют собой небольшие однопобеговые растения высотой 1,7-4,2 см. Полевая всхожесть составляет почти 98-100%. Фаза проростков хорошо прослеживается и продолжается 9-12 дней. Первичные корни проникают на глубину до 9-13 см. С момента появления листьев наблюдается переход в ювенильное возрастное состояние (j), что характеризуется

последовательным формированием 2-3 настоящих листьев при наличии двух семядольных.

Ювенильное возрастное состояние (j). С переходом в ювенильное (j) возрастное состояние появляются 2-3 настоящих листа ювенильного типа. Длина листочков увеличивается до 2,5-3,2 см. Семядоли постепенно отмирают. Высота составляет 12-17 см. Ювенильная особь у календулы образуется моноподиально. В этой стадии формируется стержневой корень. Он растет вертикально вниз до 14-16 см глубины. От стержневого корня отходит множество боковых корней первого порядка длиной 9-11 см. Горизонтально идущие корневища расположены на глубине 7-10 см. Ювенильное возрастное состояние (j), минуя имматурное (im), переходит в вегетативное возрастное состояние (v).

Взрослое вегетативное возрастное состояние (v). Особи, достигшие этой фазы, характеризуются увеличением порядков ветвлений и наличием боковых побегов. Количество и длина их разные. В этом онтогенетическом состоянии наблюдается усиленный линейный рост корневой системы. Корень стержневой и разветвленный. Главный корень в базальной части утолщен, растет ступенчатыми изгибами вниз и проникает до 27 см, несущий множество высасывающих корешков. В вегетативной возрастной фазе у календулы образуется 6-8 листьев. Листья очередные светло-зеленые, нижние – черешковые длиной 8-11 см, обратнояйцевидные, удлинённые, с цельным краем. Верхние – сидячие, продолговатые, более мелкие. В этой стадии отмечено образование боковых побегов первого порядка. Высота особей доходит до 42-47 см.

Генеративный период. Включает три возрастных состояния: молодые (g1), зрелые (g2) и старые (g3) генеративные растения. Молодые генеративные растения (g1). В этом возрасте особь *Calendula officinalis* L. цветет и плодоносит. Усиленно развиваются репродуктивные побеги. Цветки золотисто-желтые или оранжевые. Цветет с июня до осенних заморозков. В качестве лекарственного сырья используются цветки ноготков *Calendula officinalis* L. Зрелые генеративные растения (g2). Это многопобеговая особь имеет генеративные и вегетативные побеги. Высота растений доходит до 55-63 см. Возрастное состояние у особей календулы генеративного периода отличается размерами листьев и степенью развития. В зрелом генеративном возрастном состоянии особи календулы имеют достаточно сформированную корневую систему с хорошо выраженным стержневым типом. Старые генеративные осо-

би (g3) характеризуются сухими побегами, отсутствием цветения. Старая генеративная фаза у популяции календулы наступает на 6-7 месяц и в этом состоянии зимует. На этом *Calendula*

officinalis L. завершает свой жизненный цикл, как однолетнее травянистое растение, заканчивает свое цветение до следующего года.

Характеристика онтогенетических состояний *Calendula officinalis* L.

| Онтогенетическое состояние | Индекс онтогенетического состояния | Признаки | | | | | |
|----------------------------|------------------------------------|--|----------------|----------------|---------------|------------------------|-----------------------------|
| | | качественные | количественные | | | | |
| | | | высота см | длина корня см | длина листьев | дм.соцветия корзины см | возд. сух. сырья 1 особи г. |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Семена | se | Односемянная. Различной формы: продолговатые, серповидно-изогнутые, крылатые, дугообразные, серповидно-крючкообразные. Тип прорастания семян надземный. Размножается только семенами | - | - | - | - | - |
| Проросток | p | Проростки однобеговые, состоящие из двух семядольных листьев и главного корня | 1,9-4,5 | 5-9 | - | - | - |
| Ювенильное | J | Однобеговые, моноподиальные семядоли, постепенно отмирают от главного корня. Начинают отходить тонкие боковые корни | 13-18 | 13-17 | 2,5-3,3 | - | - |
| Взрослое вегетативное | v | Корень стержневой и разветвленный. Главный корень в базальной части утолщен, растет ступенчатыми изгибами вниз и имеет большой объем высасывающих корешков. Листья очередные светло-зеленые, нижние – черешковые, обратной-цевидные, удлиненные с цельным краем. Верхние сидячие, продолговатые, более мелкие. В этой стадии отмечено образование боковых побегов 3-4 порядка. | 35-40 | 22-27 | 8-11 | - | - |

| | | | | | | | |
|----------------------|----|---|-------|-------|-------|---------|-------|
| Генеративное молодое | g1 | В этом онтогенетическом состоянии <i>C.officinalis</i> L. цветет. Цветки желтого или оранжевого окраса и собраны в соцветия - корзинки | 41-47 | 25-28 | 11-14 | 1,4-27 | 15-17 |
| Зрелое | g2 | Многопобеговая. Корона мощная, густая и ветвистая. Семена созревают. Корневая система представлена главным корнем и системой боковых ее ответвлений. | 58-65 | 27-31 | 13-15 | 4,2-8,5 | 27-31 |
| Старое | g3 | Особи этой фазы постепенно усыхают и отмирают отдельные стебли. Цветение и плодоношение слабое. Особи ноготков прекращают генерацию. Начинается процесс старения. | 50-56 | 25-28 | 10-13 | 3,6-7,1 | 20-26 |

Полученные результаты жизненного цикла *Calendula officinalis* L. показали, что особи одного и того же онтогенетического (возрастного) состояния могут находиться на разных уровнях. Продолжительность каждого периода различна. Наиболее продуктивными являются генеративные (g1-3) особи. Виргинильные (p-v) группы особей не представляют ценности для сбора сырья. Масса лекарственно-растительного сырья, мощность особей и их доля в онтогенетической структуре является основным показателем жизненного состояния популяций.

Фенологические наблюдения – это основа всех экологических прогнозов, потому что каждое растение проходит определенную фенофазу в свой оптимальный срок. Наши исследования были направлены на выявление биологических особенностей и хозяйственных признаков календулы лекарственной при возделывании на лекарственное сырье. Установлено, что календула лекарственная вступает в фазу полного цветения через 60-75 дней после всходов, по календарным датам — 2-3 декада июля. Отмечено, что сроки цветения в определенной степени находятся в зависимости от погодных условий. Жаркая погода без осадков укорачивает период от всходов до полного цветения, а влажная и прохладная этот период удлиняет. Стебли ноготков постоянно ветвятся, на конце каждого побега формируется

соцветие, что обеспечивает продолжительный период цветения — фактически до октября. Особенность календулы проявляется и при формировании и созревании семян. Начало образования семян отмечено в третьей декаде июля, а созревание всех семян на растении в конце сентября. Это обстоятельство является важным при планировании сроков уборки календулы на семена. Соцветия календулы лекарственной отличаются большим размахом полиморфизма. Особенно заметны и различимы такие признаки как размер и махровость соцветий. Интродукция проводилась посевом семян. Посев семян календулы производили весной 17 апреля рядовым способом. Расстояние между рядами 60-65 см. Перед посевом почву перепахивали, бороновали, рыхлили, выравняли и нарезали бороздки глубиной 2,0-2,5 см. Всходы появились через 11-13 дней. Появление всходов, рост и развитие в начальных фазах протекают медленно. Фаза бутонизации наступает через 35-40 дней. Массовое цветение — через 65-75 дней. По вегетационному периоду: сезонная динамика развития календулы — весеннее-летне-осенняя является цветущей, длительно вегетирующей жизненной формой растений. Цветет с конца мая до заморозков. За вегетационный период можно провести до 15 сборов цветочных корзинок, которые имеют декоративный вид с пышными объемными цветками ярко-золотистого цвета и используются в лечебных целях. Созревание

семян – через 115-125 дней после посева. Семена ноготков созревают в течение всего вегетационного периода и неравномерно, поэтому убирать нужно в тот период, когда созрели крупные соцветия. Собранные семена сразу необходимо сушить на площадках с навесами. Высушенные семена сортируют.

В настоящих условиях календулу лучше высевать семенами весной - в апреле месяце. Теплая и сухая погода Чуйской долины обеспечивает благоприятный рост проростков и способствует более быстрому переходу особей одного возрастного состояния в другое. Семена высевают в хорошо разделанную почву на глубину 2-3 см, чтобы обеспечить появление дружных всходов, вслед за посевом проводятся мульчирование рядков перегноем. Следует проводить прореживание рядов на расстоянии 15 см друг от друга в период ювенильного периода. Уход за посевом ноготков заключается в поддержании почвы в рыхлом и чистом от сорняков состоянии и регулярном поливе. В зависимости от срока посева особи календулы могут уходить под снег в разные фазы развития: цветущими с незрелыми и зрелыми плодами – семянками. Стандартным сырьем для заготовки календулы считаются корзинки, сбор приходится проводить каждые 2-4 дня, в зависимости от погоды. Наиболее крупные соцветия-первые, затем с каждым сбором они мельчают, а у некоторых растений снижается махровость. Сушку календулы нельзя проводить на солнце - цветки очень быстро выцветают и теряют действующие вещества. Срок ее хранения очень маленький - практически до весны следующего года, обязательно в темном месте. Сбор семян, так же как и сбор цветков, нужно проводить неоднократно, т.к. спелые семена легко осыпаются.

Таким образом, выявленные изменения исследуемых параметров онтогенеза растений позволяют использовать их в качестве дополнительных критериев при разработке оценки устойчивости растений к условиям произрастания. Маркерами онтогенетических состояний календулы определены тип корневой системы, форма и длина листовой пластинки, порядок ветвления.

Литература

1. Заугольнова Л.Б., Жукова Л.А., Комаров А.С. и др. Ценопопуляции растений. - М.: Наука. 1988. - 183 с.
2. Корчагин А.А. «Внутривидовый (популяционный) состав растительных сообществ и методы его изучения» //Полевая геоботаника. М-Л: Наука, 1964. вып.3 - С.63-131.
3. Мамытов А.М., Рогайченко Г.И. «Почвы Киргизии». Фрунзе. - С.217.
4. Николаева М.Г. Покой семян // Физиология семян. Л. - 1982 - С. 125-183.
5. Работнов Т.А. Некоторые вопросы изучения автотрофных растений как компонентов наземных биоценозов // Бюлл. МОИП. Отд. биол. 1980. Т. 85. - С. 64 - 80.
6. Смирнова О.В. и др. «Критерии выделения возрастных состояний и особенности хода онтогенеза у растений различных биоформ». //Ценопопуляции растений.// М.1976. - С.215.
7. Уранов А.А. Возрастной спектр фитоценопопуляций как функция времени и энергетических волновых процессов // Биол. науки. 1975. № 2. - С. 7 - 34.
8. Уранов А.А. Онтогенез и возрастной состав популяций. Онтогенез и возрастной состав популяций цветковых растений. - М.: Наука, 1976. - С. 3 - 8.
9. Флора Киргизской ССР. Фрунзе: АН Кирг. ССР, 1950 - 1965.
10. Физиология семян / Под ред.А.П. Прокофьева -М.:Наука, 1982. -317с.

УДК:574.34:6341 (575.2) (04)

Адылмырзаева Канайым Адылмырзаевна,
Ошское отделение Департамента
карантина растений при МСХППиМ,
Дуйшеналиев Жакшылык Байсбекович, к.б.н., с.н.с.,
Шалпыков Кайыркул Тункатарович, д.б.н., профессор,
Исаев Амангельди Сапарбекович, Департамент
карантина растений при МСХППиМ,
Досматов Орунбай Жунусбекович, зав.лаб.

БИОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ПОД КАРАНТИННОГО ВРЕДИТЕЛЯ ПЕРСИКОВОЙ ПЛОДОЖОРКИ *CARPOSINA NIPONENSIS* WLSGH. 1900, ПРОВЕДЕННЫЙ ПО ЮЖНОМУ РЕГИОНУ КЫРГЫЗСТАНА

Аннотация. Нынешняя экономическая ситуация с развитием между государственной торговли приобрела актуальность, что в последующем послужило присоединение таможенному союзу ЕАЭС (от 8 мая 2015 года). С повышением товарооборота трансграничных стран нарастает проникновение карантинных объектов. Актуальность нашего исследуемого объекта является обнаружение под карантинного вредителя - персиковой плодовой жорки *Carposina niponensis* Wlsg. 1900 в южном Кыргызстане.

Ключевые слова: персиковая плодовая жорка, южный регион, мониторинг, феромон, энтомофауна, популяция, ранг.

ШАБДААЛЫ МӨМӨ ЖЕГИЧ КАРАНТИНДИК ЗЫЯНКЕЧ *CARPOSINA NIPONENSIS* WLSGH 1900 КУРТУНУН ТҮШТҮК КЫРГЫЗСТАНДА ЖҮРГҮЗҮЛГӨН БИОЭКОЛОГИЯЛЫК МОНИТОРИНГИ

Аннотация. Азыркы экономикалык абал эл аралык мамлекеттер аралык сооданын өнүгүшүндүгү актуалдуу проблемалардын бири катары ЕЭБ бажылык бирикмесине кошулуусуна алып келди (215-жылдын 8-майында). Чек аралык чектеш мамлекеттердин жүк ташуусунун көбөйүшүнүн натыйжасында карантиндик объектилердин келишин тездетти. Биздин иштин актуалдуулугу болуп шабдаалы мөмө жегич карантиндик зыянкеч *Carposina niponensis* Wlsg. 1900 куртунун түштүк Кыргызстанга келиши себеп болду.

Негизги сөздөр: шабдаалы мөмө жегич курту, түштүк регион, мониторинг, феромон, энтомофауна, популяция, ранг.

BIOECOLOGICAL MONITORING UNDER THE QUARANTINE PEST OF PEACH MOTH *CARPOSINA NIPONENSIS* WLSGH. 1900 IN THE SOUTHERN REGION OF KYRGYZSTAN

Abstract. The current economic situation with the development between the state trade has become relevant, which subsequently served as the accession to the customs union of the EAEU (from 8 may 2015). With the increase in trade turnover of transboundary countries, the penetration of quarantine objects is increasing. The relevance of our object of study is under quarantine pest peach moth *Carposina niponensis* Wlsg. 1900 in the southern region of Kyrgyzstan.

Key words: peach moth, South Region, monitoring, pheromone, entomofauna, population, rank.

Кыргызская Республика с приобретением суверенитета от 31 августа 1991 года, начала укреплять свои границы и контролировать экспорт, импорт сельхоз продукции, а нынешняя экономическая ситуация в нашей республике с развитием между государственной торговли приобрела актуальность, что последующем послужило присоединений таможенному союзу ЕАЭС (от 8 мая 2015 года). В данный момент для государства одной из задач является, охрана его территории от вредных карантинных вредителей. Связи с тем повышением трансграничных товаров нарастает угроза проникновения вредных под карантинных организмов. Обнаружение таких объектов соответствующей территории или выявление, какого либо вида запрещается экспорт, импорт в данной территории по Закону КР «О карантине растений» (статья 8. глава 2) [1]. Актуальность нашего исследуемого объекта является под карантинный вредитель - персиковая плодовая Carposina niponensis W. 1900. по южному региону.

Впервые этого вредителя в мире описал в 1900 г. Вальсингам (*Thomas de Grey Walsingham*) и Мацумура (*Shonen Matsumura*). Вальсингам отнес персиковую плодоядку к роду *Carposina* и дал ей видовое название *C. niponensis*. Мацумура присвоил этому виду новое название *C. sasakii*, под которым она более прочно вошла в энтомологическую литературу. Позднее японский энтомолог Сасаки (*Sasakii, 1905*) предложил называть этого вредителя *C. Persicana*, отсюда ее и стали называть персиковой плодоядкой (*Carposina sasakii Mats.*) [2] (www.uniprot.org/toxonomy).

В нашей стране этот вид не давний совместно-коллективным наблюдением Ошской лабораторией по карантину растений (ОЛКР) было обнаружено 2016 году в отдельных участках Ошской области. Но позже 2017 году со стороны инспекции Департамента карантин растений был применен массовый по всему региону юга страны феромонные ловушки, что было зафиксировано и идентифицировано старшим научным сотрудником института химии и фитотехнологий Ж. Дуйшеналиевым, как вид *Carposina niponensis* Wlsg. 1900.

По нашей исследовательской работе весь материал был собран по южной территории страны (Джалал-Абад, Ош и Баткен). Основные повреждаемые объекты от персиковой плодоядки (*Carposina niponensis*) являются такие плодовые культуры как: яблоня, абрикос, слива, персик, черешня, айва и груша. Всего садовых объектов по Джалал-Абадской обла-

сти составляет 16100 га; Ошской области 9800 га и Баткенской области 12195 га. Присутствие и увеличение ареала распространение зоофауны под карантинного вредителя этого вида в южном регионе приведет сокращению экспортного потенциала выше перечисленных плодовых культур.

Кыргызстан располагает большим разнообразием плодовых садов, но особым своеобразием и объемом отличается южный регион. Плоды садовых культур представляют большую пищевую ценность и служит основным доходом для местного населения. На сегодняшний день для садоводов южного региона очень важно расширение и повышение экспортного потенциала плодовых культур. В решении данной проблемы немаловажное значение имеет биоэкологическое состояние насаждений с учетом энтомофауны и прежде всего под карантинных вредителей, которые существенно влияет на качество плодового товара, причиняют очень большие убытки и снижаются урожайность. Но обнаружением таких объектов со стороны инспекции ДКР при МСХ ПП и М КР в соответствии, постановлением «Карантинно фитосанитарным правилам Кыргызской Республики» за от 18 июня 2015 года № 376. Пункта 6. *Порядок введения и отмены карантинного фитосанитарного режима.* То есть, выше изложенное мероприятия могут сдерживать экспортируемый товар в данном регионе.

Нами ставилась задача выявить ареал зоофауны географического распространения из карантинного объекта персиковой плодоядки *Carposina niponensis* W. 1900 по южному региону.

Нами впервые в Кыргызстане идентифицирован как вид карантинного объекта и определено участки ограниченно распространеного вредного насекомого *Carposina niponensis* W.1900.

Методы исследования. Ограниченно распространенный объект *Carposina niponensis* W.1900. исследуется нами с 2016 по 2018 годы. Для ловли насекомых по следующим мониторинга и определения вида применялись феромонные ловушки (*диспарлюра*), которым попадались мужские особи. Все ловушки вывешивалось с учетом направлений эрозии ветров садовых участках. Для уровня популяций и ранга использовали *Max* и *min*. *Max* - выше 20 особей с района, *min* - ниже 20-ти на район.

Биометрический анализ морфологических расчетов проводили по методу Плохинского [3,

4] (Н.А. Плохинский 1970, Ф.Г. Лакин 1990).

Сбор и коллекция насекомых проводили общепринятым методом энтомологии [5, 6].

Видовой состав насекомого определяли применив методы таких авторов: Васильев В.П., Лившиц И.З. [7]; Ахремович М.Б., Баташвили И.Д., Бей-Биенко Г.Я. [8]; Н.Н. Третьяков, И.М. Митюшев [9].

Метод монтировки и препарирования для коллекции насекомых рассматривали таких авторов: Е.А. Дунаев [10]; Н.В. Бондаренко,

С.М. Пospelов, М.П. Персов [11]; Голуб В.Б., Негроров О.П. [12]. Применялись лабораторные необходимые инструменты: преправильные иглы, энтомологические иглы, микроскоп «ЛОМО» 4-кратным увеличением, дистиллированная вода, вата, одноразовые перчатки, чашки Петри, предметные и покрывальные стекла.

Метод определения и идентификации вида персиковой плодовой гнильницы применяли жилкование переднего крыла с расчетом радиальной, медиальной и купитальных жилок. (Рис. № 1).

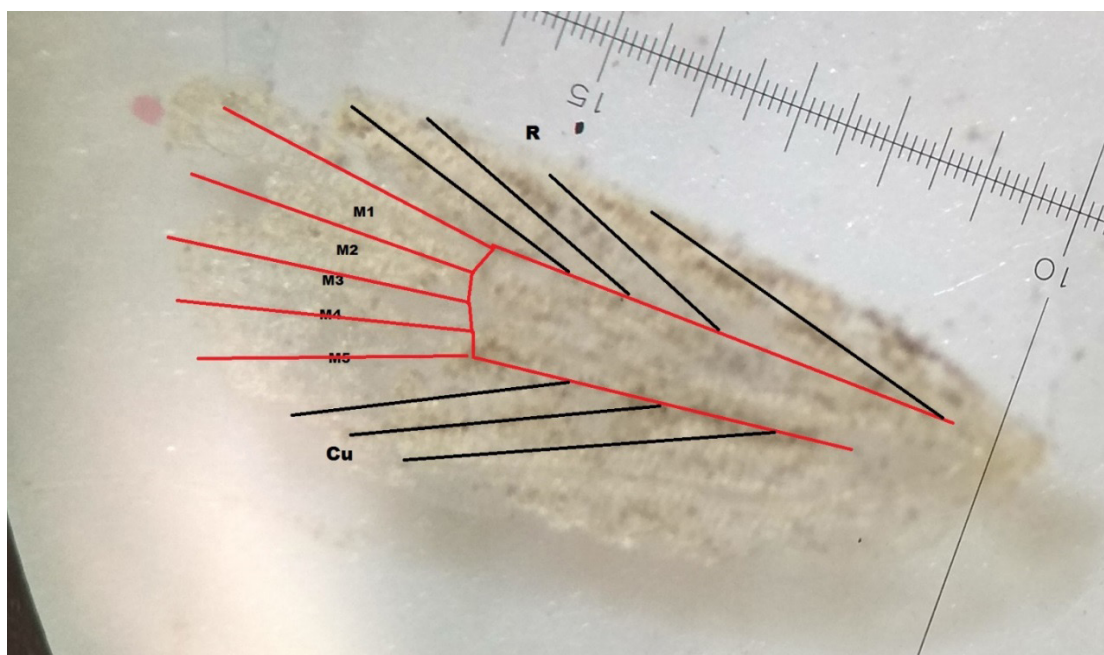
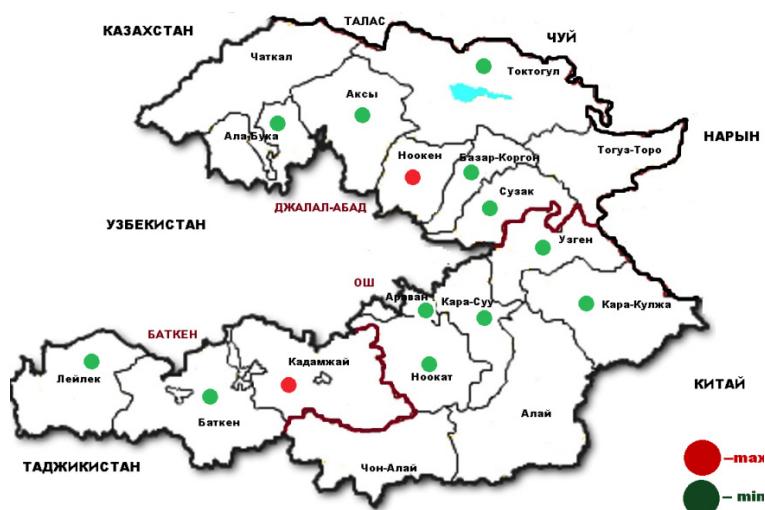


Рис 1. Вид схемы переднего левого крыла с обзорными присутствующими жилками (M1, M2, M3, M4, M5) - *Carposina niponensis* W. 1900.

Наши исследования начались 2016 году визуального осмотра потенциально зараженных плодовых культур поврежденных персиковой плодовой гнильницей *Carposina niponensis* W. 1900. В первый же год велась работа идентификации вида особи насекомого, а по следующие годы активные работы велось по выявлению очагов распространения исследуемого объекта.

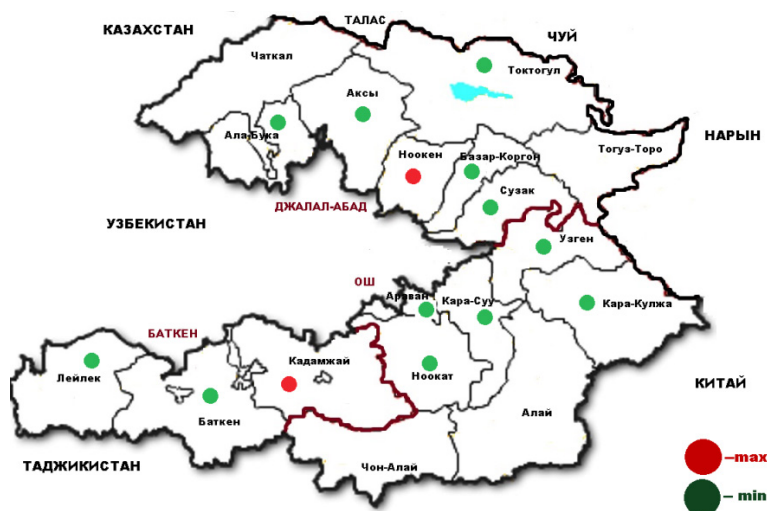
В 2017 года по 2018 годы к наблюдением и мониторингу вида применялись феромонные ловушки куда попадались самцы этого вида. На каждую ловушку попадалось в среднем 5 особи за сезон, было использовано за два года более 800. На основе результатов феромонных ловушек пойманных особей была создана картограмма. (Картограмма № 1).



Картограмма №1. Географическое распространение *Carposina niponensis* W. 1900. по Южному региону республики (по феромонным ловушкам 2017)

Как видно в картограмме географическое распространение *Carposina niponensis* W.1900. Мы определили уровень популяций от пойманных особей по ловушке *Max* и *min*. Основные насыщенные районы *Carposina niponensis* W.1900. обозначены красным цветом по Джалал-Абадской области: Базар-Коргонский, Токтогульский, минимум обозначен зеленым цветом: Ала-Букинский, Аксайский, Ноокенский, Сузакский. По Ошской области красным цве-

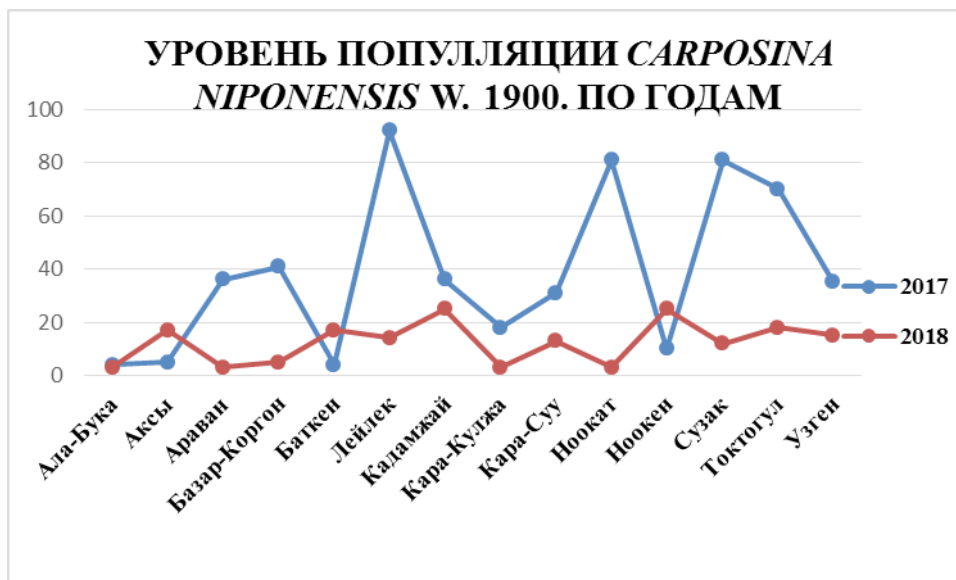
том: Араванский, Кара-Суйский, Ноокатский, Узгенский, зеленым цветом: Кара-Кулджинский. По Баткенской области красным цветом: Лейлекский, Кадамжайский, зеленым Баткенский район. Предварительный анализ вида популяций и ареал распространения в зависимости от насыщенности садовых культур и абиотического фактора, анализируя 2017 год с 2018 годом.



Картограмма № 2. Географическое распространение *Carposina niponensis* W. 1900. по Южному региону республики (по феромонным ловушкам 2018)

Как показано по результатам отловленной особи с феромонных ловушек 2018 году *Max* выявлено: в Джалал-Абадской области в районе Базар-Коргон, и Баткенской области в

Кадамжайском районе. В остальных районах популяция на ранге показателем *min*. Также можно заметить ниже следующей диаграмме в сравнении двух годов (2017 и 2018).



Как сравнительно показано в диаграмме между двумя годами, что 2018 году насыщенность популяции ослабилась. Причиной могут быть продолжительное дождливые погодные явления в 2018 году, что может отрицательно оказать на тенденцию развития генерации отдельных особей внутри популяций. Но не исключено, что популяция в будущем году повысится или снизится. Эти виды зависимы от разных абиотических факторов. Как видно на диаграмме вид *Carposina niponensis* W.1900. по результатам феромонных ловушек не исчезло, хотя отдельные частные хозяйства проводят химические защитные мероприятия.

Таким образом, в результате наших мониторинговых исследований пришли к таким предварительным заключениям:

1. Впервые в Кыргызстане южной территории идентифицирован карантинный вид с применением методом жилкования медиальных жилок определено как *Carposina niponensis* W.1900;

2. Определено зоогеографическая зона (районы) по результатам феромонных ловушек;

3. Установлены по уровню отлова особи (Феромон) ранги популяции в том или другом регионе и сравнены годы с учетом миграции;

4. Составлена наглядная картограмма распространения популяций по южному региону, что будет с последующем, твердой почвой далее для защитных мероприятий.

Все выше предложенные мероприятия послужат основой для регистрации, как карантинного вредителя *Carposina niponensis* W.1900. и провести меры борьбы с ним при помощи соответствующих государственных служб и ведомств.

Литература

1. Закон Кыргызской Республики: “О карантине растений”. - 6 с.
www.uniprot.org/toxonomy
2. Плохинский Н.А. Биометрия. - М.: МГУ, 1970. - 367 с.
3. Лакин Ф. Г. Биометрия. - М.: «Высшая школа», 1990. - 350 с.
4. Бей Биенко Г.Я. Общая энтомология. - М.: Высшая школа, 1980. - 416 с.
5. Захваткин Ю.А. Курс общей энтомологии. - М.: Колос, 2001. - 376 с.
6. Васильев В.П., Лившиц И.З. Вредители плодовых культур. - М.: Колос, 1984. -399 с.
7. Ахремович М.Б., Батиашвили И.Д., Бей-Биенко Г.Я. Определитель сельскохозяйственных вредителей повреждениям культурных растений. – Л.: Колос, 1976. - 696 с.
8. Третьяков Н.Н., Митюшев И.М. Карантинные вредители: идентификация, биология, фитосанитарные меры. - М.: РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2010. - 93 с.

9. Дунаев Е.А. Методы эколого-энтомологических исследований. - М.: МосгорСЮН, 1997. - 44 с.
10. Бондаренко Н.В., Поспелов С.М., Персов М.П. Общая и сельскохозяйственная энтомология. - М.: Колос, 1983. - 416 с.
11. Голуб В.Б., Негроров О.П. Методы сбора наземных беспозвоночных и составления коллекций. - Воронеж: ВГУ, 1998. - 28 с.

УДК 615.451.16:635.718

Табылдиева Чолпон Табылдиевна, аспирант,
Чолпонбаев Космосбек Сариевич, доктор фармацевтических
наук, профессор,
Дооталиева Сайрагуль Чыныбековна, к.фарм.н.,
Исмаилов Муса Ваххобович

**Кыргызская государственная медицинская академия им. И. К. Ахунбаева, кафедра
управления и экономики фармации, технологии лекарственных средств
им. профессора Э.С. Матыева**

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ТРАВЫ ПОЛЫНИ ЗЕЛЕННОЙ (ARTEMISIA VIRIDIS WILLD.)

Аннотация. В данной научной статье докладывается изучение факторов влияющих на выход экстрактивных веществ при получении настоек. Полученные анализы свидетельствуют, что степень измельченности лекарственного сырья и правильный выбор экстрагента влияют на выход экстрактивных веществ. Установлено, что оптимальным размером для травы полыни зеленой является 3мм, а экстрагентом - 70% этанол.

Ключевые слова: полынь зеленая, флавоноиды, экстракт, измельчение.

МАМЫР ЧӨПТҮН ЭКТРАКЦИЯЛАНУУ ПРОЦЕССИНЕ ТИЙГИЗГЕН ФАКТОРЛОРДУН ИЗИЛДЕЛИНИШИ

Аннотация. Макалада экстрактивдүү нерселерден алынган тундурмаларга факторлордун таасир этиши изилденет. Алынган жыйынтыктардын негизи боюнча, чийки дары заттын майдалануу даражасы жана туура тандалган экстрагент экстрактивдүү нерселердин чыгышына таасирин тийгизет. Мамыр чөбү үчүн оптималдуу өлчөмү 3 мм, экстрагент 70% этанол болуп табылды.

Негизги сөздөр: мамыр чөп, флаваноиддер, экстракт, майдаланышы.

RESEARCH FACTORS, WHICH INFLUENCE ON THE YIELDS OF EXTRACTIVE WORMWOOD GREEN HERB (ARTEMISIA VIRIDIS WILLD.)

Abstract. In this scientific article is reported about research factors, which influence on the yields of extractive substances at receiving tinctures. The obtained analyzes testify, that the degree of grinding of medicinal plant raw materials and correct choice of extragent influence on the yields of extractive substances. Determined, that the optimal size for wormwood herb is 3 mm, and the extragent 70% ethanol.

Key words: artemisia viridis, extract, flavonoids, grinding.

Актуальность. В настоящее время для лечения болезней большое значение приобретают биологически активные вещества растительного происхождения, обладающие меньшим побочным действием, чем синтетические препараты и сходные по структуре и действию с естественными компонентами организма человека [1]. Флора Кыргызстана богата различными видами растений, которые используются научной и народной медициной в качестве лекарственных средств в виде отваров, настоек, экстрактов, сборов [2,3,4]. В народной медицине издавна используются различные виды полыни. Например, полынь обыкновенная (чернобыльник) в виде отвара травы применяется при желтухе, поносе, при скоплении газов в кишечнике, против круглых червей. Издавна применяют цветки полыни цитварной для борьбы с аскаридозами, используют в растертом виде в смеси с вареньем, медом, сиропом, сахаром в дозах, строго установленных в зависимости от возраста. Эфирное масло полыни обладает сильным бактерицидным действием. Применяется в качестве раздражающего и отвлекающего средства при ревматизме и невралгиях.

В нашей стране произрастает в горных районах и издавна применяется в народной медицине трава полыни зеленой (мамыр) для лечения заболеваний печени, болезней желудочно-кишечного тракта, при нарушении кислотности, при запорах, для полоскания горла и улучшения аппетита, а также как отхаркивающее средство. Согласно литературным данным, наличие в растительных объектах флавоноидов позволяет применять их в медицине как желчегонные, гипоксантиновые, гепатопротективные, противоязвенные, капилляроукрепляющие средства. Удачное сочетание малой токсичности

и высокой фармакологической активности делает их чрезвычайно перспективными для профилактики и лечения ряда серьезных заболеваний [1]. Сведения о химическом составе и применении в медицине мамыра – полыни зеленой в литературных источниках пока не найдены. Единственное данное об его лекарственном значении – повышении содержания кислоты в желудочном соке, имеется во «Флоре Киргизской ССР», XI т, (1965г). Поэтому изучение надземной и подземной части полыни зеленой, разработка препаратов на ее основе является актуальным.

Целью данной работы является изучение факторов, влияющих на выход экстрактивных веществ: степень измельченности сырья и подбор экстрагента.

Материалы. Объектом исследования была трава полыни зеленой (*Artemisia viridis* Willd.) собранная летом 2017 года в Нарынской области.

Методы: для разделения сырья по размерам частиц был использован фармакопейный метод ситового анализа. Экстрагент - этиловый спирт в концентрациях 40%, 70% и 95%. Соотношения сырья и экстрагента - 1:5. Метод экстрагирования - мацерация. Определение экстрактивных веществ приводилось по фармакопейным методикам [5, 6].

Результаты и обсуждение. Для определения влияния измельченности на выход экстрагируемых веществ брались аналитические образцы, которые проходили через сито с отверстиями диаметром 3 мм, 5 мм, 7 мм. В качестве экстрагента использовали 40% этанол. В результате получено, что при размере частиц сырья 3 мм масса сухого остатка максимальна (3 мм - 3,26%, 5 мм – 2,99%, 7 мм – 2,82%). (таб.1).

Таблица 1.

Этап 1. Результаты определения оптимального размера частиц сырья

| Степень измельченности сырья | Сухой остаток, % | Среднее значение сухого остатка, % |
|------------------------------|------------------|------------------------------------|
| 3мм (1 образец) | 3,34% | 3,26% |
| 3мм (2 образец) | 3,12% | |
| 3мм (3 образец) | 3,31% | |
| 5мм (1 образец) | 3,09% | 2,99% |
| 5мм (2 образец) | 2,89% | |
| 5мм (3 образец) | 3,00% | |
| 7мм (1 образец) | 2,87 % | 2,82% |
| 7мм (2 образец) | 2,80% | |
| 7мм (3 образец) | 2,79% | |

Далее проводили экстрагирование этанолом 70% и 95% методом мацерации, размер частиц сырья – 3 мм. В итоге получено: сухой остаток при экстрагировании 70% этанолом составил 21,03%, при использовании 95% этанола – 4,47%. (таб.2).

Таблица 2.

Этап 2. Результаты сравнительного анализа экстрагентов

| Концентрация этилового спирта | Сухой остаток, % | Среднее значение сухого остатка, % |
|-------------------------------|------------------|------------------------------------|
| (1 образец) 70% | 14,21% | 21,03% |
| (2 образец) 70% | 19,01% | |
| (3 образец) 70% | 29,89% | |
| (1 образец) 95% | 2,1% | 4,47% |
| (2 образец) 95% | 8,74% | |
| (3 образец) 95% | 2,56% | |

Вывод. Определен оптимальный размер частиц сырья травы полыни зеленой для получения экстракционных препаратов методом мацерации – 3 мм, экстрагент – 70% этанол в соотношении 1:5. В дальнейшем будет изучаться качественный и количественный состав экстрактивных веществ и определяться их фармакологическая активность.

Литература

1. Ботиров Э.Х., Дренин А.А., Макарова А.В. Химические исследования флавоноидов лекарственных и пищевых растений // Сургутский государственный университет. Химия растительного сырья. 2006. №1. - С. 45-48
2. Белоногова В.Д., Яковлев А.Б. и др. Изучение запасов дикорастущих лекарственных растений. Материалы заочной международной конференции «Приоритеты фарм. науки и практики», М.: Российский университет дружбы народов, 2006. – С. 298-300.
3. Флора Кирг. ССР, 1965, XI т. – С. 171-172.
4. Каухова И. Е. Новая методика получения растительных препаратов // Фармация. 2006. №1. - С. 37 -39.
5. Государственная Фармакопея СССР: вып. 1. Общие методы анализа // МЗ СССР. – 11-е изд., доп. – М.: Медицина, 1987. – С. 277-278.
6. Государственная Фармакопея Российской Федерации. – 12-е изд., - Москва. 2010.

УДК 631.467.575.23

Султаналиева Гульмира Бакаевна, к.б.н. ст. н. с.

Институт биологии НАН КР

ТООЛУУ КАРА ТОПУРАКТУУ ЖЕР КЫРТЫШЫНЫН НЕМАТОДДОРУ

Аннотация. Макалада Каркыра жайлоосунда тоолуу гумустуу кара топурак жер кыртыштарын изилдөөнүн жыйынтыктары берилген. Не матоддордун 42 түрү табылып, анын ичинде нематоддордун 10 түрү Кыргызстанда алгачкы жолу катталса, ал эми 3 түрүн илим үчүн жаңы ачылыш катары кароого болот.

Негизги сөздөр: топурак, нематоддор, түркү, түр, экологиялык группасы.

НЕМАТОДЫ ГОРНЫХ ЧЕРНОЗЕМОВИДНЫХ ПОЧВ

Аннотация. В статье приведены результаты многолетних исследований нематод почв в горных многогумусных черноземах в урочище Каркыра. Выявлено 42 вида нематод, среди которых 10 видов были зарегистрированы впервые в Кыргызстане и 3 вида описаны как новые для науки.

Ключевые слова: почва, нематоды, семейство, вид, экологические группы.

NEMATODES OF MOUNTAIN CHERNOZEMLIKE SOILS

Abstract: This article presents the results of studies of soil nematodes in mountainous mulli-humus chernozems in the Karkyr district. 42 species of nematodes were indentified, including 10 species registered for the first time in Kyrgyzstan and 3 new nematode species for the science world.

Key words: soil, nematodes, families, species, ecological groups.

Почва является одной из наиболее заселенных частей биосферы. Из населяющих почву организмов важное место занимают почвенные беспозвоночные. Среди которых одной из самых многочисленных и разнокачественных групп по сравнению с другими почвенными обитателями являются нематоды, численность которых достигает от нескольких сот до десятков миллионов на 1 м² [1]. Нематоды являясь важным компонентом почвенной фауны, осуществляют важные экологические функции в круговороте веществ, в почвообразовании, а также имеют большое значение в проблеме сохранения биоразнообразия Земли.

Горные черноземы встречаются на северном склоне Терской и Южном склоне Кунгей Ала –Тоо в пределах 2100-2500 м над уровнем моря, в полосе среднегорий формируются под злаково-разнотравной лугостепью.

Нами исследование этих почв проведены в урочище Каркыра, нижняя граница лесостепного пояса, высота 2150 м над уровнем моря, южный склон Кунгей-Ала-Тоо. Почвы богаты гумусом 10-15%. Содержание азота колеблется в пределах 0,70-0,90%. Реакция почвенного раствора от нейтральной до сильнощелочной, РН по профилю равен 7,0-7,5. Емкость поглощения высокая и достигает 55-65 мг/ экв на 100 г. почвы. В растительном покрове доминируют мятлики, душица, клевер белый и красный, овсец, ужа сборная и др. Общее проективное покрытие 100%.

Почвенные пробы отбирали в 3-х точках, характерного для данного участка, по 4-м почвенным горизонтам: 0-10-20-30-40 см. Выделение нематод из почвы проводили вороночным методом Бермана. Время экспозиции от 18-24 часов. Фиксация нематод и приготовление по-

стоянных препаратов осуществлялось по методике И.Сайнхорста [2]. Деление нематод по обилию и частоте встречаемости в пробах мы использовали принцип деления по Витковскому [3].

В горных черноземовидных почвах всего обнаружено 42 вида нематод, относящихся 21 семейству, 30 родам. (Таблица 1). Наибольшим видовым разнообразием отличаются семейства: Qudsianamatida-6 видов, и Tylenchidae-5 видов. Семейства: Plectidae, Noplolaimidae, Criconematidae, Diptherophoridae-представлены 3 видами. Остальные семейства 1-2 видами. В горных черноземовидных почвах впервые зарегистрированы на территории Кыргызстана 10 видов и 3 вида являются новыми для науки [4,5]. Это виды: *Geocenamus tokobaevi*, Sultanalieva, 1983; *Mylonchulis amabilis*, Sultanalieva, 1995; *Mylonchylus superbus*, Sultanalieva, 1995.

Исследование фауны нематод в этих почвах проведенные повторно с истечением времени более 10 лет показало, что видовой состав нематод в целом почти не изменился, за исключением некоторых видов, найденных в 1-3 экз., которые не были зарегистрированы при первоначальном обследовании. Это виды: *Dorella mira*, *Eudorylaimus carteri*, а при повторном обследовании не были обнаружены виды: *Trichodorus sparsus*, *Myctolaimus longistoma*, *Hemicycliophora aberrans*, *Discolaimus major*, *Discolaimus intermedius*.

Однако, произошли существенные изменения по составу доминирующих видов по обилию и частоте встречаемости. Так, самым многочисленным и наиболее часто встречающимся видом при первоначальном обследовании являлся обнаруженный здесь новый вид *Geocenamus tokobaevi*, на долю которого приходилось 11,4% от общего числа особей. Соответственно этот вид составил группу-эудоминант и эу-констант. По обилию выделялись также виды: *Diptherophora brevicolle*, *D.obesus*, *Trichodorus obscurus* относящиеся к группе-доминант. Субдоминантам отнесены 15 видов, рецидентам-8 видов, субрецидентам-1 вид.

При повторном исследовании самым многочисленным и наиболее часто встречающимся видом являлся *Helicotylenchus digonicus*, на долю которого приходилось 26% от общего числа особей. Многочисленными являлись также виды: *Aporcelaimellus obscurus*, *Panagrolaimus rigidus*, *Tylenchus davanei*, *Merlinius lineatus*, составляющие группу доминант.

Согласно экологической классификации

А.А.Парамонова [6], обнаруженные виды нематод в горных черноземовидных почвах распределены следующим образом: к фитогельминтам относится 20 видов (или 47,6% видов и 64,2% особей), паразитобионтам-16 видов (38,0% видов и 25,0% особей, девисапрбионтам-5 видов (12,0% видов и 9,4% особей), эу-сапробионтам 1 вид (2,4% видов и 1,4% особей).

Число видов и особей нематод обнаруженных на различных глубинах почвы показаны в таблице 1. Как видим, наибольшее количество видов и особей найдены в верхних горизонтах почвы 0-10-20 см. При пересчете на 1 м² при глубине 0-20 см численность особей нематод равно 3,3 млн. экз.

Литература

1. Wasilewska L. Number, biomass and metabolic activity of nematodes of two cultivated fields in Turew.-Zesz.probl.Posterow nauk., roln., 1974, No 154, - 419-442p.
2. Seinhorst J.W. A rapid method for the transfer of nematodes from fixative to anhydrous glycerin // Nematologica, 1959. Vol.4/ N 1. - P.67-69.
3. Witkowski T. Struktura zgrupowania nicieni zyjacych glebie upraw rolniczych, 1966//Studia Soc.scient. to run E 8, - 53 p.
4. Султаналиева Г.Б. Новые виды почвенных нематод фауны Киргизии. Зоологический журнал. Москва, 1983 Т.62.Вып.12. - С.1897-1902.
5. Султаналиева Г.Б. Новые виды хищных нематод отряда Mononchida из Кыргызстана. Журнал Selevinia 1995 № 4.
6. Парамонов А.А. Основы фитогельминтологии.-М:Наука, 1964.Т.1 - 480 с.

Таблица 1

Видовой состав, обилие и встречаемость различных видов нематод и их распределение на различной глубине в горных многогумусных черноземах (Каркыра)

| Вид | Глубина почвы, см | | | | Индексы обилия и встречаемости |
|--|-------------------|------------|------------|------------|--------------------------------|
| | 0-10 | 10-20 | 20-30 | 30-40 | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| <i>Eumonchistera filiformis</i> | — | — | + | — | D ₅ |
| <i>Anaplectus granulatus</i> | + | + | — | + | D ₄ |
| <i>Plectus parvus</i> | + | + | — | — | D ₃ |
| <i>Alaimus primetivus</i> | + | + | — | — | D ₃ |
| <i>A. proximus</i> * | + | + | — | — | D ₃ |
| <i>Mylonchulus amabilis</i> ** | + | + | + | + | D ₃ |
| <i>Mylonchulus superbus</i> ** | + | + | + | + | D ₃ |
| <i>Iotonchus zschokei</i> * | + | — | — | — | D ₃ |
| <i>Ecumenicus monochytera</i> | + | + | + | + | D ₅ |
| <i>Eudorylaimus carteri</i> | + | — | — | — | D ₃ |
| <i>E. briophilus</i> | + | — | — | — | D ₄ |
| <i>E. pratensis</i> | — | — | — | — | D ₅ |
| <i>Discolaimus intermedius</i> | — | — | + | — | D ₅ |
| <i>D. major</i> | + | — | — | + | D ₅ |
| <i>Aporcelaimelus obscurus</i> | + | — | + | — | D ₃ |
| <i>Longidorella microdorus</i> * | — | — | — | — | D ₆ |
| <i>Longidorus elongatus</i> * | — | — | — | + | D ₅ |
| <i>Dorella mira</i> * | + | + | — | + | D ₅ |
| <i>Diptherophora brevicolle</i> * | + | + | — | — | D ₂ |
| <i>D. minuta</i> | + | + | + | + | D ₃ |
| <i>D. obesus</i> | + | + | + | + | D ₂ |
| <i>Trichodorus obscurus</i> | + | — | + | — | D ₃ |
| <i>T. sparsus</i> * | + | + | + | + | D ₃ |
| <i>Cephalobus persegnis</i> | + | + | + | + | D ₃ |
| <i>Acrobeloides uberrinus</i> | + | + | + | + | D ₄ |
| <i>Panagrolaimus rigidus</i> | + | + | + | + | D ₃ |
| <i>Myctolaimus longistoma</i> | — | + | + | + | D ₃ |
| <i>Aphelenchus avanae</i> | — | + | — | + | D ₄ |
| <i>Tylenchus davanae</i> | + | + | + | + | D ₃ |
| <i>Filenchus discrepans</i> | — | — | + | + | D ₃ |
| <i>Filenchus equisetus</i> * | + | + | + | + | D ₅ |
| <i>Filenchus leptosoma</i> | + | — | — | — | D ₃ |
| <i>Coslenchus costatus</i> | + | — | — | — | D ₄ |
| <i>Merlinius lineatus</i> | + | + | + | + | D ₄ |
| <i>Geocenamus tokobaevi</i> ** | + | — | + | + | D ₁ |
| <i>Helicotylenchus digonicus</i> | + | — | + | + | D ₃ |
| <i>H. carolinensis</i> | + | — | — | — | D ₄ |
| <i>H. dichystera</i> | — | — | — | — | D ₄ |
| <i>Criconemella bakeri</i> * | — | — | + | + | D ₅ |
| <i>Hemicycliophora aberrans</i> | — | — | — | + | D ₅ |
| <i>H. floridensis</i> * | — | — | + | + | D ₅ |
| <i>Paratylenchus curvitalus</i> | — | — | + | + | D ₅ |
| Всего особей в пробе (в 30 см ³ почвы) | 200 | 663 | 143 | 136 | 1142 |

Примечание: * вид впервые регистрируется на территории Кыргызстана.

** вид новый для науки.

УДК: 51-76; 57.087

Тыныбеков Азамат,
к.ф-м.н., с.н.с., вед.н.с. Международного отдела КГУ
им.И.Арабаева

Азаматов Нурсултан,
Научный сотрудник Международного
научного центра

Кыдыралиев Ильяс Майрамбекович,
Научный сотрудник Международного
научного центра

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАССЫ ОЗЕРА ИССЫК-КУЛЬ

Аннотация. В настоящем исследовании представлены методы математического моделирования в совокупности с натурными измерениями и дистанционным наблюдением применены к центральной части озера Иссык-Куль, традиционно представляющего большой научный и практический интерес.

Ключевые слова: фитопланктон, биомасса, биогены, хлорофилл, фотосинтетическая активность, стационарная модель.

ЫСЫК-КӨЛДҮН БИОМАССАСЫ

Аннотация. Бул изилдөө методдору, математикалык моделдөө менен чогуу алганда натурными пайдаланылган, ченөөлөр жана аралыктан жүргүзүлүүсү зарыл байкоосу карата колдонулушу борбордук бөлүгүндөгү Ысык-Көл, салт болуп калгандай представляющего чоң илимий жана практикалык кызыкчылык.

Негизги сөздөр: фитопланктон, биомасса, биогены, хлорофилл, фотосинтетический активдүүлүгү, стационардык модели.

DETERMINATION OF LAKE ISSYK-KUL BIOMASS

Abstract. In the present study, mathematical modeling methods in conjunction with full-scale measurements and remote monitoring are applied to the Central part of the Issyk-Kul Lake, which is traditionally of great scientific and practical interest.

Key Words: phytoplankton, biomass, biogenic, chlorophyll, photosynthetic activity, stationary model.

Состав и распределение биосферы по массе, довольно интересный и значимый вопрос в биологии. Хотя и точная перепись всех живых организмов на Земле невозможна в буквальном смысле. Подсчёты производились в гигатоннах углерода, потому как соединения углерода являются основой для всего живого и составляет около 17,5% в составе животных и растений, при этом, эта масса не зависит от содержания в них воды. 1 Гт С равна 10 в 15 степени грамм углерода. По подсчётам учёных биомасса всех царств жизни на планете составляет 550 Гт углерода. Львиная доля биомассы это растения, около 450 Гт С, затем идут бактерии 70 Гт С, грибы 12 Гт С, археи 7 Гт С, протисты 4 Гт С, животные 2 Гт С и вирусы 0,2 Гт С [11].

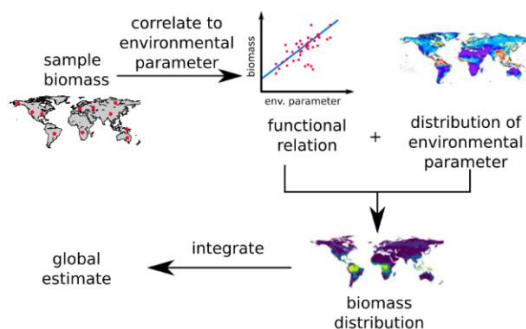


Рис.1. Принципиальная схема получения данных о глобальном распределении биомассы на основе имеющихся неполных данных с учетом географического распределение параметров окружающей среды

Анализ полученных данных показал, что суммарная биомасса всех живых организмов на Земле составляет примерно 500 миллиардов тонн углерода. При этом ее подавляющую часть содержат представители царства растений: 450 гигатонн углерода — это более 80 процентов от общего числа. На втором месте идут бактерии: примерно 70 миллиардов тонн углерода, — а животные (2 миллиарда тонн) уступают также грибам (12 миллиардов тонн), археям (7 миллиардов тонн) и простейшим (4 миллиарда тонн). Среди животных самая большая биомасса у членистоногих (1 миллиард тонн), а, например, общая биомасса вида *Homo sapiens* составляет 0,06 миллиардов тонн углерода — это примерно 0,01 процент от всей биомассы на Земле. Результаты основаны на данных из актуальных научных исследований, поэтому могут быть использованы для современных экологических и биологических оценок, даже несмотря на довольно большую погрешность

Озеро Иссык-Куль представляет собой крупный незамерзающий слабосоленый глубоководный водоем площадью 6200 км, который занимает 23 место по величине среди озер всего мира. Регистрация состояния и последующая оценка продукционных характеристик фитопланктона является необходимой составляющей в задаче сохранения экосистемы озера Иссык Куль. В настоящей работе предпринята попытка применить вертикальную модель, построенную на концепции функции приспособленности [1-3] и верифицированную согласно натурных проб [5-11], к решению задачи оценивания биомассы фитопланктона в толще воды, используя данные дистанционного зондирования в качестве начальных условий. Результаты, полученные нами ранее [1-3], основаны на разработке и решении модели, которая имитирует динамику биомассы фитопланктона в неподвижном вертикальном столбе воды. Допущения, принятые на этапе построения модели, подробно изложены в вышеупомянутых работах. В отличие от большинства систем подобного рода данная модель основана не на балансовых соотношениях, а на оптимизации функции приспособленности, а также на гипотезе об обратном

влиянии плотности биомассы фитопланктона на концентрацию биогенных элементов. Общий вид модели следующий:

$$\frac{dy}{dx} = \left[\frac{d\mu}{dx} - e(y) \right] y, \quad \frac{dz}{dx} = \nu p(y, y_0) z, \quad \frac{dI}{dx} = -k(y, z) I. \quad (1)$$

Поскольку модель стационарная, в уравнениях учитываются только изменения, зависящие от локализации растительных организмов по глубине. Здесь $y(x)$ – плотность биомассы фитопланктона (г/м^3); $z(t, x)$ – плотность массы минеральных веществ (г/м^3); $I(t, x)$ – освещенность поверхности океана и ее распределение по глубине x .

Рассмотрим подробнее величины, входящие в уравнения (1). Что касается функции приспособленности, то в данном случае она совпадает с удельной скоростью роста биомассы фитопланктона $\mu(z, I, \theta)$, интерпретируемой как скорость роста сообщества; $e(y)$ – удельная скорость элиминации биомассы фитопланктона из-за поедания зоопланктоном и иных причин смертности. При моделировании удельной скорости роста использован подход, предполагающий мультипликативную зависимость от основных благоприятствующих факторов: обеспеченности минеральным питанием, фотосинтетически активной радиации (ФАР) и температуры. Последняя, как правило, играет регулируемую роль в формировании скоростных характеристик репродукции фитопланктона, тем не менее, учет ее необходим при построении функции приспособленности в уравнениях (1): $\mu(z, I, \theta) = \mu_0 \cdot \mu_z(z) \cdot \mu_I(I) \cdot \mu_\theta(\theta)$

Здесь μ_0 – максимально возможная скорость роста фитопланктона

Влияние концентрации биогенных веществ на скорость воспроизводства фитопланктона носит гиперболический характер и традиционно описывается кривой Моно [3]: $\mu_z(z) = \frac{z}{(z_0 + z)}$,

где z_0 – константа полунасыщения. Аналогичным образом принято описывать зависимость скорости продуцирования от освещенности. Нами выбран именно такой способ представления светового влияния, хотя он не является единственно возможным: $\mu_I(I) = \frac{I}{(I_0 + I)}$.

При моделировании температурного влияния на скорость репродукции фитопланктона мы придерживались концепции интервала толерантности, согласно которой соответствующий коэффициент представлен в экспоненциальной форме: $\mu_\theta(\theta) = \exp\left(-\frac{(\theta - \theta_{opt})^2}{2\tau^2}\right)$.

Здесь θ_{opt} – оптимальная для роста фитопланктона температура водной среды, τ – интервал толерантности.

Перейдем ко второму уравнению системы (1). Если придерживаться избранной нами гипотезы об обратном влиянии фитопланктона на пищевой стимул z , то функцию p можно выбрать в виде зависимости Михаэлис-Ментен

$$p(y, y_0) = \frac{y_0}{y + y_0},$$

где y_0 – константа полунасыщения по фитопланктону, ν – максимально возможная скорость пополнения минерального вещества.

Наконец, третье уравнение системы имитирует ослабление освещенности с глубиной, обусловленное преломлением водных слоев, затенением фитопланктоном и взвешенной органикой. Соответствующее распределение описывается функцией $k(t, z, y, z) = k_0 + k_1 y = k_2 z$,

где k_0 – коэффициент общей мутности воды, k_1 – коэффициент затенения фитопланктоном, k_2 – коэффициент затенения минеральными веществами.

Модель базируется на трактовке воспроизводства фитопланктона, при которой минеральное питание заменено понятием «пищевой стимул». Более подробно тактика построения системы (1) изложена в работе [2].

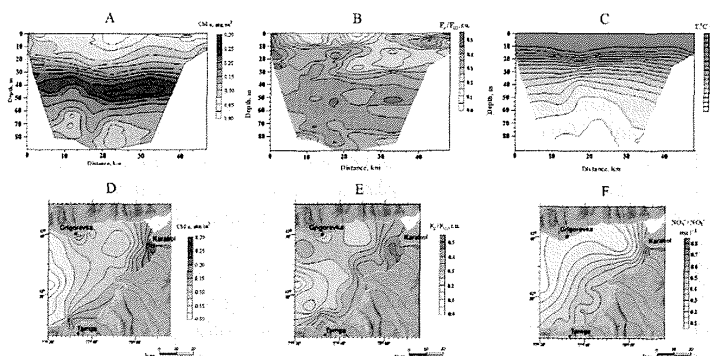


Рис.2. Распределение по глубине значений F_0 , выраженных в единицах концентрации хлорофилла (Хл^* , мг м^{-3}) (A), активности F_v/F_m (B) и температуры (C) в разрезе Тамга - Григорьевка поперек оз. Иссык-Куль. Распределение по акватории значений F_0 , (D), F_v/F_m (E) и концентрации неорганического азота (F) в восточной части озера Иссык-Куль. Данные получены с использованием зонда-флуориметра [5-12].

Эти данные были использованы для уточнения параметров, входящих в уравнения системы (1) в качестве постоянных величин.

Информацией, которая использовалась в качестве начальных условий для решения системы уравнений (1), послужили данные спутниковых наблюдений, предоставленные центром коллективного пользования регионального спутникового мониторинга окружающей среды Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН (ЦКП РСМОС, Владивосток). Объектом исследования был выбран географический участок с 77° по 78° восточной долготы и с 42° по 43° северной широты. Спутниковая информация относится к периоду июля-августа 2002 г. Такой выбор обусловлен объективными причинами, а именно тем фактом, что спутник, оснащенный спектрофлуориметром Aqua, с помощью которого были получены данные, размещенные на сайте NASA, впервые вышел на околоземную орбиту в мае 2002 года. Программное обеспечение, которым располагает ЦКП РСМОС, позволило сформировать числовые проекции данных о концентрации хлорофилла в поверхностном водном слое, освещенности водной поверхности и температуре, построенных с помощью спутниковой обработки.

Показатели, которые были определены контактными способами, датированы августом 1999 года. Тем не менее, в работе [1] приводятся данные вертикальных температурных разрезов, измеренные в толще озера в течение нескольких лет, которые демонстрируют высокую степень единообразия температурного режима от года к году. Эти исследования дают основания предположить малую изменчивость внешних факторов при воспроизводстве фитопланктона, и считать среднесезонный характер их распределений в столбе воды под единицей площади квазипостоянным.

Таким образом, верификация модели (1) на основании подспутниковых измерений 1999 года, как и последующее ее решение по исходной спутниковой информации 2002 года, считается нами вполне правомочной, учитывая тот факт, что все наличествующие данные относятся к одному и тому же вегетативному периоду сезонного годового хода.

По тем же соображениям мы использовали данные о вертикальной концентрации биогенных соединений, собранные в июле 1998 года.

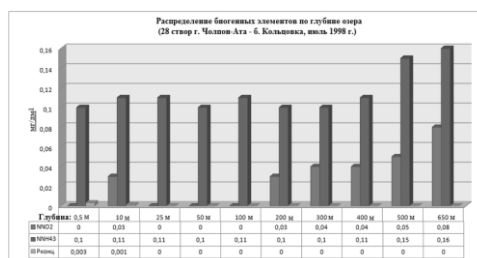


Рис.3. Содержание биогенных элементов по глубине озера Иссык-Куль.

По данным, визуализированным на рисунке 3 также было построено вертикальное усредненное распределение биогенных соединений.

Построенные кривые вертикальных распределений биомассы фитопланктона, температуры, освещенности и концентраций субстрата были переведены в единицы измерения, которые соответствуют числовым проекциям спутниковых наблюдений, а затем аппроксимированы методом сплайн-интерполяции с целью последующей минимизации функционала невязки.

Для этого рассмотрим первое уравнение системы (1). В качестве целевой функции выберем следующую интегральную норму:

$$\int_0^{75} \left(\frac{dy}{dx} - \left[\frac{d\mu}{dx} - e(y) \right] y \right)^2 dt . \tag{2}$$

В качестве начального приближения выберем вектор $b^0 = [\mu_0, z_0, I_0, \theta_{opt}, \tau]$ с компонентами, представленными в таблице 1. Значения частично взяты из открытых источников [1-3], а также составлены на основании анализа натуральных данных, представленных в [5-12].

Таблица 1. Численные значения основных параметров модели

| Название | Обозначение | Численное значение |
|--|-------------|--------------------|
| Константа полунасыщения, г/м ³ для хлорофилла | y_0 | 3,1 |
| для минеральных веществ | z_0 | 4,0 |
| Максимальная удельная скорость роста концентрации минеральных веществ, сут ⁻¹ | ν | 0,03 |
| Удельная скорость элиминации хлорофилла, сут ⁻¹ | e_0 | 0,023 |
| Константа полунасыщения для освещенности, Ем ⁻² сут ⁻¹ | I_0 | 60 |
| Удельная скорость затухания освещенности, м ⁻¹ | k_0 | 0,045 |
| Удельная скорость затухания освещенности, г ⁻¹ м ² из-за хлорофилла | k_1 | 0,018 |
| из-за минеральных веществ | k_2 | 0,01 |
| Стандартный шаг по температуре, °С | τ | 10,0 |

В результате минимизации пространственной нормы (2) получили следующий вектор значений $(\mu_0, z_0, I_0, \theta_{opt}, \tau) = (2, 0.55, 39.5052, 9.5, 11.5)$.

Полученные значения были использованы в качестве параметров первого уравнения модели (1). Параметры прочих уравнений были взяты из вышеназванных литературных источников, а не посредством минимизации интегральной нормы наподобие (2) по следующим соображениям. Распределение биомассы фитопланктона (рис.1(a)) вполне соответствует его биологическому описанию в большинстве опубликованных работ [1-3]. Об этом свидетельствует ярко выраженный максимум биомассы в подповерхностном слое, как и явная тенденция к ее снижению в толще воды, расположенной ниже термоклина.

Вертикальные профили распределения биогенных элементов и освещенности, представленные на рис.2. носят локальный характер. При численной реализации модели (1) стали верифицировать параметры на основе того количества данных, которыми мы располагали, а воспользовались опубликованными в тематической литературе (табл. 1).

Выбранный географический квадрат включает разрез Тамга-Григорьевка, где и были получены контактные пробы, представленные на рис. (1)-(2). На основании топографических материалов, была составлена карта глубин озера, изображенная на рис.6.

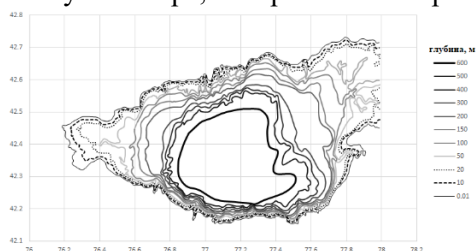


Рис.4. Карта глубин, включающая разрез Тамга-Григорьевка озера Иссык-Куль.

Карта глубин строилась путем оцифровки растрового изображения топографической карты масштаба 1:500000. Географическая привязка и оцифровка осуществлялась при помощи программы Vextractor (<http://www.vextrasoft.com>) в полуавтоматическом режиме.

Исходное растровое изображение озера было преобразовано в векторный вид (векторизовано), после чего вручную был произведен отбор и маркировка изолиний глубин с одновременной правкой и коррекцией дефектов, неизбежно возникающих в процессе автоматической векторизации.

Построенные изолинии были сохранены в текстовом формате, пригодном для импорта в программу Surfer, а затем преобразованы в регулярную сетку при помощи программы Surfer 14 (Golden Software <http://www.goldensoftware.com>) методом триангуляции с линейной интерполяцией. Узлы сетки были заданы таким образом, чтобы совместить значения глубин с координатными точками, в которых полученные данные дистанционного зондирования о концентрации хлорофилла, поверхностной температуре воды и освещенности верхнего слоя.

Общепринятым подходом считается выражение биомассы фитопланктона через концентрацию хлорофилла «а» [3]. Но, как следует из ряда работ, доля хлорофилла в удельной массе микроводорослей может колебаться в некоторых пределах [10]. Сведения о концентрации хлорофилла, зафиксированные на разных горизонтах средней части озера и представленные в работе [4], позволяют предполагать, что в данном случае хлорофилльная квота в общей концентрации биомассы варьируется в пределах от 0,01 до 0,06.

Считая концентрацию хлорофилла «а», зарегистрированную спутниковым спектрометриком, соответствующей случайной величине, равномерно распределенной на промежутке от 0,01 до 0,06, мы перешли к поверхностной биомассе фитопланктона на единицу площади.

Поверхностные значения биогенов были выбраны по материалам работы [5-10]. Распределение температуры по глубине было аппроксимировано кусочно-линейной функцией вида (3), имитирующей изменение температурного градиента в зоне ниже термоклина.

$$\begin{cases} 0 \leq x \leq x_1, & \theta = a_1x + b_1 \\ x_1 \leq x \leq 200, & \theta = a_2x + b_2 \end{cases} \quad (3)$$

Построение интегральных оценок биомассы фитопланктона в заданном географическом квадрате состояло в численном решении задачи Коши для вертикальной модели (1) в каждой информативной точке регулярной сетки с шагом 0.0033 градуса или 11,88 угловых секунд между ними по долготе (условно по горизонтали на рис.3) и 0,002448 по широте (условно по вертикали).

Интегрирование производилось согласно вышеописанной карте глубин. В точках, где глубина достигает 300-500 метров, мы ограничились 200-метровой границей, которая, согласно предварительным расчетам, характеризует максимальную толщину фотического слоя. Как известно, нижняя граница фотического слоя определяется глубиной, которую достигает 1% света, проникающего через водную поверхность. Именно в нем фактически происходит воспроизводство растительной биомассы. Значения биомассы в точках, где данные не удалось зафиксировать из-за неблагоприятных условий распространения спутникового сигнала, были получены путем автоматической триангуляции по тем опорным точкам, где корректные данные были успешно зарегистрированы. Описанным методом удалось сформировать оценки интегральной биомассы в разрезе Тамга-Григорьевка озера Иссык-Куль в июле-августе 2002 года., рис. 5, 6.

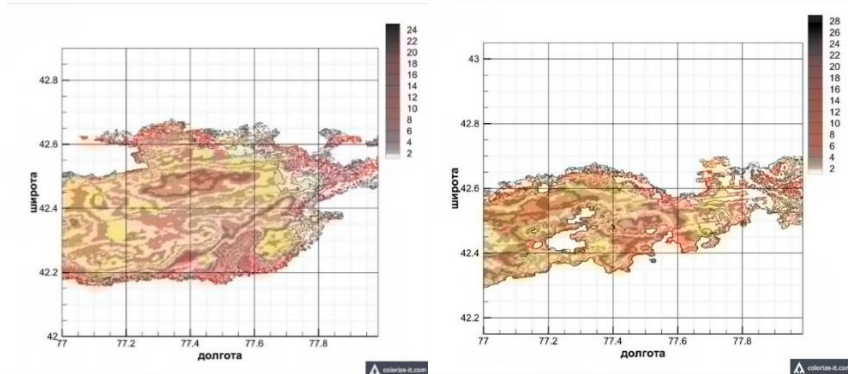


Рис.5. Интегральные оценки биомассы фитопланктона в разрезе Тамга-Григорьевка за 30 июля 2002 года и Интегральные оценки биомассы фитопланктона в разрезе Тамга-Григорьевка за 26 августа 2002 года.

Как видно из рис. (5)-(6), максимальные оценки интегральной биомассы фитопланктона в июле-августе 2002 года достигают порядка 24-28 $\text{мг}/\text{м}^3$, что несколько расходится с данными, приведенными в [1-3], но вполне согласуется с измерениями, опубликованными в [5-10]. Такие расхождения могут объясняться как изменениями методов сбора данных, так и ухудшением биологической продуктивности озера. Распределение максимальных и минимальных значений совокупной по вертикали биомассы не поддается выраженному районированию, что объяснимо с точки зрения гидрологии озер, где движение водных масс, влекущее за собой перераспределение температуры и биогенного притока, значительно уступает морям. Кроме того, переменный уровень воды, характерный исключительно для Иссык-Куля, вероятно, усиливает хаотичность влияния внешних факторов, что закономерно отражается в случайном характере локализации удельной биомассы.

Предложенный метод исследования позволяет конструировать оценочные характеристики больших по площади водных объектов в достаточном количестве с заданным промежутком времени, учитывая не только поверхностный слой биомассы, но и ту ее часть, которая скрыта за толщей воды. Визуализация полученных результатов численного решения вертикальной модели дает представление о пространственном распределении удельных концентраций, что, в свою очередь, делает возможным анализ общих зависимостей формирования биомассы от внешних факторов, включая климат, антропогенное воздействие, донный ландшафт и прочее. Представленный в работе способ построения оценок интегральной биомассы, безусловно, не является абсолютным методом определения концентрации фитопланктона под любой заданной единицей водной поверхности. С решением такой проблемы неразрывно связаны алгоритмы уточнения спутниковых измерений, как и данных, полученных контактными способами [4-10].

Кроме того, аналитическое описание внешних функций модели (1), способы верификации основных параметров зависят от общего числа исходных данных.

Литература

1. Абакумов А.И., Пак С.Я. Модельные методы оценки содержания фитопланктона и расчет первичной продукции в Японском море по спутниковым данным // Вестник Дальневосточного отделения российской академии наук. 2016. №4. - с. 78-86.
2. Динамические модели в биологии. Кафедра биофизики МГУ, 2001-2013. Эл.ресурс. [Дата обращения: 13.03.18]. URL: <http://dmb.biophys.msu.ru/registry?article=9822>.
3. Маторин Д.Н., Тыныбеков А.К. Изучение природного фитопланктона озера Иссык-Куль, полученная с использованием погружного флуориметра // Вестник МГУ. Сер. Биологии. 2002. №1. - с.43-45.
4. Тыныбеков А.К. Математическая модель состояния фитопланктона озера Иссык-Куль // Международный университет Ала-Тоо (Бишкек). 2016. № 1. - С. 369-385.
5. Tynybekov A.K., Matorin D.N. The study of phytoplankton Lake Issyk-Kul with immersion probe – fluorometer, Vestnik KRSU. Volume 7. №6. 2007. p.127-132.
6. Тыныбеков А.К., Маторин Д.Н. Состояние фитопланктона озера Иссык-Куль. Бишкек: Изд-во КРСУ, 2009. - 230 с.
7. Тыныбеков А.К. Интегральные оценки фитопланктона по данным дистанционного зондирования озера Иссык Куль. Вестник КГУ им. И. Арабаева, №2,2018, - с.150-156.
8. Y. M. Bar-On et al./ Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018.



МААРАКЕЛЕР

ЮБИЛЯРЫ

Исполнилось 90 лет Почетному академику НАН КР, доктору химических наук, профессору, заслуженному деятелю науки КР, старшему научному сотруднику Института химии и фитотехнологий НАН КР

Кыдынову Молдокериму

Кыдынов М. является ведущим специалистом в области неорганической химии по физико-химическому анализу и технологии неорганических веществ. Он начал свою научную деятельность с 1951 года будучи аспирантом Института химии Киргизского филиала АН СССР. Его научное направление было посвящено физико-химическому исследованию природных соляных отложений Киргизии. В результате этих исследований Кыдыновым М. был теоретически обоснован и доказан генезис глауберитовых пород в континентальных соляных отложениях Тянь-Шаня и дана классификация соляных минералов, пород и рассолов. Им разработана рациональная технология комплексной переработки солей, рекомендованы в производство предложения: «Техническое условие на кормовую соль», «Получение сернокислого натрия из гипсомирабилитовой породы».

Кыдыновым М. проведены исследования, посвященные физико-химическому исследованию нефелиновых сиенитов, железомарганцевых руд Джетим-Тоо, Джеты-Огуза, Тосора, высокоминерализованных источников Ачик-Таша, Закса. В результате этих исследований дана физико-химическая характеристика и обоснованы пути переработки природных алюмокалиевых, железомарганцевых месторождений и минеральных источников, содержащих редкие и щелочные металлы.

М. Кыдыновым проведено обширное целенаправленное теоретическое и прикладное исследование, имеющее важное значение для развития народного хозяйства Республики.

Им синтезированы более 150 новых химических соединений, изучена биологическая роль новых комплексов, изысканы пути их использования в народном хозяйстве в качестве биомикроподкормки, стимуляторов роста и развития, антигельминтозных и лекарственных средств, многие комплексы испытаны в животноводстве (птицеводстве, овцеводстве).

М. Кыдыновым опубликовано 321 научных работ, в том числе 8 монографий, 2 сборника. Одна монография и свыше 50 научных работ напечатаны в Центральных научных журналах АН СССР и переведены на английский язык в США.

Им получено 19 авторских свидетельств. За использование результатов авторского свидетельства (№ 554233) в народном хозяйстве СССР ему выдан нагрудный знак «Изобретатель СССР».

М. Кыдыновым подготовлены 14 кандидатов наук. Он являлся членом Научного Совета по неорганической химии Российской Академии наук.

Наряду с научно-исследовательской работой Кыдынов М. проводил педагогическую работу на кафедре общей химии Фрунзенского педагогического института им. В. Маяковского. Он принимал активное участие в общественной жизни Академии наук: был председателем Объединенного комитета профсоюза НАН Кыргызской Республики.



МААРАКЕЛЕР

ЮБИЛЯРЫ

Исполнилось 80 лет со дня рождения и 58 лет научной, научно-организационной и общественной деятельности академика НАН КР, доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Кыргызской Республики, лауреата Государственной премии Кыргызской Республики в области науки и техники

Валерия Петровича ЖИВОГЛЯДОВА

Валерий Петрович ЖИВОГЛЯДОВ родился: 25 августа 1938 в с. Кара-Балта, Чуйской области, Киргизская ССР. Там же окончил с золотой медалью зреднюю школу. Высшее образование получил во Фрунзенском политехническом институте (ныне - Кыргызский государственный технический университет им.Разакова), который окончил с отличием в 1960, инженер-электрик.

С октября 1962 по февраль 1965 г обучался в аспирантуре АН Киргизской ССР и АН СССР досрочно защитил кандидатскую диссертацию в Москве в АН СССР. В 35 лет защитил докторскую диссертацию в АН СССР. Профессор и член-корреспондент с 1977, академик Национальной академии наук Кыргызстана.

Основное научное направление - информационные технологии и системы управления, теория дуального управления и идентификация систем; многокритериальная оптимизация и адаптация систем; электронный менеджмент знаний; компьютерные системы управления технологическими процессами и производством.

В. П. Живоглядов — один из первых, кто в 60-е годы начал в Советском Союзе теоретические исследования автоматических систем с накоплением информации и дуальными свойствами. Существенные результаты, нашедшие международное признание, получены им в области активно-адаптивного управления, идентификации и непараметрической адаптации в стохастических системах управления. Впервые задачи активно-адаптивного управления сформулированы и исследованы в многокритериальной постановке, что привело к разработке конструктивных методов для ранее неподдающихся решению задач синтеза систем управления с дуальными свойствами. Разработанные теоретические концепции, методы и алгоритмы легли в основу при создании и внедрении в 1973–2000 годы ряда новых автоматических и компьютерных информационных систем управления. Первой в республике монографией по алгоритмизации задач обработки информации в системах управления была изданная Академией наук в 1965 году книга В.П. Живоглядова «Автоматические системы с накоплением информации». Первая в Кыргызстане АСУ ТП на базе управляющей вычислительной машины внедрена на Кантском цементно-шиферном комбинате.

Исследования последних лет выполняются на стыке направлений: менеджмент знаний, информационные системы, теория дуального управления, электронное образование и свободное и открытое программное обеспечение. Исследования включают научные и практические аспекты построения автоматизированных систем с активным накоплением информации, а также интеграции электронного менеджмента знаний и электронного образования с использованием СОПО. В 2012 г в теории дуального управления предложена новая методология синтеза алгоритмов, разработаны основные положения новой версии теории систем дуального управления, - теории дуального управления 2.0 с активным извлечением и

накоплением информации, решена задача дуального управления мультипликативным объектом, которая в классической теории решалась только приближенно численными методами. Использование предложенной методологии позволяет находить решения задач, не поддающихся решению в классической теории дуального управления. Впервые в теории дуального управления формализованная процедура синтеза привела к неожиданному результату — получению оптимальной рандомизированной стратегии управления.

В.П. Живоглядов - автор и соавтор 10 книг, 5 изобретений и свыше 290 журнальных статей и публикаций в трудах международных конференций и конгрессов (IFAC World Congresses; IFAC and IFIP symposiums, UNESCO, TACIS, NATO etc.). Руководил подготовкой 22 кандидатов наук и 3 докторов наук и большого числа инженеров, бакалавров и магистров. Бывшие студенты занимают важные позиции в производстве и университетах в России, Кыргызстане, Казахстане, Германии, США, Ирландии, Израиле.

С марта 1965 по декабрь 1993 работал в системе Академии наук: зав лабораторией, зам-директора, зав отделом Института автоматики (1965 – 1987), главным ученым секретарем Президиума Академии наук Кыргызстана (1987 – 1993).

Организатор кафедры АСУ Фрунзенского политехнического института (1976 - 1977); организатор и первый декан Высшей школы новых информационных технологий Международного университета Кыргызстана (1993 - 1997); организатор и первый декан факультета компьютерных технологий и Интернет (КАФ-Интернет) ИИМОП Кыргызского Национального университета (1997- 2003); зав. кафедрой компьютерной инженерии Кыргызско-Турецкого университета «Манас» (2004-2006). С 2006 года директор Центра электронного менеджмента знаний Кыргызско-Российского Славянского университета, советник ректора КРСУ им. Б. Ельцина.

В.П. Живоглядов — председатель экспертного совета ВАК КР (2004 — 2008, 2010 — 2013); в 2008 - 2010 гг член Президиума Национальной Аттестационной комиссии при Правительстве КР, член Комитета по государственным премиям Кыргызской Республики в области науки и техники (2010) ; в течение ряда лет член Совета по информатизации при Правительстве КР; член Бюро Отделения ФТМГТН НАН КР (2008 — 2013); член редколлегий (2008 — 2013) журналов «Вестник КРСУ», «Академический вестник».

В.П. Живоглядов - почетный гражданин гг Jackson и Clinton, шт.Mississippi, США (1991); почетный профессор Кыргызского государственного технического университета им.Разакова (2004).

За заслуги перед народом и государством награжден орденом Кыргызской Республики «Данакер» (2003), медалью Кыргызской Республики «Данк»(1999), медалями СССР (1970, 1988).

15-ая международная конференция «HOLOEXPO-2018. Голография и прикладные оптические технологии», г. Нижний Новгород, Россия.

12 сентября 2018г. на Торжественном открытии международной конференции “HOLOEXPO-2018. Голография и прикладные оптические технологии” медалью Академика Ю.Н. Денисюка награжден Академик Национальной академии наук Кыргызской Республики, Председатель Отделения физико-технических, математических и горно-геологических наук АН КР, Профессор Аскар Асанбекович Кутанов, за многолетнюю и плодотворную научно-техническую деятельность в области голографических технологий.



15-ая международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям HOLOEXPO-2018, проходит с 11 по 13 сентября 2018г. в г. Нижний Новгород, Россия.

“HOLOEXPO. Голография и прикладные оптические технологии” это ежегодная международная научно-практическая конференция для профессионалов индустрии производства голограмм и оптических технологий. Цель конференции: обсуждение новейших научно-технических достижений, демонстрация продукции, оценка состояния рынка и выявление тенденций развития отрасли в области голографии и прикладных оптических технологий. Данная конференция охватила актуальные на сегодняшний день темы как:

- новые технологии получения защитных голограмм
- формирование изображений и отображение информации с помощью голограммной оптики и оптико-голографических систем
- голограммные и дифракционные оптические элементы, метаматериалы, нанотехнологии и плазмонные структуры для голографии
- объемная голография и фоточувствительные материалы для голографии
- голографическая интерферометрия, голографическая память, оптико-голографическая обработка информации.

Медаль Ю.Н. Денисюка учреждена Оптическим обществом им. Д.С. Рождественского в 2007 году в честь выдающегося ученого, академика Юрия Николаевича Денисюка (1927 – 2006 гг.) – одного из основателей голографии, основоположника голографии в трехмерных средах, создателя научной школы и организатора исследований по голографии в России и за рубежом.

Медаль Ю.Н. Денисюка присуждается один раз в два года. Ею награждаются известные ученые и специалисты за выдающиеся достижения в области физической оптики, голографии и ее приложений, фотофизики светочувствительных сред, фотоники и оптоинформатики.

АВТОРЛОР ЖӨНҮНДӨ МААЛЫМАТ**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

1. **Абдуллаева М. Д.** -, д.т.н., профессор. тел. 0550 010559 mairama59@mail.ru
2. **Алтыбаева Д. Т.** - д.х.н., профессор. тел. 0551 760011
3. **Аматова Н. С.** - к.г.-м.н., профессор. mairama59@mail.ru
4. **Арапбаева Г.М.**- к.х.н., доцент кафедры фармакогнозии и химии лекарственных средств КГМА им. И.К. Ахунбаева, моб. 0559 333744, gulzifa126789@mail.ru
5. **Азаматов Н.А.** - Научный сотрудник Международного научного центра, Бишкек, г.Бишкек, 720038, мкр. Джал,94/15, тел. 312 257240, nursultan3@yandex.ru
6. **Адылмырзаева К. А.**- специалист лаб.Ошского отделения Департамента карантина растений при МСХПШМ alhor6464@mail.ru, тел: 312 646294
7. **Акимальев А. А.** – зав. лаборатории Биоконпозитов e-mail: a.akimaliev@mail.ru, тел: 312 641990
8. **Байдинов Т. Б.**- к.х.н., доцент, Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына. моб.. 0555 313931, e-mail: turatbekb49@gmail.com
9. **Балбаев М. К.** - Институт химии и фитотехнологии НАН КР, д.х.н., профессор. -mail: musabalbaev@mail.ru 0556 640480; 312 642679
10. **Бабекков А. У.** – Зав. кафедры экология и природопользования, к. х. н., доцент mail: ababekov2511@mail.ru, моб.тел: 0777 728277, 0552 728277
11. **Бекебева М. О.** - магистр (ashim1959@mail.ru)
12. **Баймырзаев К.М.** - дгн., профессор, **Канаев А.Т.**– дбн., профессор. **Канаева – З.К** кхн., доцент, **Токсеит Д.Е** – ктн., **Бекебаева М.У** – магистр, (ashim1959@mail.ru)
13. **Джуманазарова А. З.**- д.х.н., проф., зав.лаб., Институт химии и фитотехнологий НАН КР (сл.) тел.: 312 641995 dzhumanazarova@gmail.com
14. **Долотбаков А.К.**- заведующий экспериментальным цехом ИХФ НАН КР e-mail: alhor6464@mail.ru, тел: 312 646294
15. **Дооталиева С.Ч.**- к.фарм.н., и.о. доцента. моб. 709 88-85-48; @mail.ru:dssaira@mail.ru
16. **Жоробекова Ш. Ж.** - доктор химических наук, профессор, академик НАН КР (сл.) тел.: 312 391948, 312 646287
17. **Каримов А.** - н.с. тел. 0554 073907
18. **Кочкорова З. Б.** –канд.хим.наук, ведущий науч.сотрудник Институт химии и фитотехнологии НАН КР Адрес: 720071, г. Бишкек, пр.Чуй, 267 моб. 0550 465733
19. **Калчаева Б. Ш.** – научный сотрудник Институт химии и фитотехнологии НАН КР моб. –0705 165921
20. **Керимбаева А. Д.** – преподаватель КГМА имени И.Ахунбаева, тел. 0770 96 19 19, eliguli@mail.ru;
21. **Кенешов Б. М.**- к.х.н., доцент кафедры физколлоидной, аналитической, органической химии и химической технологии Естественно-географического факультета Ошского государственного университета, с.н.с. института медицинских проблем ЮРО НАН КР моб.0778 152 627; 0558 684
22. **Кыдыралиев И.К.** - Научный сотрудник Международного научного центра, моб. 0701116686, casilyas-96@mail.ru
23. **Зарипова А. А.** - доктор химических наук, кафедра ЮНЕСКО физической и коллоидной химии факультета химии и химической технологии, Кыргызский национальный университет им. Ж.
24. **Иманакунов Б. И.** - д.х.н., профессор, академик НАН КР, (сл.) 312 642712, моб. 0550 32 93 36.
25. **Исмаилов М. В.** моб. 0772 619846.

26. **Измайлова Э. О.** - к.б.н., зав. лаб. технологии выращивания растений (elmira_izmail@rambler.ru), тел: 312 641973
27. **Исматиллаев С. П.** - м.н.с., e-mail: ismatillaev@gmail.com
28. **Намазова Б. С.**- к.х.н., ст. научный сотрудник, моб. 0555 148811.
29. **Нишанов А. А.**- к.х.н., доцент кафедры естественных наук и математики международного медицинского факультета Ошского государственного университета, с.н.с. института медицинских проблем ЮО НАН КР тел: 0773 421680; E-мэйл: nishono@gmail.com
30. **Маймеков З. К.**- академик ИА КР, д.т.н., профессор, тел.: 0552 004167 mail: .maumekov@mail.ru
31. **Мажитова А. Т.** Кыргызско-Турецкий университет «Манас», PhD, старший преподаватель Кафедры «Химическая инженерия» моб. 0778 80 45 85; тел. 312 49 27 65
32. **Матаирова А. К.** ст. преп. кафедры биохимии, патофизиологии и фармакологии ОшГУ КР, г.Ош. matairova@list.ru
33. **Малабаева А.М.** тел.: (сл.) 312 39-19-48, факс: (сл.) 312 39-19-86, e-mail: malabaeva1986@mail.ru
34. **Мамбетжанова Н. Н.** – аспирант (сл) : 312 34-02-44; моб. 0555 88 21 58; nurila.chem@mail.ru
35. **Маразыкова Б. Б.** - канд.тех.наук, ученый секретарь ИХ и ФТ НАН КР, моб. 0555 280266, (сл) 64-62-73
36. **Мурзубраимов Б. М.** – докт.хим.наук, Академик НАН КР, зав.лаб. (сл.) 64-18-33
37. **Мурадова С. Ф.**- магистр, моб. 0555 097577. e-mail: muradovasaga@gmail.com
38. **Намазова Б. С.**- к.х.н., ст. научный сотрудник, моб. 0555 148811.
39. **Пишугин Ф.В.**- д.х.н, профессор, член-корр. НАН КР, зав. лабораторией органической химии ИХ и ХТ НАН КР., (сл.) 64-26-41, дом.тел. 56-28-51, сот.тел. 0558 84 81 40 pishugin@rambler.ru
40. **Савина Т. А.**- ведущий инженер, моб. 772 72 96 61
41. **Самбаева Д. А.**- член-корреспондент ИА КР, д.т.н., профессор, тел.: 0552004167, e-mail: damira_sam@mail.ru.
42. **Сыдыков Ж. Д.**- к.т.н., доцент, e-mail: sydykov.baig72@mail.ru
43. **Сартова К. А.** - кандидат химических наук, доцент, кафедра химическая инженерия, Кыргызско-Турецкий Университет «Манас», г. Бишкек; тел:0555 711930 k.sartova@mail.ru
44. **Сарымсаков Ш.** - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория биофизической химии, Институт химии и химической технологии НАН КР, г. Бишкек. тел.0550 207216
45. **Султаналиева Г. Б.**- к.б.н. Институт биологии НАН КР sultanalieva@mail.ru 0550 558593
46. **Табылдиева Ч.Т.** 0705 771283;@mail.ru: tabyldieva-cholpon@mail.ru
47. **Тулбердиев И.Т.** к.х.н., в.н.с. ИХ и ХТ НАН КР. сот.тел.0777 194377 tuleberdiev61@mail.ru
48. **Турдумамбетов К. Т.**- зав. лаб химии и технологии углеводов, д.х.н., e-mail:him-tech-ugl@mail.ru, тел: 0555 327282 **Эрназарова Э. Э.**- м.н.с., **Джорупбекова Ж.**- к.х.н., в.н.с, **Гончарова Р. А.** - н.с.
49. **Тыныбеков А.К.** - к.ф-м.н., с.н.с., вед.н.с., 0771534115, azamattynybekov@mail.ru
50. **Таалайбек к. У.** - магистрант. тел. 0778 53 61 03
51. **Тунгучбекова Ж. Т.** - м.н.с., e-mail: jika_azim@mail.ru
52. **Укелеева А. З.** -, к.х.н., н.с., e-mail: ukeleeva-astra@mail.ru
53. **Шалпыков К. Т.** .- докт. биол.н., проф., директор ИХиФ НАН КР, **Султанов Н. А.**, национальный эксперт ЛСА, **Мусуралиев К. Т.** , национальный эксперт ЛСА, **Тадаши Шимудзи**, эксперт ЛСА e-mail: alhor6464@mail.ru, тел: 312 646294
54. **Шайкиева Н.Т.** – к.х.н тел. 312 275657 nurshay@mail.ru
55. **Шаршенбек к. А.**- аспирант Институт химии и фитотехнологии НАН КР моб. –0700 392210

Информационно-издательская деятельность

В рамках реализации Концепции по реформированию системы организации науки в Кыргызской Республике для своевременного сбора и оперативного распространения информации о работе президиума и инновационных достижений научно-исследовательских учреждений образован информационно-издательский центр «Илим» НАН КР путем слияния издательства «Илим» и отдела информационного обеспечения президиума НАН КР (далее - ИИЦ «Илим»), который состоит из следующих двух отделов: редакционный и производственный. (Утверждено постановлением Президиума НАН КР от 24 февраля 2016 года № 7).

ИИЦ «Илим» зарегистрирован Министерством юстиции Кыргызской Республики, имеет статус самостоятельного юридического лица.

Разработаны Концепция развития и Устав ИИЦ «Илим», в соответствии с которыми издается журнал «Известия Национальной академии наук Кыргызской Республики» (далее «журнал Известия НАН КР») являющийся издательским органом президиума НАН КР и обладает статусом республиканского академического издания.

1. Журнал «Известия НАН КР» является рецензируемым изданием и входит в список Высшей аттестационной комиссии Кыргызской Республики для публикаций материалов диссертаций. (Утверждено постановлением Президиума НАН КР от 22 мая 2008 года №24).
2. Журнал «Известия НАН КР» предназначен научным работникам, ученым специалистам, работающим в научно-исследовательских институтах и центрах, в научных подразделениях высших учебных заведений, в научно-учебных и научно-производственных объединениях.
3. Журнал «Известия НАН КР» зарегистрирован Министерством юстиции Кыргызской Республики.

Цели и задачи журнала «Известия НАН КР»

1. Целями журнала «Известия НАН КР» является публикация результатов научных исследований и ознакомление общественности страны с достижениями науки, техники и культуры Кыргызстана.
2. Журнал «Известия НАН КР» публикует материалы по актуальным проблемам науки и техники, разрабатываемым в институтах НАН КР, отраслевых НИИ и научных подразделениях высших учебных заведений республики.
3. Журнал «Известия НАН КР» публикует обзорные и методологические статьи, рецензии на научные статьи, монографии и сборники, а также краткие сообщения и отчеты о научных сессиях, конференциях и других событиях научной жизни страны.

Приложение к журналу «Известия НАН КР»

1. В целях повышения оперативности и информативности в популяризации науки, а также в целях ознакомления с программными документами, разработанными в президиуме, в бюро Отделений и НИУ НАН КР, издается приложение к журналу «Известия НАН КР» - «Жизнь науки», периодичность. 2-4 номера в год.
2. «Жизнь науки», публикует доклады и отчеты по результатам фундаментальных и прикладных исследований, проводимых в НАН КР.
3. «Жизнь науки» регулярно публикует аналитические записки ведущих ученых и специалистов по приоритетным научным направлениям.
4. «Жизнь науки» публикует краткие сообщения и отчеты о научных сессиях, конференциях и других событиях научной жизни страны.
5. «Жизнь науки» публикует материалы мемориальных конференций, а также научно-практических конференций и симпозиумов, посвященных юбилейным датам ведущих ученых.
6. «Жизнь науки» публикует материалы дискуссий по актуальным вопросам развития науки и инновационной деятельности, диалоги ученых, тексты обращений и сообщения рекламного характера.
7. «Жизнь науки» публикует результаты творчества ученых ненаучного характера (стихи, эссе, краткие рассказы и т.д.).

УТВЕРЖДЕНО
Постановлением Президиума
НАН КР от 25 мая 2016 года

**ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ И ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПУБЛИКАЦИИ**

Редакция журнала «Известия НАН КР» убедительно просит авторов руководствоваться приведенными ниже правилами и ознакомиться с ними, прежде чем предоставлять статьи в редакцию. Работы, оформленные без соблюдения этих правил, возвращаются без рассмотрения.

1. Журнал публикует сообщения об исследованиях в области математики, технических, медицинских, биологических, сельскохозяйственных, общественных и гуманитарных наук, авторами которых являются академики, члены-корреспонденты, научные сотрудники и иностранные члены НАН КР.

2. Для опубликования статей в журнале необходима рецензия, представленная доктором наук по соответствующей специальности.

3. Письмо в произвольной форме на имя главного редактора журнала «Известия НАН КР» академика Джуматаева Мурат Садырбековича, на гербовом бланке, подписанное руководителем.

4. Авторы должны предоставить индекс по Универсальной десятичной классификации (УДК). К статье прилагаются фамилии авторов на трех языках (русском, кыргызском, английском), а также электронные версии текста статей и рисунков.

5. В начале статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнено исследование, фамилии, имена, отчества, научные звания и регалии всех авторов, в конце статьи продублировать указанные данные, добавив почтовый индекс, адрес, номера телефонов (служебный, домашний, мобильный), факс и электронную почту каждого соавтора. Необходимо также указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

6. Авторы в обязательном порядке прописывают названия темы статей, аннотации и ключевые слова на русском, кыргызском и английском языках. Носитель – флеш-карта.

7. Возвращение рукописи автору на доработку не означает, что она принята к печати. После получения доработанного текста рукопись вновь рассматривается редколлегией. Доработанный текст автор должен вернуть вместе с исходным экземпляром, а также с ответом на все замечания. Датой поступления считается день получения редакцией окончательного варианта.

8. Редакция журнала «Известия НАН КР» принимает сообщения объемом до 15 печатных листов, размер шрифта – 14-й через 2 интервала. Рисунки должны быть выполнены четко, в формате, обеспечивающем ясность передачи всех деталей. Каждый рисунок должен сопровождаться подписью независимо от того, имеется ли в тексте его описание. Страницы должны быть пронумерованы. В тексте нельзя делать рукописные вставки и вклейки. Математические и химические формулы и символы в тексте должны быть набраны и вписаны крупно и четко. Следует избегать громоздких обозначений. Занумерованные формулы обязательно включаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

9. Ссылки в тексте на цитированную литературу даются в квадратных скобках, например [1]. Список литературы приводится в конце статьи. Для книг: фамилия и инициалы автора, полное название книги, место издания, издательство, год издания, том или выпуск и общее количество страниц. Для периодических изданий: фамилия и инициалы автора, название журнала, год издания, том, номер, первая и последняя страницы статьи. Ссылки на книги, переведенные на русский язык, должны сопровождаться ссылками на оригинальные издания с указанием выходных данных.

10. Не принятые к публикации работы авторам не высылаются.

11. Статьи и материалы, отклоненные редколлегией, повторно не рассматриваются.

12. Для покрытия расходов на публикацию материалов сумма оплаты за публикацию статьи составляет для авторов, не являющихся членами НАН КР – 600 сомов; для авторов из стран СНГ – 50 долларов США; для авторов из стран дальнего зарубежья – 60 долларов США. На основании Решения Президиума НАН КР от 25 мая 2016 года каждый автор обязан дополнительно выкупить журнал по цене 750 сом.

Издательская группа:
*Р. Конурбаева (руководитель),
Акылбек кызы Мээрим, С. Сулайманов, Р. Дунганаева,
Г. Касмамытова.*
*Ответственная за спец. выпуск ученый секретарь, к.т.н.
Б. Маразыкова*

Подписано в печать 19.10.18. Формат 60×84 ¹/₈.
Печать офсетная.
Тираж 100 экз.



Информационно-издательский центр “Илим” НАН КР,
720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 265а