

ISSN-1682-0533

Научно-Техническое Общество «КАХАК»

ИЗВЕСТИЯ

Научно-Технического Общества «КАХАК»

2018, № 3 (62)

Алматы, 2018

ИЗВЕСТИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА «КАХАК»

Алматы, 2018 г., № 3 (62)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

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

EDITOR-IN-CHIEF

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

THE EDITORIAL BOARD:

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

Учредитель: Научно-техническое общество «КАХАК»

Издается с 1998 г.

Выходит 4 раза в год.

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

Выдано Министерством культуры, информатики и общественного согласия Республики Казахстан

Подписной индекс: 74838

Подписку можно оформить в отделениях связи АО «Казпочта».

Подписка продолжается в течение года.

Адрес редколлегии и редакции:

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

телефон 8-(727)-2727902, 2916069

e-mail: izv.ntokaxak@mail.ru

Сайт: www.ntokaxak.kz

ISSN-1682-0533

ОБЗОР

МРНТИ 06.75.02

УДК 378+387

ДЕЛОВЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ КАК ФАКТОР СТИМУЛИРОВАНИЯ ИННОВАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН

**Сулейменов И.Э.¹, Кабдушев Ш.Б.¹, Байпакбаева С.Т.¹, Витулёва Е.С.¹,
Евстифеев В.Н.¹, Мун Г.А.²**

¹Алматинский университет энергетики и связи

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: esenych@ya.ru, saltanat.baipakbayeva@gmail.com, mungrig@yandex.ru

Проанализированы существующие подходы к истолкованию понятия «деловая экосистема». Показано, что представления о деловых экосистемах могут рассматриваться как перспективное средство стимулирования инновационной деятельности, особенно по отношению к молодежным стартаповским компаниям. Рассмотрен конкретный пример построения деловой экосистемы микроэкономического уровня, ориентированной на стимулирование инновационной деятельности. На данном примере показано, что одним из основных направлений деятельности при формировании деловых экосистем, ориентированных на стимулирование инноваций, должна стать работа с общественным мнением казахстанского бизнес-сообщества. Данная работа должна быть нацелена на преодоление существующих стереотипов, являющихся препятствием на пути становления эффективного государственно-частного партнерства в области инноваций. В этом отношении ядром деловой экосистемы, ориентированной на стимулирование инноваций должны становиться исследования и разработки, получающие значимый общественный резонанс. Примером такой разработки является комплексная технология воспроизведения изображений, сопряжённая с системами очистки городского воздуха.

Ключевые слова: деловая экосистема, стимулирование инноваций, очистка воздуха, бизнес-среда, воспроизведение изображений, медиаэкран, средства наружной рекламы.

Бұл мақалада «іскерлік экожүйе» мағынасын түсіндіретін тәсілдемелер талдалынған. Берілген мақалада іскерлік экожүйе мағынасы инновациялық қызметті ынталандыруға арналған келешекті құрал ретінде көрсетілген, әсіресе жастар стартаптық компанияларға. Іскерлік экожүйенің инновациялық қызметті ынталандыруға негізделген, микроэкономикалық деңгейдегі, нақты мысалы қарастырылған. Айтылған мысалда іскерлік жүйені қалыптастыру кезінде, инновациялық қызметті ынталандыруға негізделген, ең басты бағыт қазақстандық бизнес-қоғаммен жұртшылық пікірмен жұмыс істеу болып табылады. Берілген жұмыс бар стереотиптерді жеңу үшін көзделген, мұндай стереотиптер инновация аймағында эффективті мемлекет-жеке серіктестік жолында бөгет тудырады. Бұл қатыста инновациялық қызметті ынталандыруға негізделген, іскерлік экожүйе ядросы, зерттеулер мен әзірлемелерге қатысты болуы қажет және ол маңызды қоғамдық резонанс тудыруы қажет. Мұндай әзірlemenің мысалы кешенді технологиялы бейне шығарумен қаланың ауасын тазарту жүйесіне түйіндескен жүйелер болып табылады.

Тірек сөздер: іскерлік экожүйе, инновацияларды ынталандыру, ауа тазарту, бизнес-орта, бейне шығару, медиаэкран, сыртқы жарнама құралдары.

Analyzed the existing approaches to the interpretation of the concept of «business ecosystem». It is shown that the notions of business ecosystems can be considered as a promising means of stimulating innovation, especially in relation to youth start-up companies. A concrete example of the building a business ecosystem in the microeconomic level aimed at stimulating innovation activity is considered. This example shows that one of the main activities in the formation of business ecosystems, aimed at stimulating innovation and should be working with the public opinion of the Kazakh business community. This work should be focus on the causes at overcoming existing stereotypes, which are an obstacle to the development of effective public-private partnership in the field of innovation. In this respect, the core of a business ecosystem focused on stimulating innovation should become research works and development, which is receiving significant public response. An example of such development is a complex imaging technology, coupled with urban air purification systems.

Keywords: business ecosystem, innovation, air purification system, e-business, imaging, media screen, street advertising.

В настоящее время характер оценки стоимости крупного бизнеса в значительной степени изменился. В частности, наряду с показателем генерируемой прибыли в оценке стоимости почти любой крупной компании учитывается наличие деловой экосистемы [1–3].

В качестве примера становления деловой экосистемы часто рассматривается компания Amazon, первоначально работавшая на книжном рынке, которая кардинально изменила свое положение за счет выпуска ридера для электронных книг Kindle (2007 г.) [4,5]. По мнению отельных авторов, понятие «деловая экосистема» в настоящее время постепенно вытесняет устаревшее понятие «отрасли» [6]. Во главу угла ставится не производство близких по тем или иным признакам товаров, но характер связей между продуктами (как например, собственно книга как информационный продукт и устройство для ее чтения). В качестве примера деловой экосистемы рассматривается также компания Apple (капитализация в настоящее время приближается к триллиону долларов), выпускающая совокупность продуктов, связанных друг с другом через характер потребления. (Пользователи iPhone оказываются мотивированными на последующую покупку MacBook, «умных» часов и iPad и так далее).

Привлекательность идеи деловой экосистемы привела к попыткам обосновать возможность ее использования для стимулирования инновационной активности [3,6] и стимулирования государственно-частного партнерства [7,8]. Для постсоветских государств такая проблема стоит более чем остро [6]. В работе [9], в частности, подчеркивается, что доля предприятий в России, занимающихся технологическими инновациями, не превышает 10 % и за последние 10–15 лет изменилась незначительно. Сходная ситуация имеет место и в Казахстане.

Более того, применительно к условиям Республики Казахстан, наиболее важным является продвижение в массовое сознание самой идеи деловой экосистемы.

Обоснование тезиса о том, что представления о деловых экосистемах исключительно важны для Казахстанской науки на современном этапе составляет цель данной работы, в которой также предлагается прообраз деловой экосистемы, ориентированной на стимулирование инновационной деятельности.

Как известно, в настоящее время Правительство нашей страны затрачивают значительные усилия на то чтобы обеспечить государственно-частные партнерства в области в инновационной деятельности. Однако, такого рода усилия пока не приносят желаемого результата. Частные вложения в инновационную деятельность остаются весьма низкими, что непосредственно подтверждается официальными статистическими данными.

Такое положение дел во многом связано с тем, что научные направления, существующие в Казахстане в настоящее время, являются разрозненными, что многократно повышает инвестиционные риски [9]. Действительно в странах ядра мировой экономической системы, где коммуникационная связность между различными научными направлениями является высокой, существует возможность организовать вложения в несколько связанных между собой стартаповских компаний с тем, чтобы успех только одной из них оправдал в том числе и вложения в остальные [10].

В текущих условиях Республики Казахстан инвестору крайне сложно выбрать связанные между собой направления, с тем, чтобы реализовать такой подход компенсации риска. Подчеркиваем, что если несколько стартаповских компаний работает приблизительно в одной и той же области, и реализует инновации, близкого характера, то инвестор получает возможность проработать соответствующий вопрос комплексно, оценить риски и так далее.

Если же речь идет об инвестициях в несколько разрозненных научных направлений, то есть в целях компенсации рисков рассматривается несколько стартаповских компаний, действующих в нескольких разрозненных научных направлениях, то тогда усилия инвестора по оценке риска и по обработке соответствующего объема информации увеличиваются многократно. Это существенно повышает уровень его собственных усилий/предварительных затрат, что служит дополнительным препятствием на пути последовательного развития государственно-частного партнерства.

Соответственно идея деловых экосистем, в которых финансовые неудачи в одних направлениях деятельности компенсируются доходами от деятельности в других, для Казахстана заведомо является продуктивной, по крайней мере, потенциально продуктивной.

В данной работе рассматривается конкретный пример возможной деловой экосистемы, создаваемой на базе результатов, полученных в ходе работ по проекту «Разработка технологии производства комплексных самокупаемых систем очистки и кондиционирования городского воздуха», выполняемому в КазНУ им. аль-Фараби.

Данный проект нацелен на создание комплексной системы отображения информации, которая параллельно используется для очистки воздуха. Преимуществом такого подхода является потенциальная возможность решения экологических проблем с одновременным получением дохода от проката коммерческой рекламы.

Система [11] предназначена для реализации медиаэкранов большого размера, которые параллельно будут использоваться и для архитектурного оформления мегаполисов, и как объекты туристической инфраструктуры. Следует подчеркнуть, что в различных странах мира зрелищные установки, созданные на основе комбинации фонтанных устройств и светотехнических компонент (рисунки 1, 2), действительно эксплуатируются как объекты туристической инфраструктуры, принося государству значительные доходы, хоть и косвенные.

Предложенный в [11] принцип работы медиаэкрана также позволяет реализовывать самые различные архитектурные формы. На рисунке 3(А–Г) представлены варианты сопряжения экрана с существующими архитектурными сооружениями.



Рисунок 1 – Фонтан, расположенный в порту Кобе, Япония



Рисунок 2 – Фонтанно-световая шоу программа «Darling Harbour»,
Сидней, Австралия, 30 мая 2017 года

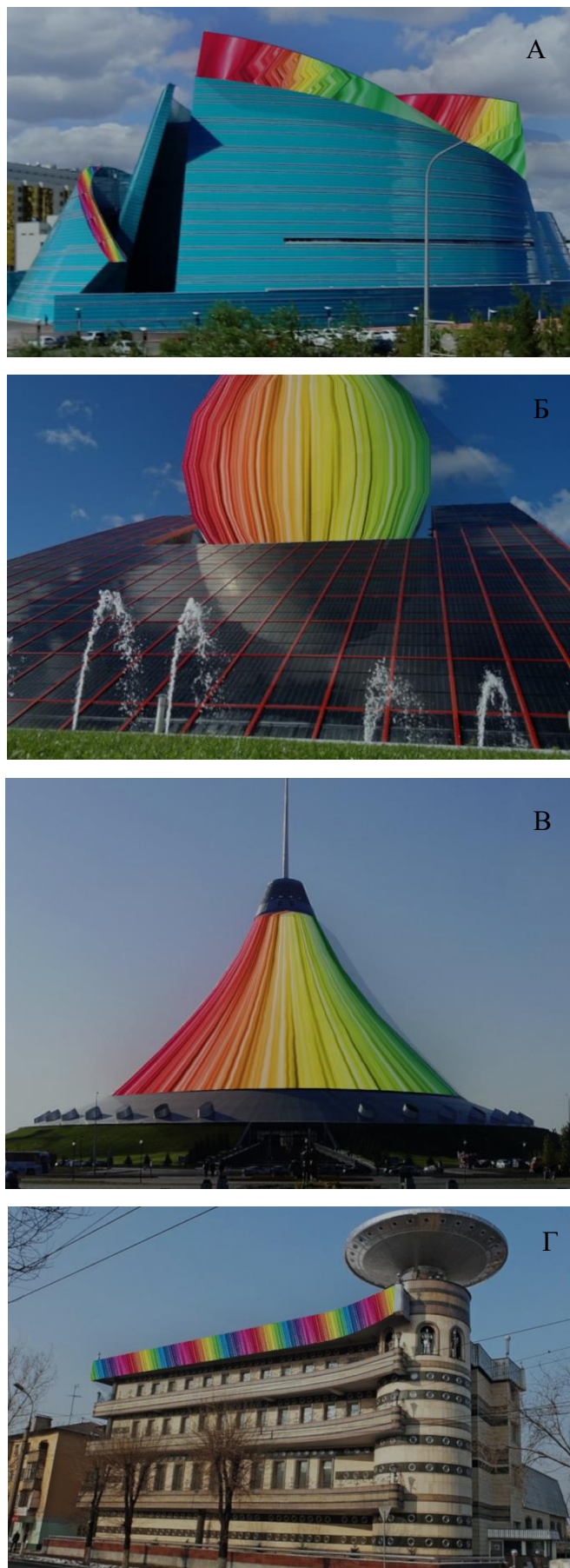
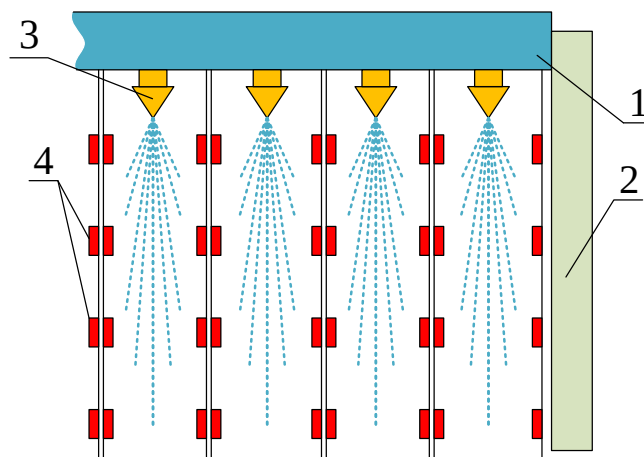


Рисунок 3 – Варианты сопряжения медиаэкрана с существующими архитектурными сооружениями

Принцип работы такого рода устройства иллюстрируют рисунки 4 и 5. На рисунке 4 показана схема работы отдельного модуля медиаэкрана размером 12 на 12 пикселей ($0,4 \times 0,4 \text{ м}^2$ при пиксельном расстоянии 3 см), а на рисунке 5 – фотография действующего образца.



1 – коллектор форсунок, 2 – несущая рама, предназначенная, в том числе, для размещения токоведущих элементов, 3 – форсунки, обеспечивающие распыление воды, 4 – светодиодные ленты

Рисунок 4 – Фрагмент отдельного модуля экрана на распыления воды,

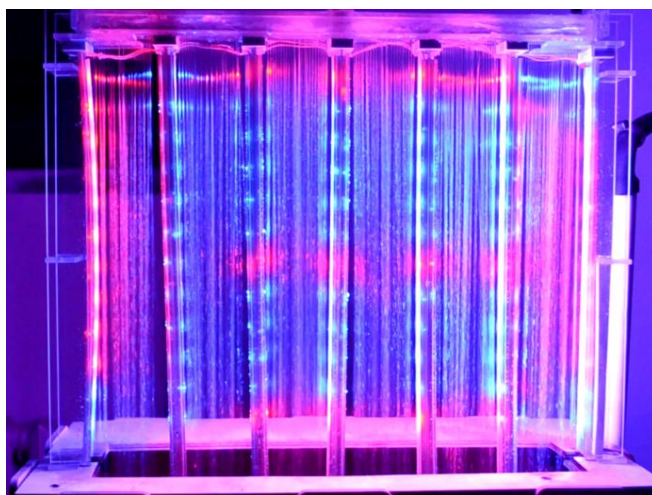


Рисунок 5 – Пример воспроизведения надписи отдельным модулем водоструйного медиаэкрана

Тестирование потребительских свойств показало, что с проектного расстояния наблюдения в 14 метров характер разрешения обеспечивает восприятие изображения на уровне, отвечающем существующим стандартам.

Этот вывод непосредственно подтверждается гомотетией, показанной на схеме (рисунок 6). При построении рисунка 6 принято, что оптимальное расстояние от глаз оператора до экрана компьютера должно быть в два раза больше диагонали монитора. Наиболее распространены мониторы диагональю от 15 до 21 дюймов, то есть около 50 см. Соответственно, оптимальным расстоянием будет 1 м.

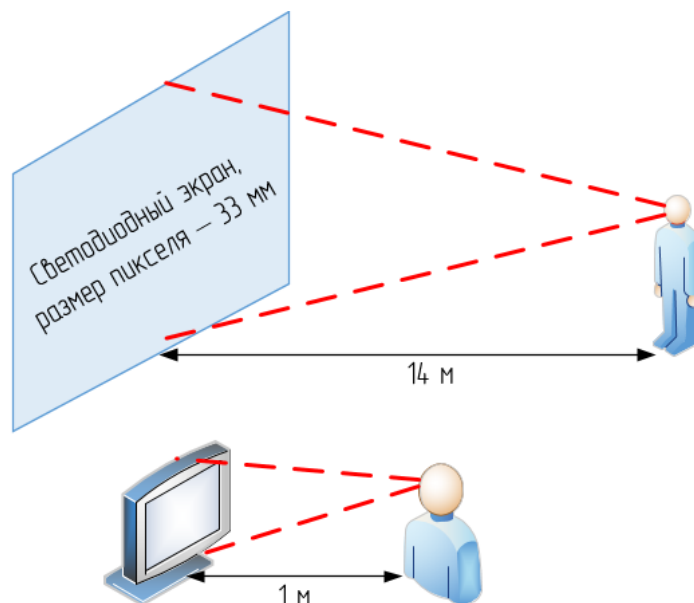


Рисунок 6 – Сопоставление наблюдения за экраном компьютера с размерами пикселя 0,243 мм и за экраном с размерами пикселя 3,33 см

Очистка воздуха достигается за счет того, что распыляемая в пределах столбцов модуля вода захватывает содержащиеся в воздухе примеси, благодаря чему и достигается очистка. Подчеркиваем, что данный принцип очистки воздуха достаточно хорошо отработан в многочисленных технических устройствах [12].

Параллельно распыляемая вода служат также средой, на которой рассеивается оптическое излучение, генерируемая светодиодами; издали в силу большого размера экран воспринимается как сплошной и воспроизводит медиафайлы в том же самом формате, что и обычный дисплей. Подчеркиваем еще раз, что экрану, собираемому из таких модулей можно придавать самые различные геометрические формы (рисунок 3), благодаря чему и существует возможность реализовывать объекты туристической инфраструктуры.

Преимуществом такого подхода, прежде всего, является возможность решения экологических проблем такого мегаполиса как Алматы через широкое использование систем, которые параллельно приносят доход от проката коммерческой рекламы. Как известно, подавляющее большинство природоохранных мероприятий являются чрезвычайно затратным, а здесь затраты могут быть компенсированы.

Однако, если говорить о деловых экосистемах, это преимущество отнюдь не является основным. А именно, как отмечалось выше, в современных условиях государственно-частное партнерство в Республики Казахстан пробуксовывает главным образом потому, что бизнес-среда не воспринимает отечественную науку как поле для вложения инвестиций. Соответствующие представления прочно укоренились в массовое сознание бизнес-среды, и

для того, чтобы государственно-частное партнерство вышло на иной качественный уровень эти стереотипы необходимо разрушить. Упрощая, необходима эффективная реклама достижений отечественной науки именно в бизнес-среде, основанная на широкой демонстрации и популяризации имеющихся достижений. Наиболее существенным здесь является фактор доверия, когда потенциальные инвесторы понимают, что их вложения действительно оправдываются с высокой вероятностью.

Именно для этой цели (для обеспечения доверия к отечественным разработкам со стороны бизнес-сообщества) и может послужить предлагаемая комплексная система очистки городского воздуха и отображения информации. В этом отношении основным преимуществом служит наглядность демонстрируемого результата. При этом важно подчеркнуть, что эта система автоматически обеспечивает продвижение на рынок результатов работ сразу в нескольких областях науки и техники.

Действительно, рассматриваемая в данной работе установка содержит три различных узла. Первый узел – это собственно система отображения информации, основанная на рассеянии света, второй узел – это гидротехническая система, предназначенная для очистки воздуха, и, наконец, третий узел – это система очистки воды, циркулирующей по замкнутому контуру.

Данный узел представляется необходимым, так как в настоящее время вода рассматривается как один из наиболее ценных природных ресурсов, и повышенный расход воды, затрачиваемой на решение одной экологической проблемы, может вызвать другие. Разумеется, эта проблема может возникнуть только в том случае, если система, рассматриваемого типа получит массовое использование. Однако если говорить об их применении для решения экологических проблем, то их применение действительно должно стать массовым. Предпосылки для этого есть, так как в настоящее время отчетливо наблюдается тенденция на увеличения площадей, затрачиваемых под дисплейные экраны и медиаэкраны различного рода, используемые в целях рекламы. При условии, что такого рода системы параллельно будут использоваться для очистки городского воздуха, данная тенденция может только усиливаться.

Рассматриваемый медиаэкран, использующий капельную воду, решает еще одну существенную проблему, которая возникает при реализации крупногабаритных рекламных систем – он обеспечивает существенное снижение ветрового сопротивления. Данная проблема действительно является существенной, так как высокое ветровое сопротивление требует использования дорогостоящих несущих конструкций, создает дополнительную аварийность и так далее.

В этом отношении весьма перспективным представляется переход к медиаэкранам с низким ветровым сопротивлением, наблюдающийся в настоящее время. Пример фотографии экрана с пониженным ветровым сопротивлением представлен на рисунке 7; в этой конструкции светодиоды каждого отдельного пикселя закреплены на сетке. Создание систем, в которых свет рассеивается на каплях воды, является следующим шагом в данном направлении, так как ветровое сопротивление самой конструкции здесь сводится к минимуму.

Уместно подчеркнуть, что средства наружной рекламы являются одним из наиболее перспективных направлений для инновационной деятельности, особенно если говорить о проектной деятельности на уровне молодежных стартаповских компаний. Как известно одним из основных препятствий на пути инновационной деятельности является обеспечение серийного производства. Но, как только речь заходит о серийном производстве, тут же

встает вопрос о необходимости значительных финансовых вложений, иначе говоря, любая инновация, реализуемая серийно, становится очень дорогой.

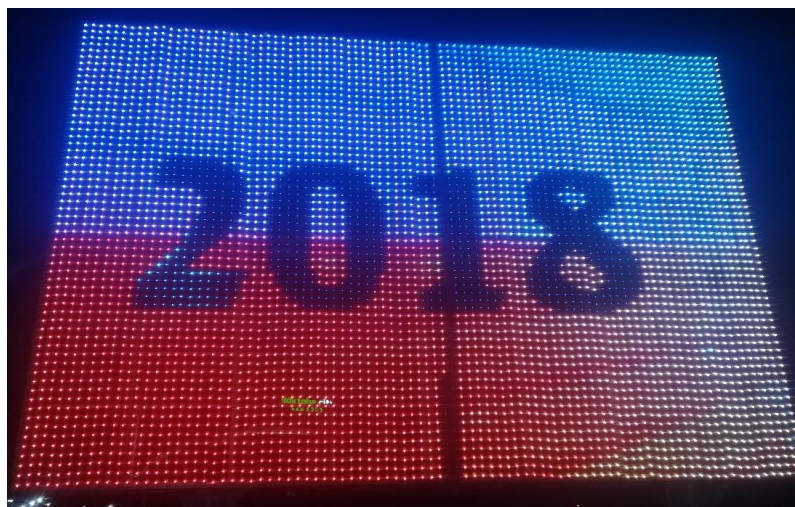


Рисунок 7 – Фотография существующего экрана с низким ветровым сопротивлением

Напротив, если существует возможность внедрять инновационные разработки в единичных экземплярах, то тогда стоимость внедрений оказывается на многие порядки ниже. Именно здесь, в области разработки средств наружной рекламы, молодежные стартаповские компании, действующие в рамках учебного процесса, (скажем, в рамках выполнения магистерских диссертаций) и могут реализовывать сколь угодно смелые креативные идеи.

Оформление одного отдельно взятого кафе или ресторана (равно как и создание уникального креативного медиаэкрана) представляется вполне реальной задачей, которые могут быть воплощены в какие угодно новые физические принципы, связанные с разработкой более совершенных систем отображения информации. Существенно также что такого рода инновации будет рекламировать не только данное кафе или данный магазин, но и саму идею, положенную в основу средства рекламы. Имея в своем профиле соответствующую разработку, студент или магистрант, выполнивший ее в рамках своей диссертационной работы, может переходить к решению более сложных задач, в том числе, привлекая частные инвестиции.

Рассмотрим пример наружной рекламы, которая является производной от технологии, предложенной в [11]. Назначением капель воды в данной технологии является обеспечение рассеяния света. Его можно реализовать самыми различными способами, например, используя фигурные элементы, показанные на рисунке 8.

Данный элемент выполняется из частично прозрачного полимерного материала с низким коэффициентом рассеяния света. Каждый такой элемент отвечает отдельному пикселю. Элемент содержит сравнительно большое количество неоднородностей, что позволяет регулировать пространственное распределение освещенности в пределах одного пикселя.

Светорассеивающий элемент (Рис.8) состоит из следующих частей:

- основной световод (1);
- площадка сопряжения (2);
- комплементарные узлы соединения (3–6) соседних пикселей.

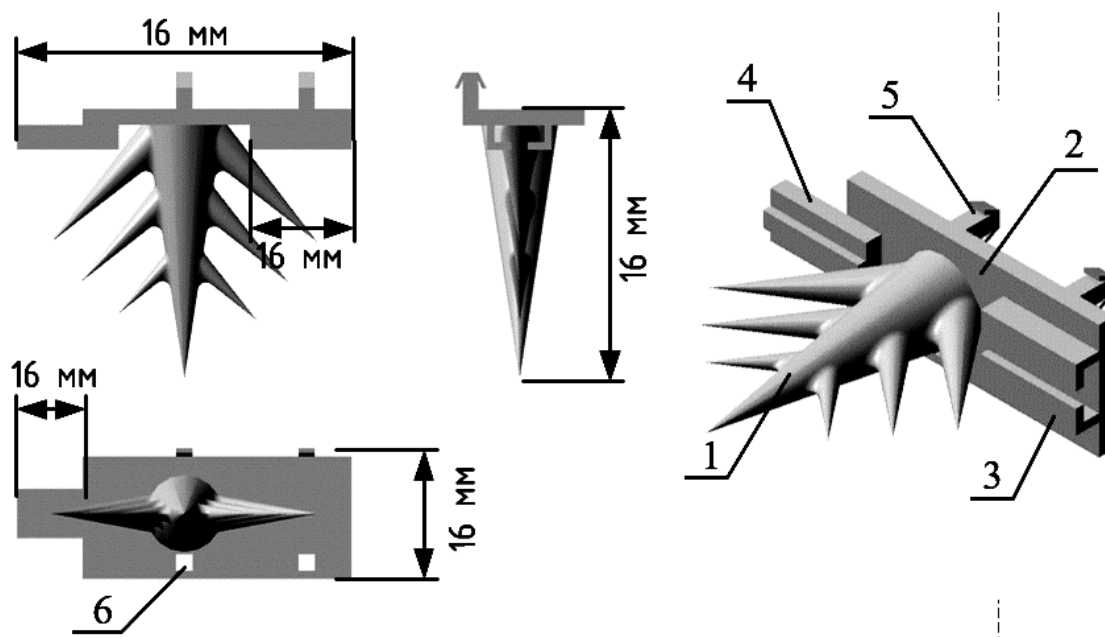


Рисунок 8 – Светорассеивающий элемент

При использовании таких элементов основа конструкция системы остается той же, что и описанная выше (рисунок 4). Отличие состоит в том, что вместо водных струй для обеспечения светорассеивания используются элементы следующего вида (рисунок 8). Данные элементы параллельно выполняют функцию крепления для светодиодных лент (рисунки 9, 10), благодаря чему система воспроизведения изображений такого типа может размещаться внутри стеклопакетов, что позволяет использовать ее в том числе и в режиме обычного окна, поскольку совокупная площадь светорассеивающих элементов может быть сделана малой, и их наличие не будет препятствовать обзору, точно так же, как ему не препятствуют легкие кружевные шторы.

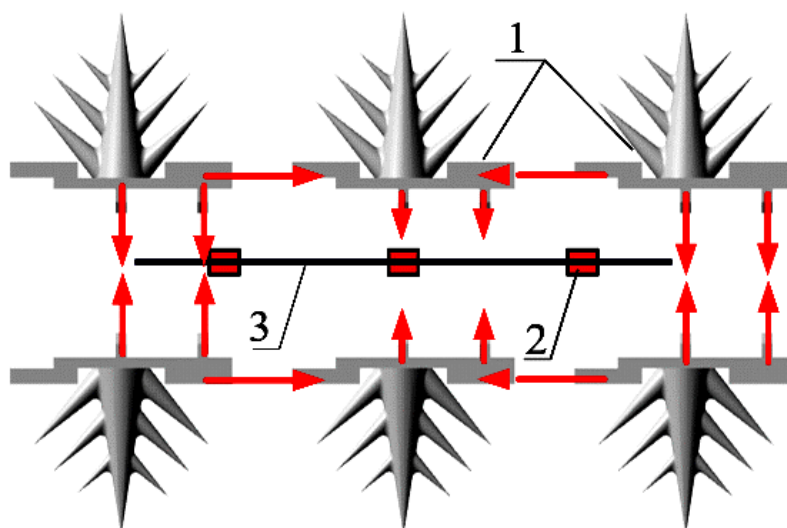


Рисунок 9 – Схема крепления светодиодных лент при помощи фигурных светорассеивающих элементов: 1 – светорассеивающие элементы, 2 – RGB светодиод SMD типа, 3 – светодиодная лента WS2812b

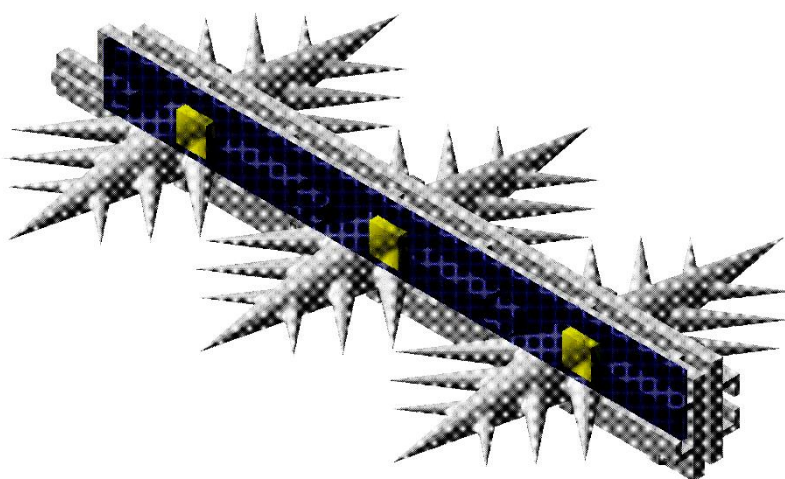


Рисунок 10 – Пример соединения светорассеивающих элементов со светодиодной лентой

Очевидно, что в такого рода системах могут быть использованы самые различные оптические эффекты, что, в том числе, позволяет использовать предлагаемую технологию в качестве материала для проектных заданий в рамках проектно-ориентированных лекционных курсов, вопрос о создании которых остро стоит в настоящее время в связи с концепцией «Треугольника знаний», предусматривающего взаимосвязь науки, образования и инноваций непосредственно в рамках учебного процесса. В частности, достаточно естественным здесь представляется переход к различного рода эффектам, реализующим объемные изображения.

Именно в этом аспекте выше говорилось о том, что рассмотренная в данной работе комплексная технология отображения информации и очистки воздуха может стать неким ядром деловой экосистемы, по крайней мере, если говорить о студенческой инновационной деятельности. Один только предложенный вариант использования светорассеивающих элементов создает возможности для их многочисленных модернизаций.

Де-факто, данная технология является средством рекламы самой идеи деловой экосистемы в масштабах мегаполиса. Отталкиваясь от нее, можно рассчитывать на то, что небольшие исследовательские коллективы (в том числе, студенческие), занятые проектной деятельностью, могут получить по крайней мере единичные заказы на уровне оформления отдельных кафе или магазинов (или создания уникальных систем отображения информации для иных целей).

Но это еще далеко не все: такого рода разработки, связанные с современной оптикой и современными средствами отображения информации, неизбежно потребуют создания новых материалов. Другими словами, развитие данного направления, которое может первоначально осуществляться на уровне, требующем достаточно низких первоначальных инвестиций, повлечет за собой развитие, в том числе и химии полимеров.

Здесь уместно подчеркнуть, что химия высокомолекулярных соединений в Казахстане является одним из наиболее развитых научных направлений, которое, однако, в настоящее время не имеет выхода на практическое использование (по крайней мере, если говорить о

последних достижениях). Такое положение дел имеет место именно в силу того, что традиционно внедрение в области химии высокомолекулярных соединений ориентируется на создание масштабных производств («большая химия»), здесь же можно говорить о создании новых материалов на уровне лабораторных количеств, что создает основу для восстановления потенциала отечественной химии высокомолекулярных соединений в части инновационной деятельности.

Схема прообраза предлагаемой деловой экосистемы представлена на рисунке 11.



Рисунок 11 – Схема деловой экосистемы

Далее, представляется очевидным, что сколь скоро принцип построения деловой экосистемы ориентируется на характер потребления продукции, то в данном случае исключительно важной является работа с общественным мнением. В частности, если говорить об инвестиционном климате конкретно в Казахстане, то работа с общественным мнением бизнес-сообщества выходит на первый план.

Именно этот аспект и является основным для той деловой экосистемы, которую предполагается построить, отталкиваясь от рассмотренной выше технологии. Подчеркнем, что в настоящее время развитие инновационной деятельности в Республики Казахстан существенно тормозится тем, что результаты научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ не выходят на практическое применение. Точнее, имеет место вполне определенное противоречие, когда, с одной стороны: предприятия Казахстана испытывают жесточайший инновационный голод, а, с другой стороны, результаты научно-исследовательской деятельности Казахстанских организации с большим трудом прокладывают себе дорогу на рынок.

Данное противоречие можно разрешить именно за счет того, что рынки сбыта для Казахстанской научно-технической продукции могут формироваться искусственным путем,

в частности, на платформе стимулирующих деловых экосистем. Успех внедрения отдельных разработок (при условии, что они получают широкий резонанс, например, за счет использования в признанных объектах туристической инфраструктуры) неизбежно повлечет за собой возможности для внедрения связанных инноваций во всех смежных областях. В сущности, именно это идея была заложена в такое понятие как «драйвер экономического роста». Однако, когда в литературе говорилось о драйверах экономического роста, имелись ввиду некие масштабные инновации, которые можно отнести к разряду макроинновации в соответствии с действующей классификации [10].

Деловые экосистемы предлагаемого типа выполняют ту же самую функцию, однако на мезоэкономическом и на микроэкономическом уровне. Они становятся точками роста, которые обеспечивают возможность для внедрения тех разработок, которые связаны с базовой, причем не обязательно с точки зрения технической близости. В данном случае базовой разработкой является сама технология решения экологических проблем [11], ориентированная на получение доходов от коммерческой рекламы. С этой технологией (рисунок 11) оказывается сопряжен целый ряд других направлений инновационной деятельности, в частности, различного рода средств наружной рекламы, разработки новых полимерных материалов, новых оптических систем и так далее.

Таким образом, понятие деловой экосистемы может быть использовано не только на макроэкономическом, но и на микроэкономическом уровне, причем деловые экосистемы микроэкономического уровня могут рассматриваться как перспективное средство стимулирования инновационной деятельности, особенно по отношению к молодежным стартаповским компаниям.

Литература:

1. Трефилова И. Н. Деловая экосистема как новая форма организации рынков: осмысление феномена на основе анализа современных зарубежных исследований // Корпоративное управление и инновационное развитие экономики Севера: Вестник Научно-исследовательского центра корпоративного права, управления и венчурного инвестирования Сыктывкарского государственного университета. – Сыктывкар: СГУ, 2017. – № 1. – С. 133–147.
2. Прокопцов В. Е., Трефилова И. Н. Эволюция цепочек и создание сетей ценности // Инновационная наука. – Уфа: Аэтерна, 2017. – № 12–1. – С. 291–295.
3. Савзиханова С. Э. Инновационная экосистема поддержки предпринимательства // Креативная экономика. – 2015. – № 11. – С. 1415–1422.
4. Сейдаметова З. С., Москалева Ю. П. E-commerce: логистические, инфраструктурные и коммерческие решения компании Amazon // Ученые записки Крымского инженерно-педагогического университета. – Симферополь: КИПУ, 2017. – № 4. – С. 82–87.
5. Меркоски Д. Книга 2.0: Прошлое, настоящее и будущее электронных книг глазами создателя Kindle. – М: МИФ, 2014. – 256 с.
6. Трефилова И. Н. Тенденции и проблемы развития инновационной активности компаний в России: от инновационных бизнес-моделей к деловым экосистемам // Известия Санкт-Петербургского государственного экономического университета. – 2017. – № 3 (105). – С. 16–21.
7. Глухов В.В., Сафонов М.М. Партнерство государства и бизнеса. Модели, организация, оценка. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 160 с.
8. Вертакова Ю.В., Греченюк О.Н., Греченюк А.В. Исследование возможностей перехода экономики России на инновационно-ориентированную модель развития // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Экономические науки. – СПб: Управление инновациями, 2015. – № 1(211). – С. 84–92.

9. Мун Г.А., Жанбаев Р.А. Фантомные боли мировой науки // Вестник АУЭС. Спец. выпуск (мат. конф. «Роль молодежи в становлении экономики знаний») – 2018. – С. 24– 34.
10. Сулейменов И, Габриелян О., Мун Г., Пак И., Шалтыкова Д., Панченко С., Витулёва Е. Некоторые вопросы современной теории инноваций. Алматы–Симферополь: Print Express, 2016. – 197 с.
11. Сулейменов И. Э. , Мун Г. А., Шалтыкова Д. Б. , Кабдушев Ш. Б., Игликов И. В., Панченко С. В. , Бакиров А. С. Комплексные системы отображения информации как дополнительное средство решения экологических проблем мегаполиса // Известия КАХАК. – 2017. – №1. – С. 82–90.
12. Штокман Е.А., Шилов В.А., Новгородский Е.Е., Скорик Т.А., Амерханов Р.А. Вентиляция, кондиционирование и очистка воздуха на предприятиях пищевой промышленности / Учебное пособие для студентов вузов: – М.: АСВ, 2007. – 632 с.

Поступила 1 сентября 2018 г.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

МРНТИ 89.57.35

УДК 551.501: 629.195.1

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЧИВОСТИ ВОДЯНОГО ПАРА НА ТЕРРИТОРИИ КАЗАХСТАНА ПО СПУТНИКОВЫМ ДАННЫМ

Ахмеджанов А.Х., Ахметов Н.Д., Караданов Т.К.

Национальный центр космических исследований и технологий

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: model_lab@mail.ru

Рассматривается изменение содержания водяного пара в атмосфере по территории Казахстана по данным дистанционного зондирования Земли из космоса. Актуальность тематики заключается в большом влиянии водяного пара на изменяющийся климат. Водяной пар, как парниковый газ, не приводит к глобальным изменениям, но является мощным катализатором антропогенного потепления климата. Анализ вертикальных профилей содержания водяного пара показал, что отличия в зональных профилях наблюдаются до высоты 400 гПа. Существенная разница в значениях содержания водяного пара наблюдается в нижнем слое атмосферы (1000–970 гПа) между западом и востоком. На восточном участке концентрация водяного пара меньше чем на западном участке на 1,7 г/кг. Внутригодовые изменения содержания водяного пара в атмосферном столбе по территории Казахстана с июля 2017 года по июль 2018 года показывают, что максимум концентрации водяного пара приходится на июль, а минимум – на январь. Анализ изменений содержания водяного пара в атмосферном столбе по территории Казахстана показал увеличение на 7 % за период с 2002 года по июнь 2018 года.

Ключевые слова: атмосфера, оптическая толщина атмосферы, водяной пар, концентрация, перенос излучения, дистанционное зондирование земли, излучение, парниковые газы.

Ғарыштан жерді қашықтықтан зондау деректері бойынша Қазақстан аумағы бойынша атмосферадағы су буының құрамының өзгеруі қарастырылады. Тақырыптың өзектілігі өзгермелі климатқа су буының үлкен ықпалынан тұрады. Парникті газ сияқты су буы жаһандық өзгерістерге әкелмейді, бірақ климаттың антропогендік жылынуының қуатты катализаторы болып табылады. Су буының құрамындағы тік профильдерді талдау аймақтық профильдердегі айырмашылықтар 400 гПа биіктігіне дейін байқалатынын көрсетті. Су буының құрамы мәндерінің айтарлықтай айырмашылығы батыс пен шығыс арасындағы атмосфераның төменгі қабатында (1000–970 гПа) байқалады. Шығыс учаскеде су буының концентрациясы Батыс учаскеге қарағанда 1,7 г/кг аз. 2017 жылдың шілде айынан бастап 2018 жылдың шілде айына дейін Қазақстан аумағы бойынша атмосфералық бағанадағы су буының құрамының жыл ішіндегі өзгерістері су буының ең көп шоғырлануы шілде айына, ал ең азы қаңтар айына келеді. Қазақстан аумағы бойынша атмосфералық бағанадағы су буының құрамының өзгеруін талдау 2002 жылдан бастап 2018 жылдың маусымына дейін 7%-ға артқанын көрсетті.

Тірек сөздер: атмосфера, атмосфераның оптикалық қалыңдығы, су буы, концентрация, сәулеленуді көшіру, жерді қашықтықтан зондылау, сәулелену, жылыжай газдар.

The changes of water vapor content in the atmosphere on the territory of Kazakhstan according to the Earth remote sensing are considered. The relevance of the topic is the great influence of water vapor on the climate change. Water vapor, as a greenhouse gas, does not lead to global changes, but is a powerful catalyst for anthropogenic climate warming. Analysis of vertical profiles of water vapor content showed that differences in the zonal profiles are observed up to a height of 400 hPa. A significant difference in the water vapor content is observed in the lower atmosphere layer (1000–970 hPa) between the West Kazakhstan and the East Kazakhstan. In the Eastern part, the water vapor concentration is 1.7 g/kg less than in the Western part. Annual changes in the water vapor content in the atmospheric column in the territory of Kazakhstan from July 2017 to July 2018 show that the maximum concentration of water vapor is in July, and at least in January. Analysis of changes in the content of water vapor in the atmospheric column in Kazakhstan showed an increase of 7% for the period from 2002 to June 2018.

Keywords: *atmosphere, optical thickness, water vapor, concentration, radiation transfer, remote sensing, shortwave radiation, greenhouse gases.*

Водяной пар, являясь самым распространенным парниковым газом, смягчает влияние других парниковых газов. Он может конденсироваться с образованием облаков, которые сильно влияют на температурный режим и циркуляцию атмосферы. Водяной пар имеет естественное происхождение: внешние факторы не способны влиять на его увеличение в окружающей среде. Важная характеристика свойств водяного пара – обратная положительная связь с углекислым газом. Установлено, что парниковый эффект, спровоцированный выбросом диоксида углерода, увеличивается примерно вдвое благодаря воздействию молекул водяного испарения.

Проведены исследования сезонных особенностей содержания водяного пара на атмосферу аридной зоны [1]. Рассмотрены возможности получения детальных данных по восстановлению профиля водяного пара в атмосфере [2]. В [3] изложены методы определения малых газовых компонент в атмосфере Земли, основанные на радиопросвечивании трассы спутник–Земля или Земля–спутник–Земля монохроматическим излучением на заданном наборе частот. Спутниковый метод измерения в ИК области спектра для измерения водяного пара в средней тропосфере и выше, основанный на излучении электромагнитных волн молекулами на длине волны 6,7 мкм рассмотрен в [4]. Представлены результаты анализа содержания водяного пара в атмосфере над европейской территорией России в период лесных и торфяных пожаров летом 2010 г. [5]. Особенности распределения водяного пара на территории Казахстана на основе спутниковых данных представлены в [6]. В этой работе показано, что пространственное распределение водяного пара связано с региональными особенностями атмосферной циркуляции. Данные ОМІ отслеживают сезонные и межгодовые колебания содержания водяного пара в столбе для широкого диапазона климатических режимов [7]. В [8] представлен алгоритм поиска, используемый для получения содержания водяного пара в столбе от датчиков GOME-2 на борту MetOp-A и MetOp-B. Алгоритм поиска основан на классическом методе дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (DOAS). Возможность получения значений дневного общего содержания водяного пара в атмосферном столбе из измерений MODIS над поверхностями суши показано в [9]. Алгоритм адаптирован для MERIS (реанализ и визуализация спутниковых данных среднего разрешения).

В настоящее время активно разрабатываются технологии дистанционного инфракрасного зондирования атмосферы для мониторинга термодинамического состояния и состава атмосферы Земли [10–12]. Создана база данных спектроскопической информации по

атмосферным газам HITRAN [13], GEISA [14], база данных температуры и концентраций оптически активных газовых составляющих атмосферы в базе TIGR [15], данные системы BADC и др. Системы GIOVANNI, GES-DISC объединяет данные с многих спутниковых систем. Современные космические технологии измерений и вычислений содержания малых атмосферных газов с применением следующих приборов: AIRS, IASI, TANSO-FTS, MIPAS, TES и др., показали свою эффективность в исследованиях температуры подстилающей поверхности, стратификации атмосферы, атмосферных газов, химических процессов в тропосфере и стратосфере и др. Проводится атмосферный реанализ спутниковых данных с применением системы GMAO НАСА на уровне моделирования и ассимиляции спутниковых данных. Модель MERRA-2 – глобальный атмосферный реанализ спутниковых данных, произведенный глобальным управлением моделирования и ассимиляции НАСА (GMAO). Цели MERRA-2 заключаются в том, чтобы обеспечить систематизированный, однородный учет глобальной атмосферы и включить дополнительные аспекты климатической системы, включая газовые компоненты и улучшенное представление поверхности Земли. MERRA-2 является одним из первых глобальных реанализов спутниковых данных для ассимиляции космических наблюдений газов и аэрозолей, а также представления их взаимодействия с другими физическими процессами в климатической системе. MERRA-2 предназначен заменить первоначально продукт MERRA, и отражает современные достижения в моделировании атмосферы.

Радиационный перенос в атмосфере определяется содержанием газов, поглощающих излучение, таких, как водяной пар, диоксид углерода, метан, озон, окись азота и др. Каждый из атмосферных газов на определенной частоте поглощает излучение иначе, чем другие газы. Для восстановления концентрации атмосферных газов используются методы, основанные на поглощении излучения в инфракрасной области электромагнитного спектра. Эти данные представлены на геопортале Giovanni. Погрешность алгоритма расчета для сенсора AIRS составляет порядка 15 %.

На краткосрочных ежедневных данных по территории Казахстана на ряде участков нет данных. В случае небольших участков в два-три пикселя можно использовать методы интерполяции. Но во многих случаях это большие территории. Поэтому необходимо восстанавливать на этих участках необходимые данные расчетными методами.

Измеряемое спутниками тепловое излучение, есть сумма всех излучений элементарных слоев атмосферы, характеризующееся функцией ослабления теплового излучения $F_{\lambda}(p)$, зависящая от давления P и температуры $T(p)$, а также от длины волны λ (или частоты ν), на котором фиксируется излучение, угла визирования ϑ со спутника.

Интенсивность восходящего теплового излучения в атмосфере уравнение переноса в изобарической системе координат можно представить в виде:

$$J_{\lambda}^{\uparrow}(p) = B_{\lambda}[T(p_0)] * F_{\lambda}(p_0) + \int_{p_0}^0 B_{\lambda}[T(p)] \frac{dF_{\lambda}(p)}{dp} dp,$$

где $J_{\lambda}^{\uparrow}(p)$ – восходящее тепловое излучение,

$B_{\lambda}[T(p)]$ – функция Планка,

$p_0 = 1000$ гПа – давление на земной поверхности.

Функция ослабления теплового излучения определяется в виде

$$F_{\lambda} = e^{-\frac{\tau_{\lambda}}{\cos\vartheta}},$$

$$\tau_{\lambda} = \int_{p_0}^p \alpha_{\lambda} \rho(p) dp,$$

где τ_{λ} – оптическая толщина атмосферы,

α_{λ} – массовый коэффициент поглощения излучения с размерностью $[\frac{м^2}{кг}]$,

$\rho(z)$ – плотность газа $[\frac{кг}{м^3}]$, поглощающее излучение.

Измеряемое на спутнике восходящее тепловое излучение (радианс) обозначим $J_{\lambda}^{\uparrow}(p_h)$, где p_h – высота спутника.

Для расчета плотности поглощающего газа соотношение перепишем в следующем виде

$$J_{\lambda_{рад}}^{\uparrow}(p_n) = B_{\lambda}[T(p_0)] * e^{-\frac{\tau_{\lambda}}{\cos\vartheta}} - \frac{\alpha_{\lambda}}{\cos\vartheta} \int_{p_0}^0 B_{\lambda}[T(p)] e^{-\frac{\tau_{\lambda}}{\cos\vartheta}} \rho(p) dp,$$

где $J_{\lambda_{рад}}^{\uparrow}(p_n)$ – интенсивность излучения, измеряемого на платформе спутника с высоты p_n .

Если разбить на элементарные участки Δp высоту с учетом малого значения оптической толщины атмосферы и угла зондирования близким к надиру, то можно получить систему приближенных уравнений для определения содержания газа $\rho(p_i)$, поглощающего излучение на высоте p_i , на разных длинах волн λ_j

$$\sum_{i=1}^n (B_{\lambda_j}[T(p_i)] \Delta p + B_{\lambda_j}[T(p_0)] \rho(p_i)) = \frac{\cos\vartheta}{\alpha_{\lambda_j}} B_{\lambda_j}[T(p_0)] - J_{\lambda_j_{рад}}^{\uparrow}(p_n).$$

Эта система уравнений позволяет определять плотность газа, поглощающего излучение. Расчетные подходы и результаты реанализа спутниковых данных MERRA-2 (Model M2TMNXCHM v5.12.4) позволяют получить поля распределения малых составляющих атмосферы по территории Казахстана и провести статистический анализ их распределения.

Вертикальные профили водяного пара по территории Казахстана за период с сентября 2002 года по июнь 2018 года на выделенных участках профилей от 150 гПа до 1 гПа на западе, востоке, севере и юге Казахстана за период с сентября 2002 года по май 2018 года представлены на рисунке 1. Участки, на которых были восстановлены вертикальные профили содержания водяного пара, были выбраны со следующими координатами: север: 65–71 в.д., 50–56 с.ш.; юг: 66–71 в.д., 42–47 с.ш.; запад: 49–54 в.д., 46–51 с.ш.; восток: 78–83 в.д., 46–51 с.ш. Выше 400 гПа отклонений не наблюдается. Вертикальные профили водяного пара на западном и восточном участках с высоты 970 гПа по 300 гПа с небольшими отклонениями практически совпадают. Между высотами 970 гПа и 400 гПа на северном участке содержание водяного пара меньше, чем на южном на 0,3 г/кг на высоте 970 гПа. Уменьшение отклонений зональных значений наблюдается до высоты 400 гПа. Существенная разница в значениях содержания водяного пара наблюдается в нижнем слое атмосферы (1000–970 гПа) между западом и востоком (рисунок 2).

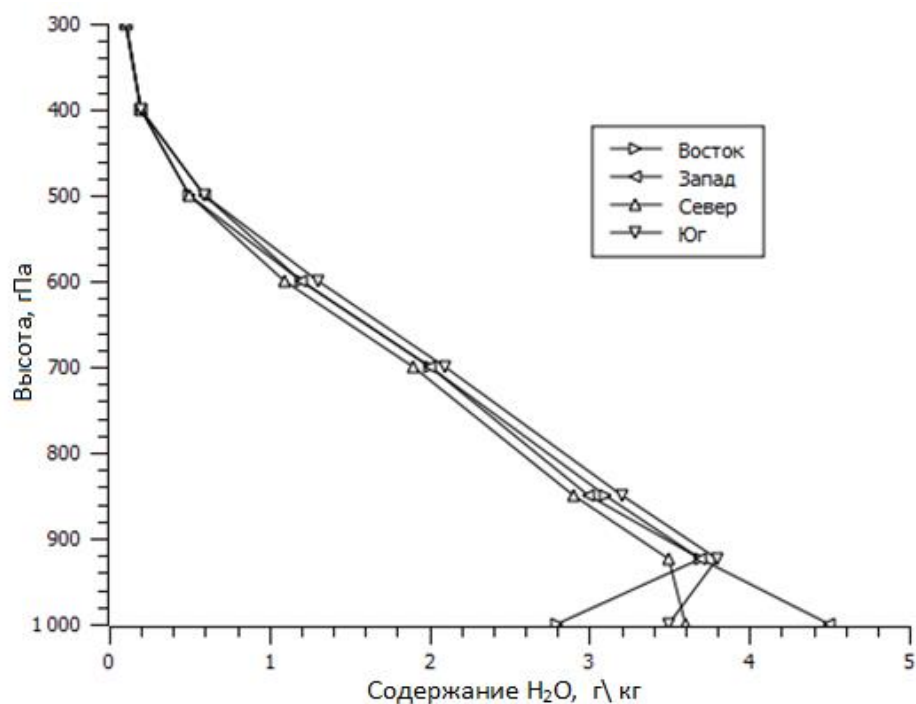


Рисунок 1 – Вертикальные профили содержания водяного пара на участках по территории Казахстана

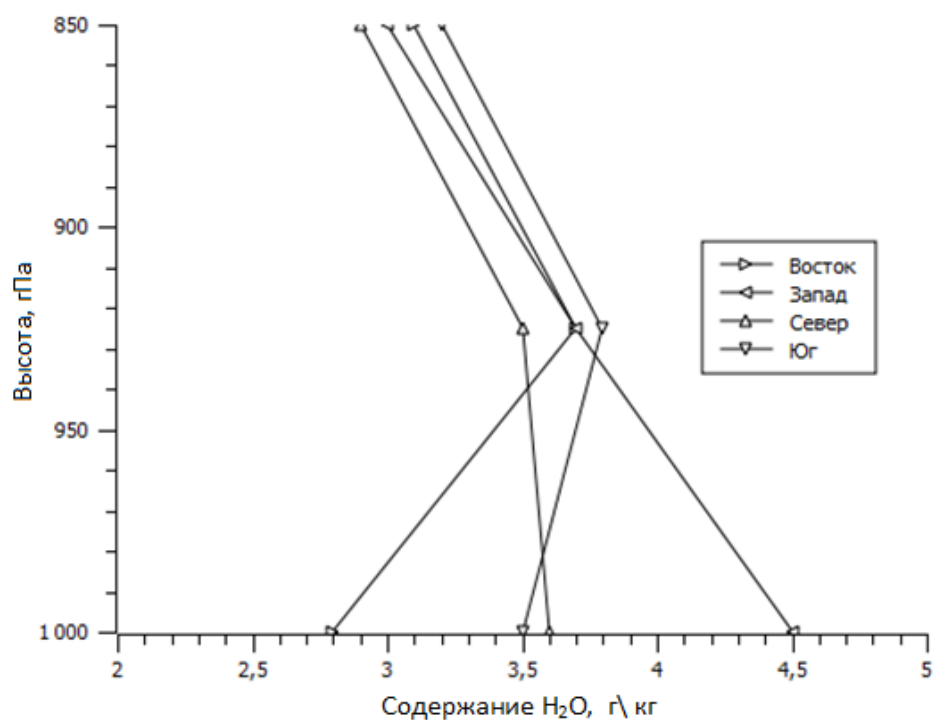


Рисунок 2 – Вертикальные профили содержания водяного пара по территории Казахстана в нижнем слое атмосферы (1000–970 гПа)

На восточном участке концентрация водяного пара меньше на 1,7 г/кг, чем на западном. На северном участке водяного пара больше на 0,1 г/кг, чем на южном. Внутригодовые изменения содержания водяного пара в атмосферном столбе по территории Казахстана с июля 2017 года по июль 2018 года показаны на рисунке 3. Максимум концентрации водяного пара приходится на июль, а минимум на январь.

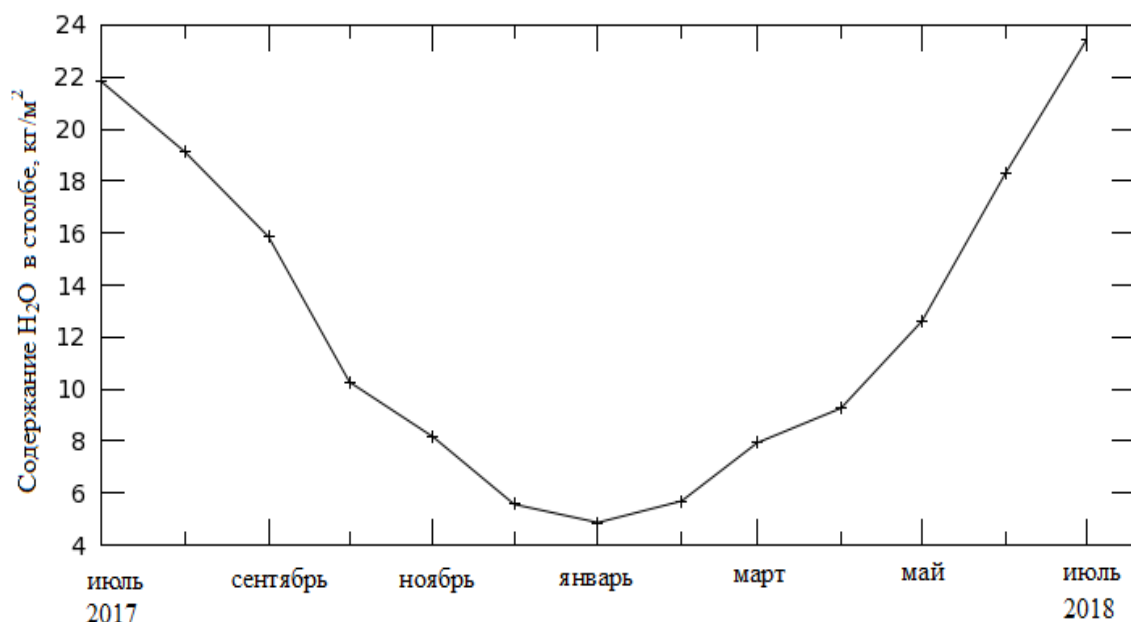


Рисунок 3 – Внутригодовые изменения содержания водяного пара в атмосферном столбе по территории Казахстана

Такое распределение наблюдается ежегодно, что показывает рисунок 4.

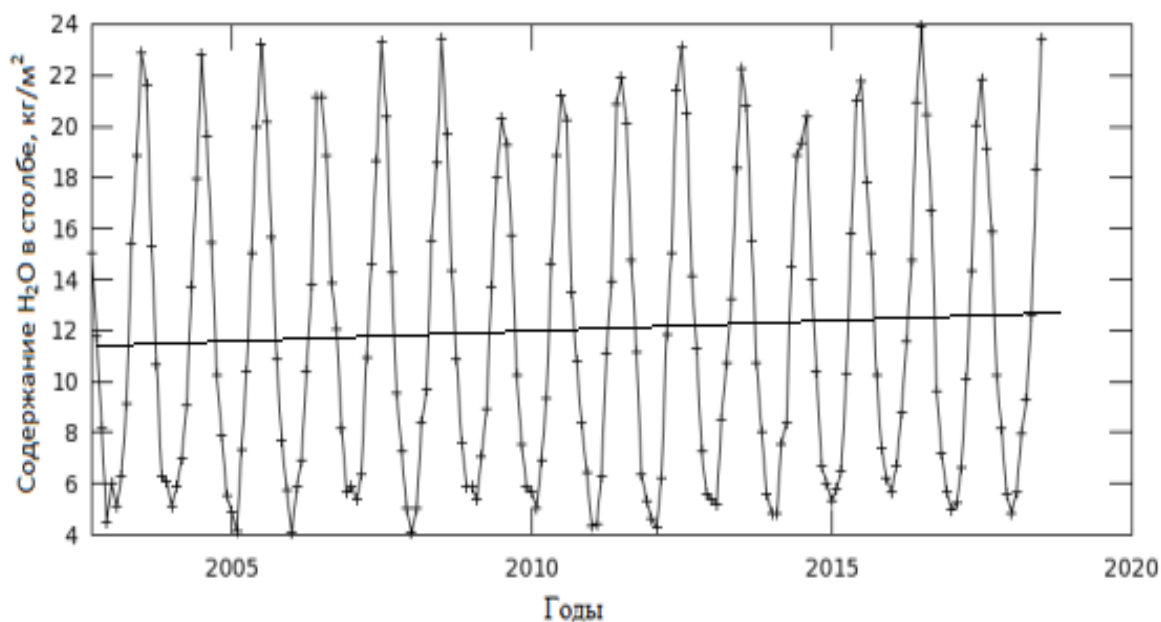


Рисунок 4 – Изменения содержания водяного пара в атмосферном столбе по территории Казахстана и линия тренда

На нем представлены изменения содержания водяного пара в атмосферном столбе по территории Казахстана за период с 2002 года по июнь 2018 года и линия тренда. За указанный период содержание водяного пара по территории Казахстана увеличилась на 7 %.

Литература:

1. Абдуллаев С. Ф., Маслов В. А., Назаров Б. И., Салихов Т. Х. Содержание водяного пара в атмосфере аридной зоны // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 205–214.
2. Семин А.Г., Кузьмин А.В., Хапин Ю.Б., Шарков Е.А. О возможности восстановления вертикального распределения водяного пара в атмосфере тропиков по измерениям в линии 183 гГц из космоса // Исследование Земли из космоса. – 2012. – № 2. – С. 41–52.
3. Стерлядкин В.В., Косов А.С. Определение вертикального профиля водяного пара в атмосфере до 80 км по радиопросвечиванию трассы спутник-Земля // Исследование Земли из космоса. – 2014. – № 3. – С. 14–26.
4. Аль-Тамими М.А., Чукин В.В. Параметризация глобального испарения на основе спутниковых данных о влагосодержании атмосферы // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 2. – С. 137–141.
5. Ситнов С.А., Мохов И.И. Особенности распределения водяного пара в атмосфере над европейской территорией России летом 2010 г. // Доклады РАН. – 2013. – Т. 448. – №. 2. – С. 206–212.
6. Ахмеджанов А.Х., Караданов Т.К., Искаков А.Н. Распределение водяного пара на территории Казахстана на основе спутниковых данных // Гидрометеорология и экология. – 2014. – В.2. – С.87–96.
7. Hao Wang, Gonzalo Gonzalez Abad, Xiong Liu, Kelly V. Chanc Validation and update of OMI Total Column Water Vapor product // Atmospheric chemistry and physics. – 2016. – 16(17). – P.11379–11393.– DOI: 10.5194/acp-16-11379-2016.
8. Grossi M., Valks P., Loyola D., Aberle B., Slijkhuis S., Wagner T., Beirle S., Lang R. Total column water vapour measurements from GOME-2 MetOp-A and MetOp-B. // Atmospheric Measurement Techniques. – 2015. – № 8. – P. 1111–1133. Copernicus Publications. –DOI: 10.5194/amt-8-1111-2015 ISSN 1867-1381.
9. Diedrich H., Preusker R., Lindstrot R., Fischer J. Retrieval of daytime total columnar water vapour from MODIS measurements over land surfaces // Atmospheric Measurement Techniques. – 2015. – №8(2). P. 823–836. – DOI 10.5194/amt-8-823-2015.
10. Beer R., Glavich T.A., Rider T.M. Tropospheric emission spectrometer for Earth Observing System's Aura satellite // Applied Optics. – 2001. – Vol. 40. – № 15. – P. 2356–2360.
11. Parkinson C.L. Aqua: an Earth-Observing Satellite mission to examine water and other climate variables // Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions. – 2003. – Vol. 41. – № 2. – P. 173–183.
12. Sobrino J.A. Land surface temperature retrieval from thermal infrared data: An assessment in the context of the Surface Processes and Ecosystem Changes Through Response Analysis (SPECTRA) mission // J. Geophys. Res. – 2005. – Vol. 110. – P. 161–173.
13. Rothman L.S., Gordon I.E. etc. The HITRAN molecular spectroscopic database // JQSRT. – 2008. – Vol. 110. – P. 533–572.
14. Jaquinet-Husson N., Scott N.A. etc. The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2008. – Vol.109. – № 6. – P. 1043–1059.
15. Chevallier F., Morcrette J.J., Chedin A., Cheruy F. TIGR-like atmospheric-profile databases for accurate radiative-flux computation // Quart. J. of the Roy. Met. Soc. – 2000. – Vol. 126. – № 563. – P. 777–785.

Поступила 22 августа 2018 г.

МРНТИ 73.31.41

УДК 621. 869

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛОИДАЛЬНЫХ КРИВЫХ И ТЕЛ ПОСТОЯННОЙ ШИРИНЫ В РАБОЧИХ ОРГАНАХ ЩЕЛЕРЕЗНЫХ МАШИН

Ли С.В., Мурзахметова У.А., Мусин К.С., Нургалиева М.Р.

Казахская автомобильно-дорожная академия им. Л. Гончарова

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: lee.sergei@list.ru

В работе приведена щелерезная машина с циклоидальными формами рабочих органов, в которой применен принцип циклоидального движения. В рабочем органе машины использованы свойства взаимогигающих циклоидальных кривых и тел постоянной ширины. Поперечное сечение рабочего органа представляет собой плоскую треугольную фигуру. Точки этой фигуры при вращательном движении вокруг двух параллельных осей описывают кривые линии – гипоциклоиды с прямолинейными ветвями. Эта особенность движения рабочих органов по взаимогигающим кривым используется в щелерезной машине. Она позволила получить минимально возможные энергозатраты на рабочий процесс. Щелерезная машина с циклоидальным движением рабочих органов превышает показатели других базовых машин по производительности, удельным энергозатратам на рабочий процесс и имеет значительно меньшие габариты и массу, в силу циклоидального движения.

Ключевые слова: *строительно-дорожные машины, щелерезная машина, рабочий орган, циклоидальное движение, взаимогигающие кривые, гипоциклоида, сателлит, основные параметры, производительность, удельная энергоёмкость.*

Жұмыста циклоидальды қозғалыс принципі қолданылған жұмыс органдарының циклоидальды формалары бар ойық машина келтірілген. Машинаның жұмыс органында өзара жанбайтын циклоидальды қисықтар мен тұрақты ендегі денелердің қасиеттері қолданылған. Жұмыс органының көлденең қимасы жалпақ үшбұрыш фигура болып табылады. Бұл фигураның нүктелері екі параллель осьтің айналымы қозғалысы кезінде қисық сызықтарды сипаттайды-тік сызықты тармақтары бар гипоциклоидтар. Жұмыс органдарының өзара иілгіш қисық бойынша қозғалысының бұл ерекшелігі Саңылау машинасында қолданылады. Ол жұмыс процесіне ең аз ықтимал энергия шығындарын алуға мүмкіндік берді. Жұмыс органдарының циклоидальды қозғалысы бар саңылау машинасы басқа базалық машиналардың өнімділігі, жұмыс процесіне үлестік энергия шығындары бойынша көрсеткіштерінен асып түседі және циклоидальды қозғалысқа байланысты едәуір аз габариттері мен салмағы бар.

Тірек сөздер: *құрылыс-жол машиналары, тескіш машина, жұмыс органы, циклоидальды қозғалыс, өзара қисық, гипоциклоид, сателлит, негізгі параметрлер, өнімділік, меншікті энергия сыйымдылығы.*

In work the cutting machine with cycloidal forms of working bodies in which the principle of cycloidal movement is applied is given. The working body of the machine uses the properties of mutually curving cycloidal curves and bodies of constant width. The cross section of the working body is a flat triangular

shape. The points of this figure during rotational movement around two parallel axes describe curved lines - hypocycloid with straight branches. This feature of the movement of the working bodies on mutually curving curves is used in the cutting machine. She allowed to get the lowest possible energy costs for the workflow. Alkaline machine with cycloidal movement of the working bodies exceeds the performance of other basic machines in performance, specific energy consumption for the working process and has significantly smaller dimensions and weight, due to cycloidal movement.

Keywords: road building machines, cutting machine, working body, cycloidal movement, mutually curving curves, hypocycloid, satellite, basic parameters, productivity, specific power consumption.

Анализ исследований по совершенствованию проектирования строительно-дорожных машин (СДМ), позволил установить, что существующие (традиционные) машины «исчерпали» резервы дальнейшего повышения производительности. Для решения этой проблемы необходимо разрабатывать принципиально новые машины с циклоидальным движением рабочих органов (РО) или совершенствовать существующие СДМ с применением в них принципиально новых РО [1,2].

В математическом мире давно известны кривые и тела постоянной ширины, однако, в технике замечательные свойства кривых и тел постоянной ширины использовались крайне редко. Это инструмент для сверления квадратных отверстий, имеющих в сечении форму треугольника Рело (кривая постоянной ширины) и роторно-поршневой двигатель Ванкеля, где используется циклоидальная форма (тело постоянной ширины) ротора и рабочей полости.

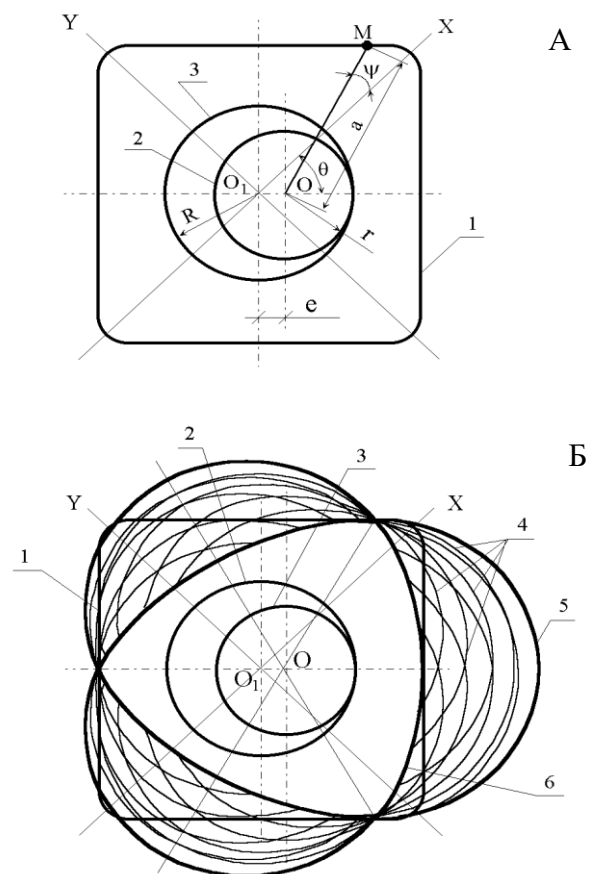
Используя свойства циклоидальных кривых и тел постоянной ширины, а также циклоидальное движение рабочих органов, в КазАДИ разрабатываются новые инновационные конструкции РО с циклоидальной формой [2].

В этих машинах применяются РО с планетарным (циклоидальным) движением для получения которого использованы свойства гипоциклоид. Обычно такие кривые получают при движении точки, лежащей вне окружности 2 (точка М), которая катится без скольжения по внутренней стороне неподвижной окружности 3 (рисунок 1) [1].

Если качение шестерни по неподвижному зубчатому колесу будет сопровождаться скольжением, то мы получим удлинённые и укороченные *гипоциклоиды*. Мы используем в своих РО укороченные гипоциклоиды, так как удлинённые циклоиды не могут быть использованы в СДМ в связи с тем, что они представляют собой кривые с петлями. В наше время за укороченными и удлинёнными циклоидами сохранилось имя «трохоиды» [3].

Если зубчатое колесо неподвижно, а шестерня будет катиться, касаясь его изнутри (рисунок 1), то любая точка окружности этой шестерни опишет кривую, называемую «гипоциклоидой» (подциклоидой). Если радиус « r » подвижного круга будет в два, три и вообще в « n » раз меньше радиуса « R » неподвижного, то получится гипоциклоида с двумя, тремя и вообще с « n » заострениями. Если качение шестерни по внешнему будет сопровождаться скольжением, то будут получаться удлинённые и укороченные гипоциклоиды, изображенные на рисунках 2 и 3.

Нормаль к любой гипоциклоиде в любой её точке проходит через точку соприкосновения подвижного и неподвижного кругов; касательная к гипоциклоиде в любой её точке проходит через диаметрально-противоположную точку подвижного круга. Мы знаем, что всякая кривая линия есть «огibaющая» своих касательных. В случае циклоиды «огibaющая» нормалей циклоиды служит точно такая же циклоида, только сдвинутая на $2r$ вниз и на $\pi \cdot r$ вправо [3].



А – гипоциклоида при $z = 3$; Б – внешняя и внутренняя огибающие при $z = 3$

Рисунок 1 – Образование гипоциклоид

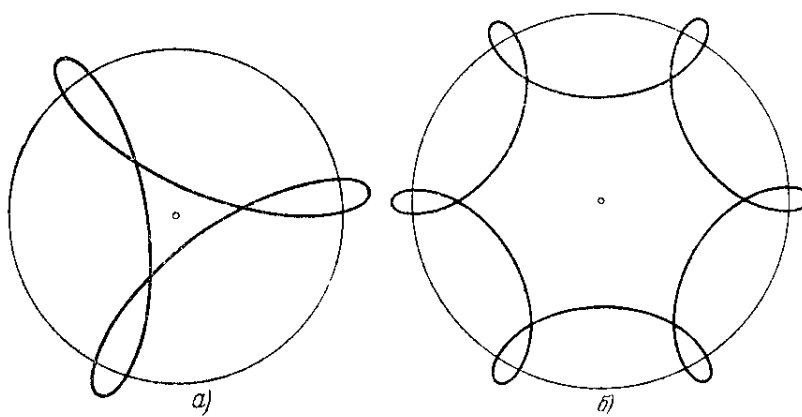


Рисунок 2 – Удлиненные гипоциклоиды

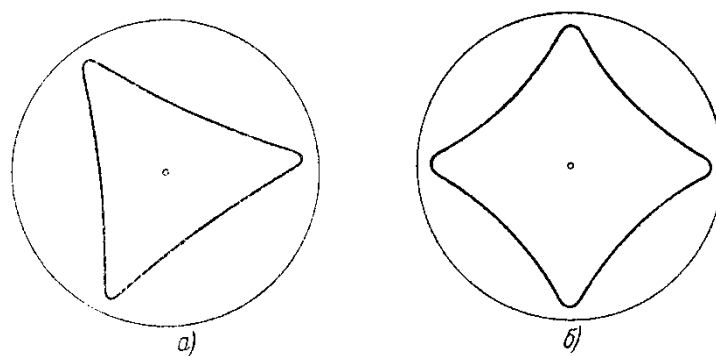


Рисунок 3 – Укороченные гипоциклоиды

Если построенную гипоциклоиду 1 жестко связать с направляющей окружностью 3 и последнюю обкатывать вокруг производящего круга 2, то точки гипоциклоиды опишут семейство кривых гипоциклоид 4, имеющих внешнюю 5 и внутреннюю 6 огибающие (рисунок 1). Контуры внешней и внутренней огибающих имеют по z ветвей и по z вершин, т.е. на единицу меньше, чем у самой гипоциклоиды. Контур внутренней огибающей является вписанным в контур гипоциклоиды, а контур гипоциклоиды является вписанным в контур внешней огибающей. Центром внутренней и внешней огибающей является центр производящего круга. При обкатывании производящего круга вместе со связанной с ним внутренней огибающей по направляющей окружности вершины контура внутренней огибающей описывают ту же самую исходную гипоциклоиду. Ветви внутренней огибающей при этом перекатываются с некоторым скольжением по контуру гипоциклоиды. Среди множества вариантов отношений радиусов R/r наиболее целесообразными с точки зрения их использования в кинематических схемах СДМ являются варианты отношений: $R/r = 3/2$; $4/3$; $5/4$ и т.д. [4].

Линии гипоциклоид, описываемые вершинами внутренних огибающих, близки по форме к правильному треугольнику (при $R/r = 3/2$); квадрату – ($R/r = 4/3$); пятиугольнику – ($R/r = 5/4$) и т.д.

В контур гипоциклоиды, состоящей из четырех ветвей (квадрат) при $z = 3$ и $c = 3$ вписывается равносторонний произвольно ориентирующийся в нем треугольник с выпуклыми сторонами (внутренняя огибающая) (см. рисунок 1 б).

Поперечное сечение рабочего органа машины представляет собой плоскую многоугольную фигуру, точки которой при вращательном движении вокруг двух параллельных осей описывают кривые линии – гипоциклоиды. В зависимости от величины параметра формы «с» ветви циклоиды могут быть вогнутыми, выпуклыми или иметь прямолинейные участки.

При вращении рабочих органов вокруг двух параллельных осей вершины каждого из сечений будут описывать одинаковые циклоиды с прямолинейными ветвями, а боковые образующие сечений будут перекатываться с некоторым скольжением по этим ветвям, как по направляющим. Именно эту особенность движения рабочих органов (по взаимноогibaющим кривым) предлагается использовать в СДМ, что позволит получить минимальные удельные энергозатраты по рабочему процессу [5]. Кроме того, планетарное

(циклоидальное) движение РО СДМ позволяет не только значительно уменьшить вес и габариты машины, но и получить новые технологические возможности, которые получаются вследствие изменения скорости движения РО [6]. От скорости движения РО зависит производительность машины. Скорость точки, описывающей гипоциклоиду, равна [6]:

$$v = \omega_1 R \sqrt{1 + c^2 + 2 \cos 2\psi}, \quad (1)$$

где $\omega_1 = d\psi/dt$ – угловая скорость точки М (см. рисунок 1).

Анализ выражения (1) показывает, что скорость $v = f(\psi)$ периодически изменяется от минимального значения: $v_{\min} = \omega_1 r(c-1)$ до максимального значения $v_{\max} = \omega_1 r(c+1)$.

При $\psi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ т.е. когда производящая точка находится в середине ветви гипотрохи $\cos(z+1)\psi = -1$ и скорость производящей точки равна $v_{\max}$. При $\psi = 0^\circ; 90^\circ; 180^\circ; 270^\circ$; т.е. когда производящая точка находится в вершине гипотрохи $\cos(z+1)\psi = 1$, скорость в этой точке равна $v_{\min}$. При этом отношение $\frac{v_{\max}}{v_{\min}} = \frac{4}{z} = 2$, т.е.

скорость точки в середине ветви гипотрохи в два раза больше, чем в вершине.

На рисунке 4 приведена зависимость безразмерной скорости вершин РО $\frac{v}{\omega_1 R(r)}$ от угла поворота РО поворота.

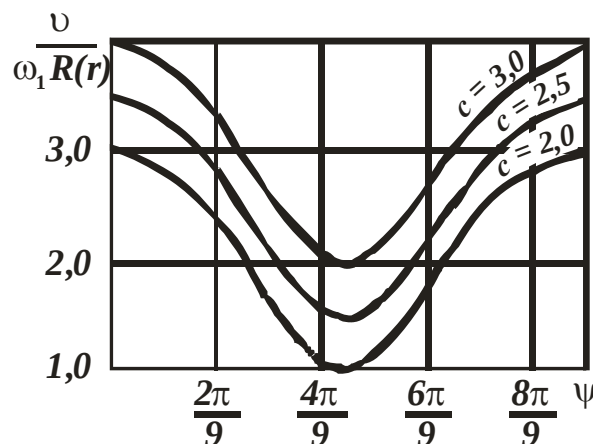
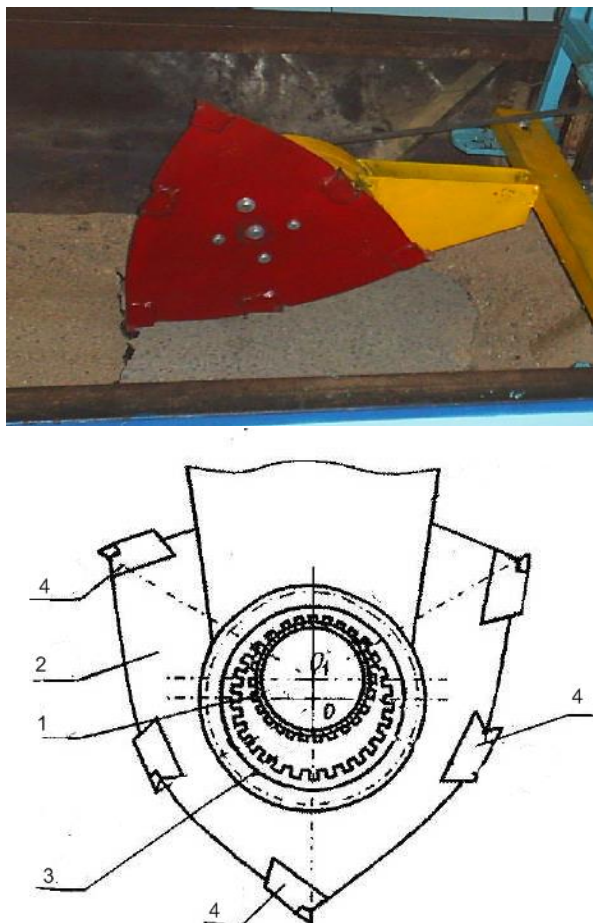


Рисунок 4 – Зависимость безразмерной скорости вершин РО $\frac{v}{\omega_1 R(r)}$ от угла поворота РО

Таким образом, при перемещении от вершины до середины ветви производящая точка движется с ускорением, а от середины ветви до следующей вершины точка движется с замедлением. Именно такая особенность движения рабочего органа обеспечивает вибрационное воздействие на разрабатываемый материал и повышает эффективность рабочего процесса за счёт снижения его энергоёмкости [6].

В результате исследований на кафедре «Транспортная техника и организация перевозок» КазАДИ благодаря системному подходу к возникшим проблемам в технике создан теоретический базис для проектирования машин с циклоидальным движением РО.

На рисунке 5 представлена конструкция устройства для нарезания щелей с циклоидальными рабочими органами и с циклоидальным движением, разработанная авторами. Поперечное сечение РО – циклоидальное тело постоянной ширины, описанное гипоциклоидой.



1 – зубчатое колесо (шестерня); 2 – рабочий орган; 3 – зубчатое колесо; 4 – резец.

Рисунок 5 – Рабочий орган щелерезной машины

От двигателя вращение через цепную передачу передается на звездочку (на схеме не показана), а от нее – приводному валу зубчатого колеса 1 и соответственно дисковому РО 2. При этом зубчатое колесо 1 находится во внутреннем зацеплении с зубчатым колесом 3 и обкатывается как сателлит внутри зубчатого колеса 3. Дисковый РО 2 на котором закреплены резцы 4 совершает вращательное движение вокруг оси O_1 , зубчатого колеса 1 и одновременно обкатывается по зубчатому колесу 3. Резцы 4 при этом перемещаются по сложным траекториям, представляющим собой гипотрохоиды, в нашем случае четырехугольник. Скорость вращения режущих кромок резцов 4 по четырехугольной траектории неравномерна, т.е. скорость движения режущих кромок резцов 4 имеет максимальное значение при прохождении углов, а минимальное при прохождении середины описываемой четырехугольной траектории [7]. Техническая характеристика роторного РО с циклоидальным движением дисков:

1. Диаметр диска (ротора), мм – 385
2. Ширина (толщина) ротора, мм – 15
3. Эксцентриситет, мм – 11
4. Глубина резания, мм до 200

Преимуществом щелерезной машины с циклоидальным движением циклоидальных валков является более высокая производительность, низкая металлоемкость и энергоемкость. Все эти преимущества достигаются тем, что рабочие органы щелерезной машины, выполненные в виде циклоидальных тел постоянной ширины имеют неравномерную скорость при циклоидальном движении [2,7].

Выводы:

1. Современные строительно-дорожные машины имеют достаточную производительность, но ограничения сдерживают рост производительности. Щелерезная машина с циклоидальными формами РО и их циклоидальным движением превышают показатели других базовых машин по производительности, удельным энергозатратам на рабочий процесс и имеют значительно меньшие габариты и массу, в силу циклоидального движения рабочих органов.
2. Вследствие периодического изменения скорости движения РО возникает вибрационное воздействие на разрабатываемый материал, что приводит к снижению энергоемкости рабочего процесса.
3. Использование свойств циклоидальных кривых и тел постоянной ширины в щелерезных машинах с циклоидальным движением РО значительно расширяют технологические возможности машин.

Литература:

1. Ли С.В. Проектирование и конструирование строительно-дорожных машин с планетарно-роторным движением рабочих органов. // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. – 2004. – №4. – С. 68–73.
2. Недорезов И.А., Кабашев Р.А. Машины строительного производства и их рабочие среды взаимодействия. – Москва – Алматы: Бастау, 2013. – 444 с.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1970. – 720 с.
4. Ли С.В., Шин Б.С., Таран М.В., Конысбай С.Б. Геометрия рабочего органа машин с планетарно-роторным движением. // Транспорт Евразии: Взгляд XXI век. Материалы Третьей Международной научно-практической конференции. – Алматы: КазАТК, 2004. – Т.1. – С. 126–129.
5. Артоболевский И.И. Теории механизмов. – М.: Наука, 1967. – 720 с.
6. Кабашев Р.А., Ли С.В. Новые рабочие органы строительных машин с планетарно-роторным приводом. // Новости науки Казахстана: науч.-техн. сб. №1 КазГосИНТИ. – Алматы, 2005. – С. 82–86.
7. Ли С.В., Мусин К.С. и др. Инновационный патент РК №21718. Устройство для нарезания щелей. Бюл.№9, 15.09.2009.

Поступила 17 сентября 2018 г.

МРНТИ 61.35.33

УДК 666.971

ДИСПЕРСНЫЕ ТОНКОМОЛОТЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Нурбатуров К.А.¹, Кулибаев А.А.², Де И.М.¹, Садыханов К.Б.¹,

Ботаева М.С.¹, Такенова Д.Т.¹

¹ТОО «ИННОБИЛД»

²Фонд «Совет мира и согласия»

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: dyoirina@mail.ru

Приведены результаты исследований процессов измельчения при получении тонкомолотых коллоидных цементных систем. Определено, что тонкомолотый отсев дробления бетонного лома за счет своей высокой удельной поверхности способен выполнять роль микронаполнителя в цементных системах. Установлено, что полученные тонкомолотые цементные системы обладают широким зерновым составом, который определяет пониженную водопотребность. Определено, что хорошая размолоспособность отсева дробления бетонного лома объясняется меньшей твердостью входящих в состав отсева минералов, в сравнении с кварцевым песком, а также тем, что отсев содержит растворную часть, которая имеет меньшую прочность. Показано, что форма зерен портландцемента и наполнителя также оказывает существенное влияние на вяжущие свойства тонкомолотых цементных систем. Дисперсные материалы обладают широким зерновым составом, то есть в них примерно одинаковое содержание частиц как самой маленькой, так и самой крупной фракции, что предопределяет пониженную водопотребность. Измельчение песка или отсева дробления бетонного лома до оптимальной удельной поверхности позволяет повысить прочностные характеристики цементного камня, что дает возможность снизить содержание цемента.

Ключевые слова: цементные системы, измельчение, наполнители, бетонный лом, удельная поверхность, водопотребность, прочность, покрытия.

Ұсақ түйірішті коллоидтық цемент жүйелерінің өндіру кезіндегі ұсақтау процестерінің зерттеу нәтижелері келтірілген. Белгілі бойынша салыстырмалы бетіне байланысты бетон сынықтарын ұсақтаудың жіңішкеленген сынуы цемент жүйелерінде микротолтырғыштардың рөлін орындай алады деп анықталады. Алынған жұқа түйіріштіктелген цемент жүйелері суға мұқтаждығының төмендігін анықтайтын кең астық құрамына ие екендігі анықталды. Кварц құмымен салыстырғанда бетон сынықтарын ұнтақтаудың елеудің жақсы ұнтақталу қабілеті енгізілген минералдардың аз қаттылығымен түсіндіріледі, сондай-ақ елеудегі күші аз болатын ерітінді бөлігі бар. Портландцемент пен толтырғыштар түйіріштіктерінің пішіні ұсақ түйірішті цемент жүйелерінің тұтқыр қасиеттеріне айтарлықтай әсер ететіндігі көрсетілген. Дисперсті материалдар кең түйіріштіктелген құрамға ие, яғни олардың мөлшері шамамен ең аз және ең көп бөліктердің мөлшеріне тең, бұл суға мұқтаждығын төмендеуін анықтауға мүмкіндік береді. Құмды тегістеу немесе бетон сынықтарын ұнтақтаудың елеуі оңтайлы салыстырмалы бетіне дейінгі цемент тасының беріктік қасиеттерін арттыруға мүмкіндік береді.

Тірек сөздер: цемент жүйелері, ұсақтау, толтырғыштар, бетон сынықтары, салыстырмалы беті, суға мұқтаждығы, төзімділік, жабындылар.

The results of investigations of grinding processes in the production of fine-grained colloidal cement systems are given. It is determined that the thin-grained screening of crushing of concrete scrap due to its high specific surface is able to fulfil the role of microfiller in cement systems. It is established that the obtained thin-grained cement systems have a wide grain composition, which determines the reduced water demand. It is determined that good grindability of screening of crushing of concrete scrap is explained by the lesser hardness of minerals included in the screening, in comparison with quartz sand, and also by the fact that screening contains a solution part that has less strength. It is shown that the shape of Portland cement and filler grains also has a significant effect on the astringent properties of fine-grained cement systems. Dispersed materials have a wide grain composition, i.e., they have approximately the same content of particles as the smallest, and the largest, which predetermines the reduced water demand. Grinding of sand or screening of crushing concrete scrap to the optimum specific surface allows to increase the strength characteristics of cement stone, which makes it possible to reduce the cement content.

Keywords: cement systems, grinding, fillers, concrete scrap, specific surface, water requirement, strength, coatings.

Введение. Современное строительство широко использует покрытия для фасадных конструкций, в том числе на основе тонкомолотых цементных систем с хорошими декоративными и эксплуатационными свойствами. Одним из таких материалов являются покрытия на основе высокодисперсных коллоидных цементных систем, которые являются конструкционным дисперсным материалом с кристаллизационной структурой [1–5]. Достоинство этих систем – это возможность с его помощью получить декор различной цветовой гаммы с высокими адгезионными свойствами, высокой цветоустойчивостью, стойкостью к различным атмосферным воздействиям.

Технология получения высокодисперсных коллоидных систем предполагает подготовку исходных компонентов, в том числе измельчение и помол. На процесс тонкого измельчения и активации оказывают влияние следующие характерные свойства сыпучих строительных материалов [6]. Изучение свойств тонкомолотых материалов требует учёта не только их состава и структуры, но и дисперсности.

В качестве основы создания качественных дисперсных наполненных цементных систем выступает принцип целенаправленного управления технологическим процессом на этапе оптимизации составов при использовании наполнителей различного генезиса, модифицирующих добавок, применение активации компонентов и некоторых других важных приемов.

В процессе активации происходит разрушение ослабленных и структурно нестабильных частиц материала, повышение его полезных свойств, что в свою очередь обеспечивает более полное использование потенциальной энергии используемых материалов.

Наряду с диспергированием при механическом измельчении происходят значительные изменения кристаллической структуры поверхностных слоев. Высокая удельная поверхность и механохимическая активация способствует не только уменьшению размеров частиц, но и изменяя кристаллическую структуру, повышают реакционную способность поверхности частиц, это в свою очередь позволяет сократить расход цемента (портландцемент ТОО «Бухтарминская цементная компания») с сохранением высокой прочности как в первые сутки твердения, так и в более поздние сроки твердения и обеспечить привлекательность цветовой гаммы с высокой степенью цветоустойчивости. В тонкодисперсных системах морфологические характеристики частиц являются чрезвычайно важными. Для оптимизации состава высоконаполненных цементных систем на микроуровне необходимо находить

оптимальные соотношения размеров зерен и их количественного содержания в тонкомолотой системе.

В качестве наполнителей и уплотнителей были опробованы различные материалы природного и техногенного характера, такие как природный песок николаевского месторождения, отсев дробления бетонного лома (отходы бетона, полученного из портландцемента ПЦ400-Д0), волластонит, метакраин и другие, которые позволят за счет своей активности и обеспечения наиболее плотной упаковки цементной матрицы повысить эксплуатационные и декоративные свойства покрытий. Перечисленные наполнители способствуют снижению показателя рН жидкой фазы и замедлению сроков схватывания, это означает, что эти наполнители способны вступать в химическое взаимодействие и участвовать в формировании структуры цементного камня.

Возможным решением для повышения эффективности тонкомолотых цементных систем может стать комплексное применение тонкомолотого отсева дробления вторичного щебня из бетонного лома в сочетании с высоко эффективными гиперпластификаторами [7-9]. Данные химико-минералогического состава тонкомолотого вторичного щебня и высокая удельная поверхность свидетельствуют о его способности выполнять роль микронаполнителя в цементных системах и участвовать в формировании плотной матрицы за счет дальнейшей гидратации непрореагировавшего и механически активированного цемента, который способен участвовать в формировании цементной матрицы.

Основная часть. Размолоспособность компонентов, используемых в качестве наполнителей, вносит значительный вклад в себестоимость конечного продукта были проведены исследования по определению кинетики помола природного песка и отсева дробления вторичного щебня (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость удельной поверхности продукта помола от времени измельчения

Наименование материала	Время помола, мин							
	10	20	30	40	50	60	90	120
	Удельная поверхность, м ² /кг							
Песок кварцевый	320	472	650	720	790	860	1001	1103
Отсев дробления бетонного лома	395	440	690	770	810	890	990	1110
Цемент	410	540	750	820	-	-	-	-

Учитывая, что кварцевый песок и отсев дробления бетонного лома имеют различную начальную гранулометрию была определена их размалываемость с течением времени. Предварительно кварцевый песок и отсев дробления бетонного лома домалывались до начальной удельной поверхности цемента ввиду того, что исходный цемент мельче и легче измельчается, поэтому при низкоэнергетических соударениях шариков, попавшие между ними песчинки измельчаются не так сильно, как у менее прочного, а также и без того мелкого цемента. Для определения удельной поверхности порошкообразных материалов применяли пневматический поверхностнометр Т-3. Основа действия данного прибора

заключается в исследовании воздухопроницаемости через слой материала.

Установлено, что песок и отсев дробления вторичного щебня обладают хорошей размалываемостью и за 90 мин удельная поверхность у песка увеличивается до $1001 \text{ м}^2/\text{кг}$, у отсева дробления вторичного щебня – до $990 \text{ м}^2/\text{кг}$. Можно сделать вывод, что время помола до нужной удельной поверхности для песка и отсева дробления вторичного щебня практически одинаково. Хорошая размолоспособность отсева вторичного щебня объясняется меньшей твердостью входящих в состав отсева минералов, в сравнении с кварцевым песком, а также тем, что отсев содержит растворную часть, которая имеет меньшую прочность.

Определено, что применение раздельной двухстадийной технологии помола компонентов (предварительный домол наполнителя до удельной поверхности цемента и далее совместный домол до оптимальной удельной поверхности) снижает негативное воздействие процессов помола, обусловленного различием качественных характеристик исходных компонентов (гранулометрия, размолоспособность, агрегация) и способствует сокращению длительности помола. Помимо показателей удельной поверхности, гранулометрического состава форма зерен портландцемента и наполнителя также оказывает существенное влияние на вяжущие свойства тонкомолотых цементных систем. Частицы, имеющие развитую конфигурацию поверхности, способны более интенсивно взаимодействовать с водой [10, 11].

Определяющим фактором регулирования строительно-технических свойств коллоидных цементных систем является зерновой состав, который оказывает влияние на водопотребность, скорость твердения и активность цементного камня. Оптимальное сочетание этих факторов путем их варьирования позволит повысить эффективность использования наполнителей в цементных системах.

Применение в цементных системах дисперсных и ультрадисперсных минеральных наполнителей со структурными особенностями, близкими к цементным минералам, является целесообразным не только вследствие проявления многими из них химической активности, но и вследствие возможности встраивания их молекул в структуры кристаллогидратных фаз в процессе гидратации. Домол позволяет преобразовать гранулометрический состав цемента и наполнителя с переводом в активный диапазон размеров малоактивных (крупных) частиц коллоидного цементного клея.

Одним из путей активации наполнителей является создание оптимального рельефа его поверхности. Шероховатость наполнителя способствует механическому заклиниванию связующего и повышению площади поверхности контакта. В ходе эксперимента были исследованы форма и морфология частиц песка и отсева дробления вторичного щебня различной удельной поверхности, принятых в качестве основных наполнителей для дальнейшего изучения. Определено, что поверхность частиц молотых наполнителей из кварцевого песка и вторичного щебня имеет угловатую форму со сложным рельефом поверхности, с остроугольными изломами.

В ходе исследований был проведен анализ дисперсности тонких фракций наполненных цементных систем с помощью лазерного анализатора. Анализ гранулометрического состава тонкомолотых цементных систем показывает, что с ростом удельной поверхности порошка идет увеличение более тонкой фракции в общей массе молотого вещества, они содержат частицы микро- и наноразмеров. Это способствует снижению возможности возникновения напряжений в затвердевшем цементном камне, способных привести к образованию микротрещин и других дефектов.

Были приготовлены смеси цемент:наполнитель в соотношении 70:30 (состав 1), 60:40 (состав 2) и 50:50 (состав 3). Результаты анализа соответствия дисперсности частиц

коллоидных цементных систем, с использованием различных видов наполнителей, приведены в таблице 2. Достижение максимально возможной дисперсности наполнителей обычно положительно сказывается не только на его свойствах, но и на свойствах тонкомолотых цементных систем.

Согласно полученным результатам, коллоидные цементные системы оптимального состава представляют собой тонкодисперсный порошок, с преобладающим размером частиц в диапазоне от 0 до 40 мкм. Причем, более чем 90 % частиц порошка имеют размер частиц от 0 до 30 мкм. Именно наличие этих частиц предопределяет высокую удельную поверхность и активность тонкомолотых цементных систем. Кроме того полученные материалы обладают широким зерновым составом, т. е. в них примерно одинаково содержание частиц как самой маленькой, так и самой крупной. Такой зерновой состав определяет пониженную водопотребность.

Таблица 2 – Удельная поверхность и зерновой состав тонкомолотых цементных систем

Наименование материала	Удельная поверхность, м ² /кг	Содержание частиц, мкм, %						
		0–5	5–10	10–20	20–30	30–40	40–60	>100
Портландцемент без добавок								
Портландцемент	310	1,03	4,96	15,87	32,94	21,05	15,59	8,56
Наполнитель песок								
Состав 1	550	3,97	35,14	38,42	12,52	9,38	0,57	-
Состав 2	550	3,52	29,47	34,46	20,26	12,04	0,25	-
Состав 3	550	3,47	25,60	36,49	20,43	13,81	0,20	-
Наполнитель отсев из бетонного лома								
Состав 1	550	4,97	31,90	36,12	14,86	11,53	0,62	-
Состав 2	550	3,92	30,21	32,43	13,09	19,68	0,67	-
Состав 3	550	3,64	29,97	31,67	20,61	13,46	0,65	-

Оптимальная дисперсность цемента и наполнителя 550–560 м²/кг, которая обеспечивает минимальную водопотребность, именно до этой удельной поверхности рекомендуется доводить совместный домол цемента с наполнителем.

В ходе исследований были изучены физико-механические характеристики декоративных покрытий и определены оптимальные параметры, обеспечивающие их технологичность и долговечность. Проведены эксперименты по определению рационального диапазона доли введения наполнителей из песка и отсева бетонного лома в качестве замены части цемента для получения коллоидного цементного клея и оценка влияния наполнителей различной удельной поверхности и степенью наполненности, на кинетику набора прочности затвердевшего камня (таблица 3). Прочность при сжатии определяли испытанием образцов размером 40×40×16 мм, заформованных по методике ГОСТ 310.4.

Таблица 3 – Влияние тонкости помола цемента и наполнителя на прочность образцов

Состав	Удельная поверхность, м ² /кг			Степень наполнения цемента, %		
	цемент	наполнитель		30	40	50
				прочность в возрасте 28 сут, МПа		
1	450	300	сжатие	48,10/49,30	47,40/47,90	45,00/44,90
			изгиб	11,40/11,72	10,36/10,62	9,07/8,93
2	450	550	сжатие	49,54/50,23	48,10/47,93	46,32/47,11
			изгиб	11,61/11,80	10,05/9,87	9,03/9,23
3	450	860	сжатие	52,60/53,10	51,40/50,80	47,42/47,90
			изгиб	12,40/12,55	11,00/10,91	9,45/9,62
4	550	300	сжатие	55,40/55,00	53,20/52,70	48,8/48,5
			изгиб	13,07/13,15	11,38/13,11	9,69/10,05
5	550	550	сжатие	54,80/55,00	52,50/53,10	49,10/50,90
			изгиб	12,88/13,05	11,24/11,48	9,58/9,97
6	550	860	сжатие	52,10/51,30	50,20/49,70	48,60/49,10
			изгиб	13,31/12,16	10,75/10,64	9,48/9,58
Примечание – Перед дробной чертой – наполнитель кварцевый песок, после дробной черты – отсев дробления бетонного лома						

Обеспечение оптимальных физико-механических и физико-технических свойств коллоидных цементных систем на конечной стадии возможно при достижении оптимальной концентрации дисперсной фазы, а при условии оптимальной дисперсности частиц – также предельной упаковки и уплотнения системы. Оптимальная удельная поверхность тонкомолотых цементных систем составляет 550 м²/кг. При этом необходимо учитывать, что избыток наполнителя с высокой дисперсностью зерен приводит к возникновению участков самонапряжения, что может привести к образованию трещин и другим нарушениям однородности микроструктуры.

Заключение. Исследования показали, что время помола до нужной удельной поверхности для песка и отсева дробления бетонного лома практически одинаково и хорошая размолоспособность отсева дробления бетонного лома позволяет использовать его в составе тонкодисперсных цементных систем взамен природного песка и части цемента. Определено, что с ростом удельной поверхности наполнителей идет увеличение более тонкой фракции в общей массе молотого вещества, они содержат частицы микро- и наноразмеров, которые способствуют снижению возможности возникновения напряжений в затвердевшем цементном камне, образования микротрещин и других дефектов. Полученные коллоидные цементные системы оптимального состава представляют собой тонкодисперсный порошок с преобладающим размером частиц в диапазоне от 0 до 40 мкм, преимущественно

преобладают частиц порошка с размером частиц от 0 до 30 мкм, которые предопределяет высокую удельную поверхность и активность тонкомолотых цементных систем. Измельчение песка или отсева дробления бетонного лома до оптимальной удельной поверхности позволяет повысить прочностные характеристики цементного камня, что дает возможность снизить содержание цемента.

Литература:

1. Урьев Н. Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. – М.: Интеллект, 2013. – 232 с.
2. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 319 с.
3. Ткач Е.В., Серова Р.Ф., Кулешова Е.А. Реологические свойства цементных паст и растворов на основе коллоидного цементного клея типа МКЦ // Сборник трудов КарГТУ. – Караганда, 2009. – № 2. – С.61–63.
4. Герчин Д.В., Темников Ю.Н. Особенности технологии создания тонкослойной цветной фасадной штукатурки и защитным эффектом для покрываемой основы // Сухие строительные смеси и новые технологии в строительстве. – 2003. – № 2. – С.16–18.
5. Каприелов С.С., Карпенко Н.И. Применение покрытий из коллоидных цементных растворов // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С.19–20.
6. Комохов П.Г., Шангина Н.Н. Активационные технологии при получении бетонов // Цемент. – 1999. – № 4. – С. 35–36.
7. Баженов Ю.М., Муртазаев А.Ю. Эффективные бетоны и растворы для строительных и восстановительных работ с использованием бетонного лома и отвальных зол ТЭС // Вестник МГСУ. – 2008. – № 3. – С.124–128.
8. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов. – М.: МГСУ, 2013. – 204 с.
9. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Гишлакаева М.И. Формирование структуры и свойств бетонов на заполнителе из бетонного лома // Бетон и железобетон. – 2008. – № 5. – С.25–28.
10. Tkach E., Nubaturov K. Influence of parameters of mixing of the mortar mixtures on the performance of ornamental composites for facade coating // Theoretical Foundation of Civil Engineering: XXVI R-S-P Seminar 2017/ MATEC Web of Conferences 117, 00168. – 2017 – DOI: 10.1051/matecconf/20171170016.
11. Нурбатуров К.А., Кулибаев А.А., Де И., Дручинина Л.А. Технологические параметры и схема производства декоративных покрытий // Вестник НИА РК. – 2017. – № 3 (65). – 84–91.

Поступила 20 августа 2018 г.

ХИМИЯ

МРНТИ 31.17.29;31.21.01; 31.21.27; 31.25.19

УДК 547(822.2+823)+541:(63+69):615.2

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МЕСТНЫХ АНЕСТЕТИКОВ В РЯДУ 4-АЦИЛОКСИПИПЕРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ОКТАНОВ

Жумакова С.С.¹, Пралиев К.Д.¹, Искакова Т.К.¹, Малмакова А.Е.¹,

Кадырова Д.М.², Сейлханов Т.М.³, Ю В.К.¹

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

²Казахский национальный медицинский университет им.С.Д. Асфендиярова, г. Алматы

³Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, г. Кокшетау

Республика Казахстан

e-mail: symba_t@mail.ru

Для увеличения липофильности целевой молекулы и как следствие увеличения продолжительности местного обезболивания каталитическим гидрированием 1-(3-этоксипропил)-4-(октин-1-ил)-4-гидроксипиперидина на Ni-Ренея в абсолютном этаноле синтезирован 1-(3-этоксипропил)-4-октил-4-ацилоксипиперидин с выходом 89,5 %. Последующее ацилирование при комнатной температуре приводит к его пропионату (выход 86,7 %) и бензоату (выход 80 %). Получены их комплексы с β -циклодекстрином, представляющие собой аморфные порошки и плавящиеся с разложением выше 240 °С. Гидроксильная группа О-Н карбинола поглощает свет при 3397 см⁻¹. Ее отсутствие и появление сильного поглощения сложноэфирного карбонила в области 1732 и 1727 см⁻¹ свидетельствуют в пользу образования сложных эфиров. Спектр ЯМР ¹³С полностью подтверждает углеродный состав [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана. Установлено, комплексы в сериях опытов по изучению инфльтрационной и проводниковой анестезии проявляют себя как высокоактивные анестетики, превышающие активность лидокаина, тримекаина и новокаина (эталонные препаратов) по ряду показателей (индекс, продолжительность полной и общей анестезии). Кроме того, они оказались нетоксичными по сравнению с эталонными препаратами.

Ключевые слова: [1-(3-этоксипропил)-4-(гидрокси-, ацилокси-)пиперидил-4]октан, β -циклодекстрин, комплекс включения, спектроскопия ЯМР, ИКС, инфльтрационная и проводниковая анестезия, острая токсичность.

Мақсатты молекуланың липофильдігін арттырып, нәтижесінде жергілікті жансыздандыру ұзақтығын өсіру үшін 89,5 % шығыммен 1-(3-этоксипропил)-4-октил-4-ацилоксипиперидин 1-(3-этоксипропил)-4-(октин-1-ил)-4-гидроксипиперидинді абсолютті этанолда Ni-Реней бетінде каталитикалық гидрлеу арқылы синтезделген. Бөлме температурасында ары қарай ацилирлеу осы қосылыстың пропионаты (86,7 % шығыммен) мен бензоатына (80 % шығыммен) алып келеді. Олардың β -циклодекстринді кешендері 240 °С жоғары температурада балқитын аморфты ұнтақ түрінде болады. Карбинолдың О-Н гидроксильді тобы 3397 см⁻¹ жарықты жұтады. Оның болмауы мен қарқанды күрделі эфирлік карбонилдың жұтылуының 1732 и 1727 см⁻¹ аймағында пайда болуы күрделі эфирлердің түзілгендігін көрсетеді. [1-(3-Этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октанның көміртегілік құрамын ЯМР ¹³С спектрі толықтай дәлелдейді. Инфльтрациялық және өткізгіштік анестезияны зерттейтін тәжірибелер кезінде кешендер лидокаин, тримекаин мен новокаинмен

(эталондық препараттар) салыстырғанда кейбір көрсеткіштері (толық және жалпы анестезия индексі, ұзақтығы) бойынша өздерін белсенділігі жоғары анестетиктер сияқты көрсететіндігі анықталды. Сонымен бірге эталондық препараттармен салыстырғанда уытты емес болып шықты.

Тірек сөздер: [1-(3-этоксипропил)-4-(гидрокси-, ацилокси-)пиперидил-4]октан, β -циклодекстрин, кешенді енгізу, ЯМР спектроскопия, ИҚС, инфильтрациялық және өткізгіштік анестезия, өткір уыттылық.

To increase the lipophilicity of the target molecule and, as a consequence, increase the anesthesia duration [1-(3-ethoxypropyl)-4-hydroxypiperidyl-4]octane had been synthesized with a yield of 89,5 % by catalytic hydrogenation of [1-(3-ethoxypropyl)-4-hydroxypiperidyl-4]octyn-1 on Ni-Raney in absolute ethanol. Following acylation at room temperature leads to its propionate (yield 86.7%) and benzoate (yield 80 %). Their complexes with α -cyclodextrin, which are amorphous powders and melting with a decomposition above 240 °C, have been obtained. The hydroxyl group O–H of carbinol absorbs infra red light at 3397 cm⁻¹. Its absence and the appearance of strong absorption of ester carbonyl at 1732 and 1727 cm⁻¹ testify in favor of the formation of esters. The ¹³C NMR spectrum fully confirms the carbon composition of [1-(3-ethoxypropyl)-4-hydroxypiperidyl-4]octane. It had been established that the complexes in a series of experiments on an infiltration and a conduction anesthesia manifest themselves as highly active anesthetics, exceeding the activity of lidocaine, trimecain and novocaine in a number of indicators (index, duration of deep and common anesthesia). In addition, they are non-toxic compared to the used drugs.

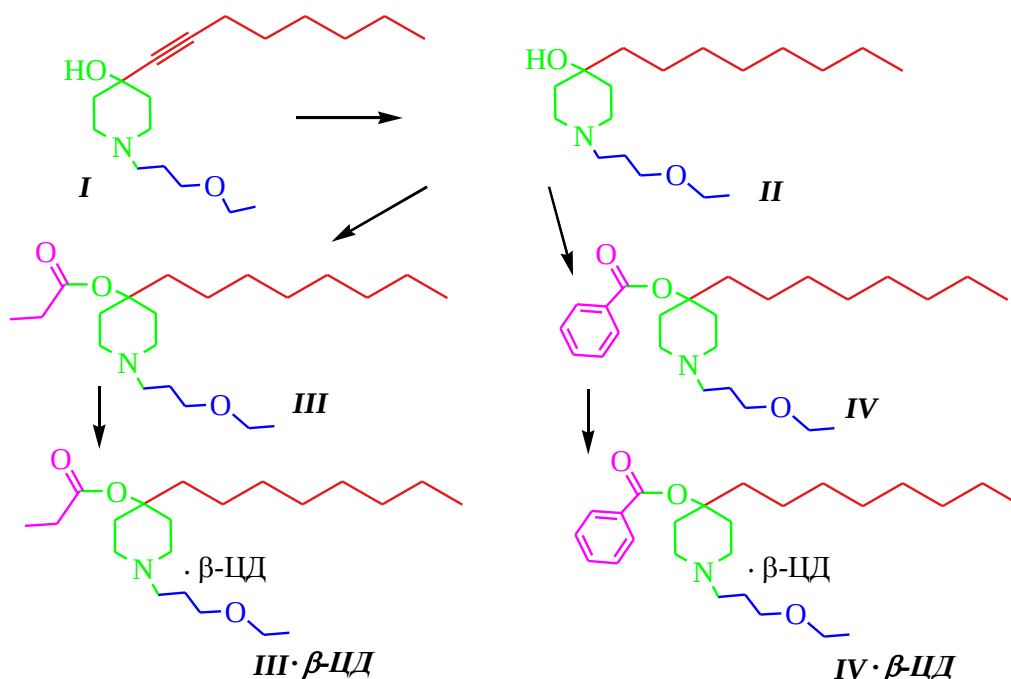
Keywords: [1-(3-ethoxypropyl)-4-(hydroxy-, acyloxy-)piperidyl-4]octane, β -cyclodextrin, inclusion complex, NMR spectroscopy, IR, an infiltration and a conduction anesthesia, an acute toxicity.

Местная анестезия является наиболее простым и, главным образом, безопасным методом купирования болевого синдрома. В последнее время удельный вес этого вида обезболивания значительно возрос. Прежде всего, это связано с появлением новых совершенных представлений о механизме действия местных анестетиков. Синтезировано большое количество препаратов местного обезболивающего действия, относящихся к различным классам химических соединений и различающихся по эффективности анестезии, ее продолжительности и токсичности. Однако в клинике применяется достаточно ограниченное количество препаратов. Это обусловлено тем, что многие из новых разрабатываемых средств в полной мере не отвечают современным требованиям, предъявляемым к местным анестетикам.

Целью настоящих исследований является поиск соединений, обладающих определенными преимуществами перед применяемыми местноанестезирующими средствами, такими как длительность действия, сила действия и низкая токсичность.

Основной идеей наших исследований является увеличение липофильности целевой молекулы (субстрат), т.е. ее растворимость в жировых тканях, служащих лекарственным депо для субстрата при инфильтрационной и проводниковой анестезии. Ранее показана прямая зависимость липофильности молекулы-анестетика от введения н-алкильного заместителя и его длины [1]. Кроме того установлено [2], что замена терминального водорода при тройной связи в молекуле казкаина на алкильные группы приводит к получению его алкильных аналогов с фармакологической активностью широкого спектра действия, включая и местноанестезирующую. Стоит отметить, что обязательным фрагментом целевых замещенных октанов является фармакофорный – 1-(алкоксиалкил-, в т.ч. 3-этоксипропил)-4-ацилокси-пиперидин, зарекомендовавший себя как перспективная единица структуры-лидера [3-6].

Наиболее простой путь к целевым 4-ацилоксипиперидинсодержащим октанам включает каталитическое гидрирование [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октина-1 (*I*) на скелетном никелевом катализаторе с образованием с выходом 89,5 % соответствующего октана (*II*), ацилирование последнего смесью хлористого пропионила и пропионового ангидрида или хлористым бензоилом приводит к пропионовому (*III*) и бензойному (*IV*) эфирам с выходом 86,7 и 80,0 %:



Синтезированный [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октан (*II*) и его пропионовый (*III*) и бензойный (*IV*) эфиры представляют собой маслообразные продукты. Выход, физико-химические характеристики и данные инфракрасных спектров представлены в таблице 1.

В ИК спектре исходного замещенного октина (*II*) имеется полоса поглощения тройной $C\equiv C$ связи в области 2236 см^{-1} [7], которая исчезает в целевом октане (*II*). Гидроксильная группа О-Н октана (*II*) поглощает свет при 3397 см^{-1} . Ее отсутствие и появление сильного поглощения сложноэфирного карбонила в области 1732 и 1727 см^{-1} свидетельствуют в пользу образования сложных эфиров.

Спектр ЯМР ^{13}C октана (*II*) также подтверждает его строение:

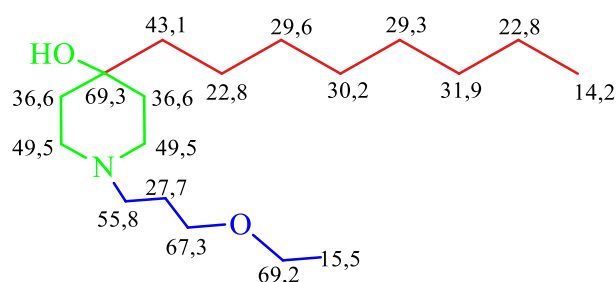


Таблица 1 – Выход, физико-химические характеристики и данные инфракрасных спектров [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана и его производных

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	n_D^{20}	Найдено, % Вычислено		ИК спектры, ν , см^{-1}		
				С	Н	C=O	C–O	O–H
II	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2$	89,5	1,3628	<u>72,68</u> 72,24	<u>12,30</u> 12,37	–	–	3397
III	$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{NO}_3$	86,7	1,4314	<u>70,90</u> 70,99	<u>11,60</u> 11,55	1732	1276	–
III-β-ЦД	$\text{C}_{63}\text{H}_{111}\text{NO}_{38}$	96,4	–	<u>50,71</u> 50,77	<u>7,40</u> 7,45	1727	1277	–
IV	$\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{NO}_3$	80,0	1,4901	<u>74,42</u> 74,44	<u>10,20</u> 10,17	1726	1272	–
IV-β-ЦД	$\text{C}_{67}\text{H}_{111}\text{NO}_{40}$	95,9	–	<u>52,34</u> 52,31	<u>7,18</u> 7,22	1731	1283	–

Синглетный сигнал четвертичного атома углерода пиперидинового цикла, связанного с гидроксильной группой, наблюдается в области 69,31 м.д., а слабопольные триплетные сигналы углеродов при 69,1 и 66,4 м.д. отнесены соседним с кислородом метиленовым группам этоксипропильного заместителя. α -Метиленовые углероды к азоту азагетероцикла проявляются триплетом двойной интенсивности в области 49,5 м.д., а аналогичные β -углероды – 36,6 м.д. Квартеты метильных групп - самые сильнопольные сигналы при 15,5 и 14,2 м.д., причем более сильнопольный сигнал отнесен CH_3 октановой цепочки. Следует отметить, что полное насыщение тройной связи [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана-1 (**I**) отражается на положении сигналов $\beta\text{-C}\text{H}_2$ и четвертичного углерода пиперидинового цикла в насыщенном аналоге (**II**), сдвигая первый в сильнопольную, а второй в слабопольную часть спектра по отношению к сигналам аналогичных углеродов исходного (**I**) [7].

Для проведения фармакологического скрининга [8] получены соответствующие комплексы включения сложных эфиров (**III**) и (**IV**) с β -циклодекстрином. Для синтеза комплексов [1-(3-этоксипропил)-4-пропионилоксипиперидил-4]октана (**III**) или [1-(3-этоксипропил)-4-бензоилоксипиперидил-4]октана (**IV**) и β -циклодекстрин берутся в эквимолярном соотношении. Полученные комплексы представляют собой аморфные порошки **III- β -ЦД** и **IV- β -ЦД**, которые плавятся с разложением выше 240°C.

Исследование биологической активности. Оказалось, что оба комплекса (**III- β -ЦД**) и (**IV- β -ЦД**) менее токсичны, чем лидокаин, новокаин, тримекаин, (**III- β -ЦД**) в 4,0; 1,9; 2,5 и (**IV- β -ЦД**) в 4,5; 2,1; 2,7 раз, соответственно.

На модели инфильтрационная анестезия все образцы испытаны в 0,25 % растворах.

Индексы анестезии ($III\beta$ -ЦД) и ($IV\beta$ -ЦД) равны $34,5 \pm 0,56$ и $33,3 \pm 1,91$, превышая по силе анестезии новокаин в 1,38 и 1,33, лидокаин – в 1,49 и 1,44, тримекаин – в 1,07 и 1,02 раза, соответственно. Комплексы вызывают в 2,5 и 2,6 раза более длительную полную анестезию в сравнении с новокаином, в 1,8 раза – лидокаином и в 1,3 раза – тримекаином. По показателю общей продолжительности действия эффект($III\beta$ -ЦД) превышает в 1,32 раза новокаин и в 1,24 раза лидокаин и сравним с тримекаином. А ($IV\beta$ -ЦД) обладает более сильным действием (1,49 раза в сравнении с новокаином, 1,41 раза – лидокаина, и 1,13 раза – тримекаина).

На модели проводниковой анестезии 1 % растворы ($III\beta$ -ЦД) и ($IV\beta$ -ЦД) оказывают менее длительное действие по показателю «полная анестезия», чем тримекаин, лидокаин и новокаин. Общая продолжительность действия ($III\beta$ -ЦД) и ($IV\beta$ -ЦД) выше, чем у тримекаина, новокаина и лидокаина. Так, ($III\beta$ -ЦД) и ($IV\beta$ -ЦД) действуют 102 и 90 мин, соответственно, и вызывают анестезию длительностью большую, чем тримекаин в 1,80 и 1,58 раза, новокаин – в 2,42 и 2,13 раза, ($III\beta$ -ЦД) – 1,13 лидокаин и ($IV\beta$ -ЦД) сопоставим с ним по этому показателю.

Экспериментальная химическая часть. Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ на окиси алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в тонком слое между пластинками KBr. Спектры ЯМР ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JNM-ECA400 фирмы «JEOL» (100,8 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – ГМДС. Выход, физико-химические характеристики и данные инфракрасных спектров [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана (II) и ацильных производных (III и IV) приведены в таблице 1.

[1-(3-Этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октан (II). 2,3 г сухого сплава Ni-Ренея постепенно вносят в нагреваемый 20% раствор NaOH, смесь кипятят в течение 1 ч. Полученную суспензию декантацией промывают дистиллированной водой до нейтральной среды. Далее раствор катализатора промывают несколько раз абсолютным этанолом. В утку для гидрирования загружают катализатор Ni-Ренея в абсолютном этаноле и насыщают H_2 в течение 1 ч, затем вносят 2,29 (0,0078 моль) [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана-1 (I), растворенного в 25 мл абсолютного этанола. После поглощения рассчитанного количества водорода катализатор отфильтровывают на фильтре Шотта, промывая осадок небольшим количеством этилового спирта. Фильтрат концентрируют в вакууме водоструйного насоса. Остатки катализатора гасят 10 % раствором соляной кислоты во избежание возгорания. Получают 2,05 г (89,5 % от теорет.) [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана (II) в виде масла светло-желтого цвета с n_D^{20} 1,4276.

[1-(3-Этоксипропил)-4-пропионилоксипиперидил-4]октан (III). Из 0,7 г (0,0023 моль) [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана (II), 2,99 г (0,023 моль) пропионового ангидрида и 2,13 г (0,023 моль) хлористого пропионила получают 0,72 г (86,7 % от теорет.) [1-(3-этоксипропил)-4-пропионилоксипиперидил-4]октана (III), представляющего собой маслообразный продукт с R_f 0,79 (Al_2O_3 , бензол:диоксан 10:1), n_D^{20} 1,4309.

[1-(3-этоксипропил)-4-бензоилоксипиперидил-4]октан (IV). Из 0,7 г (0,0023 моль) [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана (II) и 0,33 г (0,0023 моль) хлористого бензоила получают 0,76 г (80 % от теорет.) [1-(3-этоксипропил)-4-бензоилоксипиперидил-4]октана (IV), представляющего собой маслообразный продукт с n_D^{20} 1,4823.

Комплекс [1-(3-этоксипропил)-4-пропионилоксипиперидил-4]октана с β -циклодекстрином ($III\beta$ -ЦД). Из 0,6 г (0,0017 моль) [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана (III) и

1,92 г (0,0017 моль) β -циклодекстрина получают 2,43 г (96,4 % от теорет.) комплекса [1-(3-этоксипропил)-4-гидроксипиперидил-4]октана с β -циклодекстрином (**III- β -ЦД**) в виде белого порошка, плавящегося с разложением выше 240 °С.

Комплекс включения [1-(3-этоксипропил)-4-бензоилоксипиперидил-4]октана с β -циклодекстрином (**IV- β -ЦД**). Из 0,57 г (0,0014 моль) [1-(3-этоксипропил)-4-бензоилоксипиперидил-4]октана (**III**) и 1,6 г (0,0014 моль) β -циклодекстрина получают 2,08 г (95,9 % от теорет.) комплекса [1-(3-этоксипропил)-4-бензоилоксипиперидил-4]октана с β -циклодекстрином (**IV- β -ЦД**) в виде белого порошка, плавящегося с разложением выше 240 °С.

Экспериментальная биологическая часть. Синтезированные комплексы **III- β -ЦД** и **IV- β -ЦД** исследованы на местноанестезирующую активность и острую токсичность. Данные сопоставлялись с показателями лидокаина, новокаина и тримекаина.

Острая токсичность исследована при однократном подкожном введении **III- β -ЦД**, **IV- β -ЦД** и эталонных препаратов белым беспородным мышам обоего пола, массой 17–22 г.

Инфильтрационная анестезирующая активность изучена методом Бюльбринга-Уэйда на морских свинках-самцах массой 200–250 г. В область спины каждого животного, предварительно удалив с него волосяной покров, в 4 точках (по углам квадрата со стороной 3 см) внутрикожно вводят в объеме 0,2 мл изотонические растворы изучаемого соединения или эталонных препаратов. Местноанестезирующая активность оценивается 6–8 раз для каждой из выбранных концентраций. Чувствительность в месте введения определяется прикосновением притупленной инъекционной иглой, сериями по 6 прикосновений с промежутками, через каждые 5 мин, в течение 30 мин. Определяется глубина анестезии, выраженная в «индексах анестезии» (среднее из 6 опытов, максимальный индекс – 36), длительность полной анестезии и общая продолжительность анестезирующего эффекта.

Для оценки *проводниковой анестезии* применен модифицированный метод «отдергивания хвоста» («tail flick») крыс. Активность соединений и препаратов сравнения изучена в 1 % растворах. Исследование проводится на беспородных белых крысах-самцах, массой 200–250 г. Интенсивность термического ноцицептивного воздействия отрегулирована таким образом, чтобы исходные реакции отдергивания хвоста возникали с латентным периодом в интервале 3–6 с. Раствор соединения или препарата в объеме 0,5 мл вводится под кожу хвоста в область нанесения термического воздействия. Животным контрольной группы вводят в том же объеме физиологический раствор. Первое тестирование проводится через 5 мин после инъекции, последующие – через каждые 10 мин до полного восстановления пороговых величин. За полную анестезию принималось удлинение латентного периода в два раза.

Закключение. В результате проведенных исследований установлено, что синтезированные комплексы [1-(3-этоксипропил)-4-ацилоксипиперидил-4]октана с β -циклодекстрином в сериях опытов по изучению инфильтрационной и проводниковой анестезии проявляют себя как высокоактивные нетоксичные соединения, превышающие действие применяемых в медицине новокаина, лидокаина и тримекаина по ряду показателей.

Работа выполнена в рамках гранта AP05131486 МОН РК.

Литература:

1. Исакова Т.К. Новые производные 1-(2-этоксиэтил)пиперидина: взаимосвязь «структура-активность» // Хим. журн. Казахстана. – 2008. – №2. – С. 95–102.
2. Исакова Т.К. О зависимости анальгетического действия от химического строения некоторых производных 4-пиперидолов // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2007. – № 1. – С. 78–83.
3. Ибраева С.С., Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Сейлханов Т.М. Синтез 1-(3-этоксипропил)-4-гексил-4-гидроксипиперидина // Известия Высших Учебных Заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – №2. – С. 48–50.
4. Ибраева С.С., Куатбекова Ж.К., Уахитова С.Р., Пралиев К.Д., Исакова Т.К., Сейлханов Т.М. 4-Алкинилпиперидолы в синтезе новых биологически активных соединений // VI Молодежная конф. ИОН РАН, посвященная 80-летию со дня основания ИОХ РАН. – Москва. – 2014. – С. 148–149.
5. Malmakova A.E., Praliyev K.D., Welch J.T., Iskakova T.K., Ibraeva S.S. Synthesis of Novel 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane Derivatives // Eurasian Chem.-Techn. J. – 2014. – Vol.16. – №1. – P.85–89.
6. Pichkhadze G.M., Smagulova G.S., Kadyrova D.M., Praliev K.D., Yu V.K. Local Anesthetic Activity of a Promising Piperidine Derivative (LAS-54) in Combination with Epinephrine // Pharmaceutical Chem. J. – 2016. – Vol.50. – Issue 9. – P. 600–602. – DOI: 10.1007/s11094-016-1498-7.
7. Заявка на получение патента РК на полезную модель «Комплекс 1-(3-этоксипропил)-4-(октин-1-ил)-4-ацетокси-4-гидроксипиперидина с β -циклодекстрином, обладающий местноанестезирующей активностью, и полупродукты его получения» /Пралиев К.Д., Жумакова С.С., Исакова Т.К., Малмакова А.Е., Ю В.К., Кадырова Д.М., Смагулова Г.С., Амиркулова М.К.
8. Sharipov R. A., Sharapov K.S., Kemelbekov U.S., Volynkin V.A , Yu V.K., Panyushkin. The structure and pharmacological properties of the 4-acetoxy-1-(2-ethoxyethyl)-4-phenylpiperidine inclusion complex with β -cyclodextrin // J.Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem. – 2016. – P. 1–8. – DOI: 10.1007/s10847-016-0685-1.

Поступила 15 сентября 2018 г.

МРНТИ 31.25.15

УДК 54.057

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СЕМЯН ТОМАТА

Москвин Ю.А.¹, Салямков Р.Р.¹, Ирмухаметова Г.С.¹, Бексултанов Ж.И.²

¹Казахский национальный университет им аль-Фараби

²Институт ядерной физики

Алматы, Республика Казахстан

e-mail: galiya.irm@gmail.com

Методом радиационного сшивания синтезирован гидрогель на основе полиакриламида (ПААМ). Изучены возможности «сухого» и «мокрого» сшивания полимера на ускорителе электронов ЭЛВ-4. Исследованы влияние способа синтеза и дозы облучения на выход золь- и гель фракций полимерных гелей. Установлено, что с увеличением дозы облучения и при облучении непосредственно сухого порошка ПААМ содержание гель фракции в сетке возрастает. Определены набухающие характеристики радиационно-сшитого полимерного геля на основе ПААМ. Установлено, что равновесная степень его набухания гидрогеля в воде уменьшается с увеличением дозы облучения от 10 до 30 кГр и уменьшением степени помола геля. Предложена принципиальная технологическая схема дражжирования семян томата, основанная на использовании полимерных гидрогелей и комбинированных составов по циклической схеме.

Ключевые слова: полимерные гидрогели, радиационный синтез полимеров, покрытие для семян, полиакриламид, Зеба, технология дражжирование семян, доза облучения.

Полиакриламидке негізделген гидрогель (РААМ) радіаційний кросс-байланыс әдісімен синтезделді. ЭЛВ-4 электронды үдеткіште полимердің «құрғақ» және «дымқыл» кросс-байланыстыру мүмкіндіктері зерттелді. Синтездің және сәулелену дозасының полимерлі гелдердің сол және гелдік фракцияларының кірістілігіне әсері зерттелді. Сәулеленген дозаны жоғарылату және тікелей құрғақ ұнтағын сәулелендіру кезінде тордың гелдік фракциясының мөлшері артады. РААМ негізіндегі радиациялық-өзара байланысқан полимерлі гелдің сипаттамалары анықталды. Судағы гидрогельдің тепе-теңдік дәрежесі 10-дан 30 кг-ға дейін сәулелену дозасын жоғарылату және гелді тегістеу деңгейінің төмендеуімен төмендейді. Томат тұқымын полимерлі гидрогельдерді және циклдік схемада аралас композицияларды қолдану негізінде жабудың негізгі технологиялық схемасы ұсынылған.

Тірек сөздер: полимерлі гидрогельдер, полимерлердің сәулелену синтезі, тұқымға арналған жабын, полиакриламид, Зеба, тұқым жабу технологиясы, сәулелену дозасы.

Hydrogel based on polyacrylamide (PAAm) was synthesized by radiation cross-linking. The possibilities of "dry" and "wet" cross-linking of the polymer at electron accelerator ELV-4 were studied. Influence of synthesis method and irradiation dose on the yield of sol and gel fractions of polymer gels was studied. It was found that with increase of irradiation dose and irradiation of dry powder of PAAm results in increases of the gel fraction content. The swelling characteristics of the radiation-crosslinked polymer gel based on PAAm are determined. It has been established that the equilibrium swelling degree of hydrogel in water decreases with an increase in irradiation dose from 10 to 30 kGy and decrease in the degree of grinding of

the gel. A principal technological scheme for coating tomato seeds based on the use of polymer hydrogels and its compositions is proposed.

Keywords: *polymer hydrogels, radiation synthesis of polymers, coating for seeds, polyacrylamide, Zeba, technology of seeds draining, irradiation dose.*

Введение. В настоящее время в мировом развитии популяции человечества, стоит продовольственная проблема, решение которой позволило бы предотвратить высокую смертность в связи с голодом в таких странах как Китай, Индия, страны Африки и Азии. Голод является причиной смертности для миллионов людей: с 1975 по 1980-е года от голода погибло больше народа, чем за последние полтора века в результате войн и социальных кризисов. От голода и болезней, с ним связанных, в мире ежегодно погибает в несколько раз больше людей, чем погибло во время взрывов атомных бомб над Хиросимой и Нагасаки в 1945 году. С другой стороны, масштабы мирового производства продуктов питания в целом соответствуют продовольственным потребностям населения мира. По различным оценкам, в мире голодает и недоедает от 0,8 до 1,2 миллиарда человек, подавляющее большинство которых проживает в развивающихся странах [1–3].

Продовольственная проблема имеет глобальный характер и в силу своей гуманистической значимости, и в силу своей тесной взаимосвязанности со сложной задачей преодоления социально-экономической отсталости бывших колониальных и зависимых государств.

В связи с этой проблемой, ускоренными темпами продвигается развитие аграрного комплекса. Однако устаревшие методы обращения растений не позволяют добиться достижения необходимых, запрашиваемых темпов, в связи с чем возрастает потребность внедрения инноваций [4, 5].

Пути решения этой проблемы требуют увеличения пищевой базы, а так же рациональное потребление в различных регионах. Использование полимерных составов позволяет решать проблему с увеличением пищевой базы. Суммарный комплекс свойств самих полимеров вызывает интерес в возможности их применения в самых разных промышленных направлениях. В частности, в аграрной промышленности полимерные гидрогели применяются в качестве наполнителей при дражировании семян, что позволяет более экономично подходить к водообеспечению и уходу за семенами. Это дает возможность контролирования больших посевных площадей и получения более качественной урожайности с рациональным водопотреблением.

Дражирование в общем смысле этого слова подразумевает под собой некое защитное покрытие с целью улучшения необходимых физико-химических свойств покрываемого объекта, будь то лекарственные препараты или семена растений [6].

Дражирование семян как вариант и опора для всего сельского хозяйства и растениеводства зародилась еще в прошлом веке и является одной из главных направлений этой отрасли, так как помогает решить проблемы с подводом влаги и полезных веществ к растениям, а так же с восстановлением сортов диких растений для поддержания экологической обстановки [7].

В данной работе методом радиационного сшивания синтезирован и охарактеризован гидрогель на основе полиакриламида для применения его в технологии дражирования семян томата, путем покрытия семени слоем полимерного материала с дальнейшей возможностью их обработки удобрениями и фунгицидами.

Материалы и методы: В работе по разработке технологии дражирования исследовались следующие образцы полимеров: ПААм производства ООО «ХимБурСервис» маркиА и коммерческий полимер «Зеба» производства ООО «СадМашСервис». ПААм был получен путем радиационного сшивания ПАА различными дозами облучения: 10, 20 и 30 кГр. В таблице 1 приведены данные образцов используемых для дражирования.

Таблица 1 – Образцы полимеров для дражирования семян томата

Тип полимера	Помол	Доза облучения, кГр
ПААм	Крупный	10
		20
		30
	Средний	10
		20
		30
	Мелкий	10
		20
		30
Зеба	Мелкий	-

В работе были использованы семена томата сорта «Москвич», партия №7340, производства ООО «АГРОНИКА», Россия, г. Санкт-Петербург, «Агата» партия №9052, производства ООО «Агрофирма «СеДеК»», Россия, г. Москва.

В процессе дражирования использовался 0,05% водныйраствор поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой 1 млн в качестве клеящего вещества. В качестве наполнителя к полимерному составу использовался коммерческий торф фирмы «RoyalGarden», Казахстан, г. Алматы, мелкодисперсный кварцевый песок фракции – 0,05 мм, удобрение «Молодит».

Синтез гидрогеля полиакриламида.

Образцы полиакриламида в виде порошка в сухом состоянии и водные растворы с концентрацией 0,1 мас.% и 0,01 мас.% были радиационно сшиты на ускорителе электронов ЭЛВ-4 в Институте ядерной физики, г.Алматы. Сухой порошок сшивался под различными дозами облучения 10, 20 и 30 кГр, растворы полимеров при дозе 10 кГр.

Фракционное разделение полимера. Для фракционного разделения сшитого ПААм использовались сита с размерами ячеек 1; 0,75; 0,5; 0,25; 0,1 мм.

Полученные при различной дозе облучения образцы ПААм разделялись на три группы каждая доза. Полученные группы измельчались в кофемолке заданное количество времени 5

и 10 секунд для получения 3 фракций: крупной (без помола), средней (5-ти секундный помол) и мелкой (10-ти секундный помол).

Перемолотые образцы просеивались через сита для отбора фракций: мелкодисперсная фракция отбиралась ситами -0,1 мм, средняя фракция ситами 0,1-0,5 мм, и грубая фракция 0,5-1 мм.

Определение кинетики и степени набухания гидрогелей. В работе использовался гравиметрический способ измерения степени набухания полимера. Для этого от каждого полимера отбирался образец массой примерно $0,12 \pm 0,05$ г.

Для определения массы использовались аналитические весы Sartorius BP 121Sc точностью до 0,0001 г.

Равновесная степень набухания определялась в дистиллированной и технической воде при комнатной температуре. Измерения проводились до достижения гелем постоянного значения массы. Измерения для каждого образца гидрогеля проводились 3-мя сериями измерений. Степень набухания определялась по формуле (1):

$$\alpha = \frac{M_{\text{наб}} - M_{\text{сух}}}{M_{\text{сух}}} \quad (1)$$

где $M_{\text{сух}}$ – масса отмытого и высушенного образца гидрогеля, г; $M_{\text{наб}}$ – масса равновесно набухшего гидрогеля, г.

Золь-гель анализ полимерных гидрогелей. Гель метод используется для нахождения процентного содержания чистого сшитого полимера в синтезированном образце и для определения степени сшивки.

Гель фракция была рассчитана по формуле (2):

$$M_{\text{геля}} = \frac{M_{\text{сух}}}{M_{\text{синт}}} * 100\% \quad (2)$$

где $M_{\text{сух}}$ – масса отмытого и высушенного образца гидрогеля, г; $M_{\text{синт}}$ – масса гидрогеля после синтеза, г.

Золь анализ, необходим для вычисления массы золя гравиметрией. Процентное содержание золя вычисляется, используя формулу (2.3):

$$M_{\text{золя}} = \frac{M'_{\text{сух}}}{M_{\text{синт}}} * 100\% \quad (3)$$

где $M'_{\text{сух}}$ – масса неотмытого и высушенного образца гидрогеля, г; $M_{\text{синт}}$ – масса гидрогеля после синтеза, г.

Технология дражжирования семян полимерными гидрогелями. В работе дражжирование семян томата осуществлялось несколькими видами гидрогелевых оболочек: гидрогель-песок, гидрогель-удобрение, гидрогель-песок-удобрение и чистый гидрогель.

При дражжировании семян использовалась комбинированная фракция геля ПААм: 50 % мелкодисперсной фракции – 0,1 мм, 35 % средней фракции 0,1–0,5 мм и 15 % 0,5–1,0 мм (далее комбинированная смесь ПААм). Диаметр полученной гранулы

варьировался от 2,4 до 8,4 мм. Для сравнения, в работе использовался образец коммерческого сшитого полимера «Зеба» фракции – 0,5 мм.

В качестве клеевого раствора для дражирования семян использовался раствор 0,05 % ПВП.

Для создания полимерной оболочки вокруг семени томата, семечко смачивалось в клеящем растворе ПВП, и помещалось в мелкодисперсный порошок полимера. Далее покрытое семечко повторно смачивалось в клеящем растворе и обволакивалось в порошке гидрогеля (ПААм или «Зеба»). Полученные гранулы уплотнялись и скатывались в шарообразную форму. Толщина оболочки семени регулировалась числом циклов дражирования.

Система песок-гидрогель представляла смесь из 60 % гидрогеля и 40 % песка. Процедура дражирования была аналогична описанной выше.

Система удобрение-гидрогель и удобрение-песок-гидрогель изготавливались аналогичным образом, с составом 80 % гидрогеля и 20 % удобрения, и 60 % гидрогеля, 28% песок и 12 % удобрения.

В качестве контрольных образцов использовались не дражированные семена.

Результаты и их обсуждение

1. Золь-гель анализ полимерных гидрогелей на основе ПААм. В работе методом радиационного сшивания были синтезированы и охарактеризованы гидрогели на основе ПААм. Был проведен золь-гель анализ образцов полимеров для установления влияния дозы облучения на выход полимерного геля и степень его сшивания. В таблице 2 представлены условия радиационного сшивания образцов ПААм различного помола и результата золь-гель анализа полученных гелей ПААм.

Таблица 2 – Условия радиационного сшивания образцов ПААм и результаты золь-гель анализа полученных гелей ПААм

Вид образца		Гель фракция	Золь фракция
Крупный помол	10 кГр	78,41	27,52
	20 кГр	79,78	25,33
	30 кГр	83,91	19,17
Средний помол	10 кГр	83,82	19,29
	20 кГр	84,37	18,52
	30 кГр	84,80	17,91
Мелкий помол	10 кГр	64,06	56,09
	20 кГр	75,54	32,36
	30 кГр	78,20	27,87

Из данных таблицы видно, что выход золь- и гель фракций у всех полимеров изменяются закономерно, наблюдается уменьшение золь фракции с увеличением дозы облучения. Увеличение золь фракции с уменьшением степени помола объясняется тем, что во время измельчения могла происходить нежелательная механическая деструкция с образованием пылевидной фракции, которая вымывалась вместе с не прореагировавшими водорастворимыми молекулами (золей). Возрастание содержания гель фракции в полимере с увеличением дозы облучения, обусловлено тем, что увеличение дозы способствует более плотному сшиванию макромолекул.

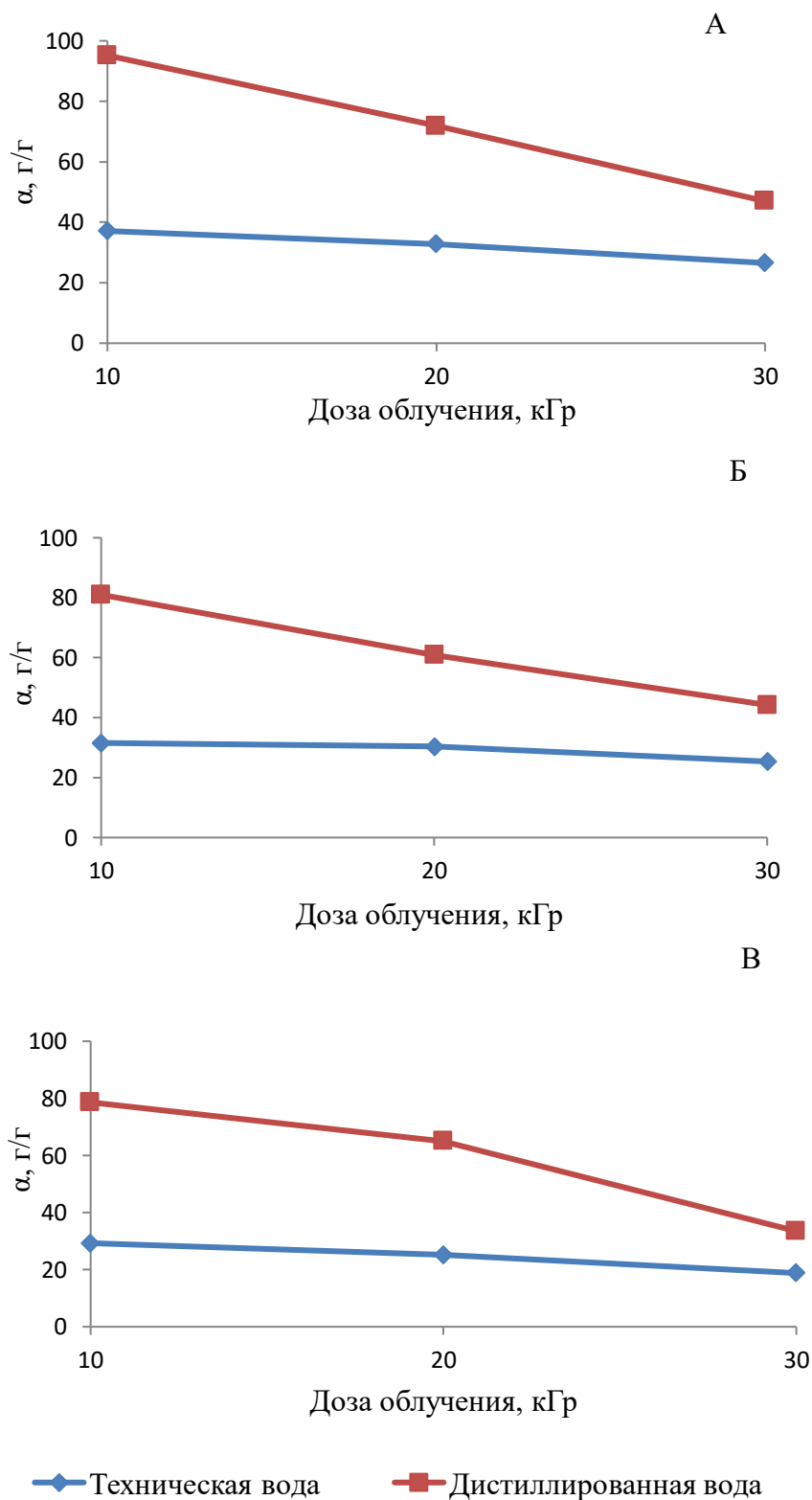
2. *Анализ набухающей способности полиакриламидного гидрогеля.* Набухающая способность является одной из основных характеристик гидрофильных сшитых полимеров. На рисунке 1 (А, Б, В) представлены значения коэффициента набухания ПААм в зависимости от дозы облучения и степени измельчения полимера.

Из представленных на рисунках данных видно, что условия сшивания гидрогелей ПААм влияют на степень их набухания. Так, у ПААм, сшитого в сухом состоянии, с ростом дозы облучения (10, 20, 30 кГр) и увеличением степени измельчения наблюдается уменьшения степени набухания. Вероятно, это обусловлено тем, что увеличение дозы облучения увеличивает степень сшивания геля, а механическая деструкция гидрогеля обуславливает образование мелких фрагментов полимерной сетки, которые вымываются вместе с непрореагировавшими молекулами ПААм и в результате при измерении степени набухания мы наблюдаем ее уменьшение.

Для полимера, сшитого в растворе (рисунок 2), наблюдалось падение степени набухания с увеличением концентрации полимера в исходном растворе (его концентрация в растворе соответственно 0,2 и 0,02 г/мл). Вероятно, концентрация полимера определяла степень сшивки при равной дозе облучения, из этого можно предположить, что чем меньше концентрация, тем слабее сшит полимер.

При изучении влияния качества растворителя на степень набухания гидрогелей было установлено, что в технической воде наблюдалось уменьшение набухающей способности по сравнению с дистиллированной водой. В дистиллированной воде отсутствует «экранирующий эффект» ионам солей технической воды, поскольку их диффузия затрудняет и ограничивает проникание молекул воды внутрь полимерной сетки, тем самым производя отрицательный эффект.

Скорость набухания гидрогелей является важной характеристикой, поскольку для применения данных гидрогелей в технологии дражирования необходима достаточно быстрая набухающая способность. На рисунках 3–6 представлены кривые скорости набухания гидрогелей ПААм и «Зеба». Установлено, что набухание идет аналогичным образом среди всех образцов, за исключением полимера «Зеба». Как видно из рисунков для полимера «Зеба» характерно быстрое набухание, в то время как для полимерного ПААм этот процесс не проходит медленнее в десятки раз. Разность скорости набухания обусловлены природой полимера и качеством растворителя. Среди всех образцов полимерного геля ПААм наилучшую скорость набухания показал полимер крупного помола с дозой облучения 10 кГр (рисунок 5 (1) и 6 (1)), тогда как у остальных образцов с увеличением степени помола и дозы облучения ухудшалась скорость набухания. Полученные данные коррелируют с вышеописанной характеристикой степени набухания. Отсюда можно сделать вывод, что качество гидрогеля падает с увеличением дозы облучения и степени механической деструкции.



А – крупный помол; Б – средний помол; В – мелкий помол

Рисунок 1 – Зависимость степени набухания гидрогелей ПААм от дозы облучения в технической и дистиллированной воде

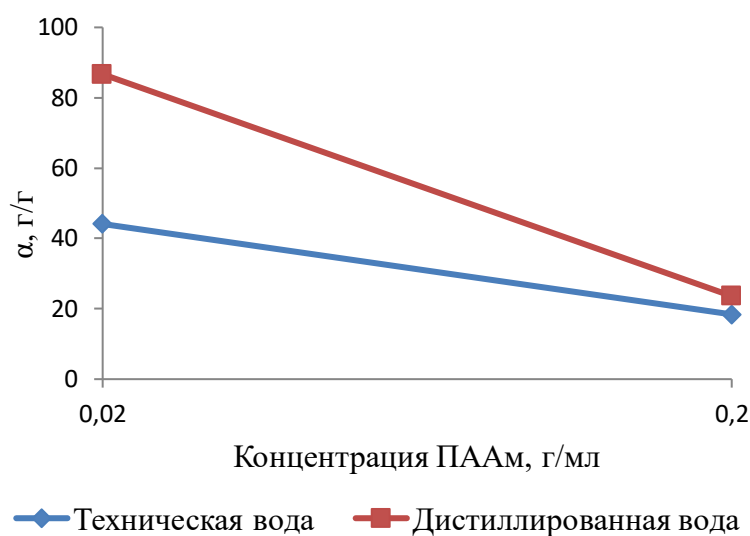


Рисунок 2. Зависимость степени набухания гидрогелей ПААм, сшитых в водных растворах с различной концентрацией полимера, при дозе 10 кГр

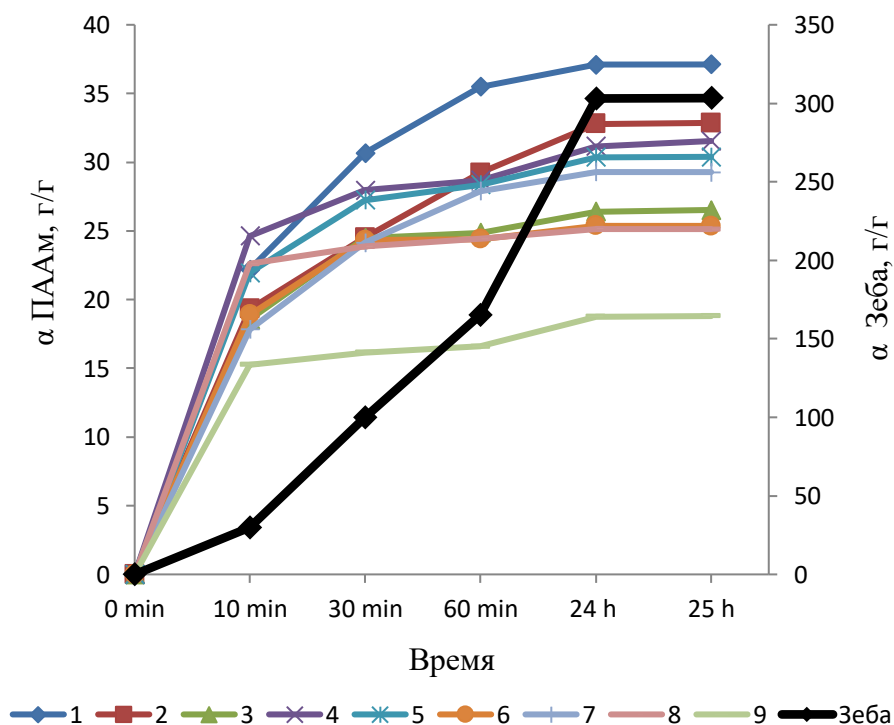


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента набухания образцов в технической воде от времени набухания

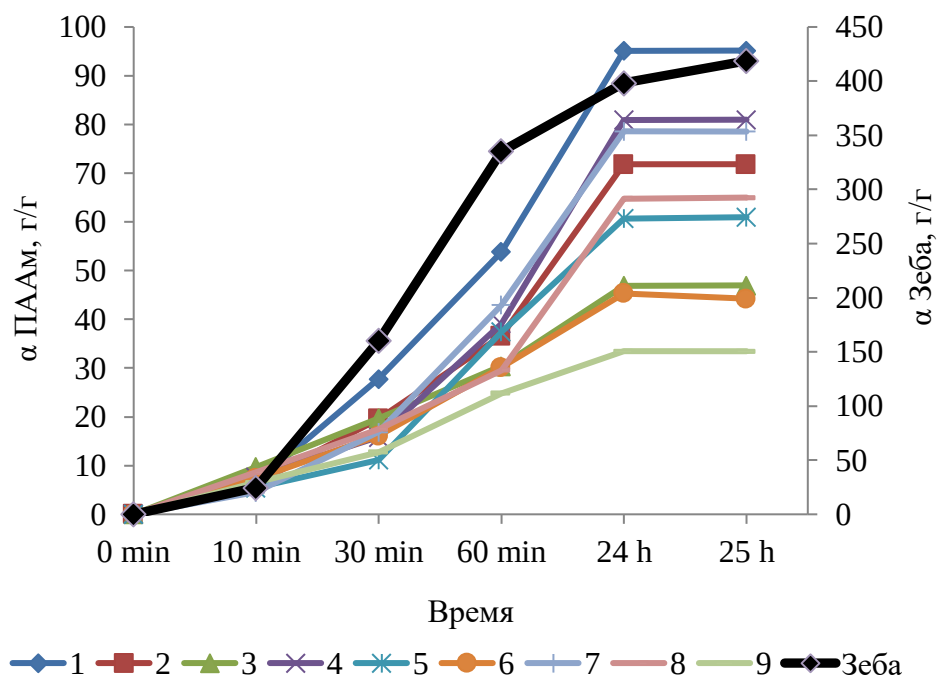


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента набухания образцов в дистиллированной воде от времени набухания

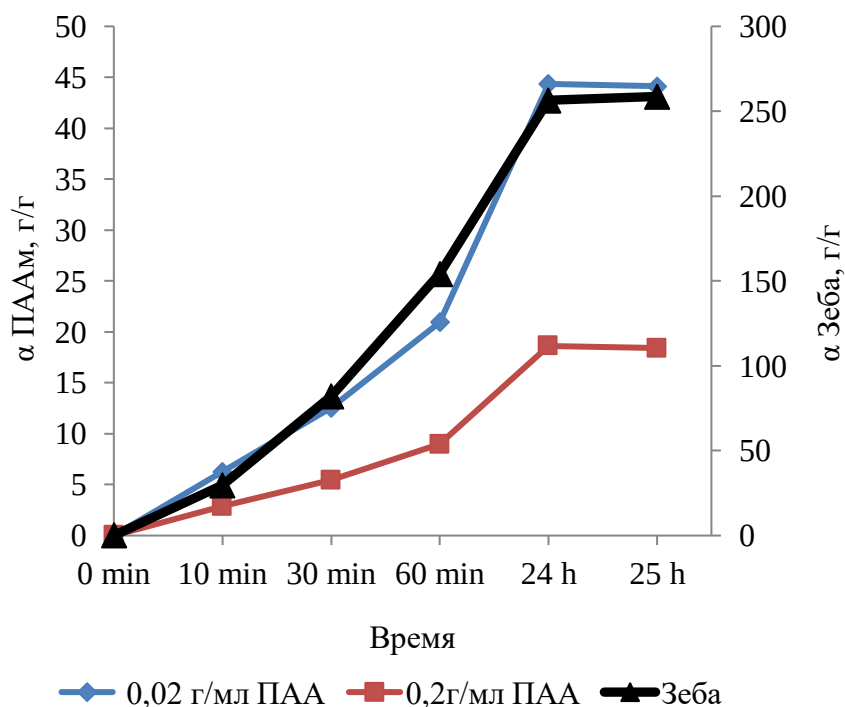


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента образцов полимерного геля, сшитых «влажным» способом от времени набухания в технической воде

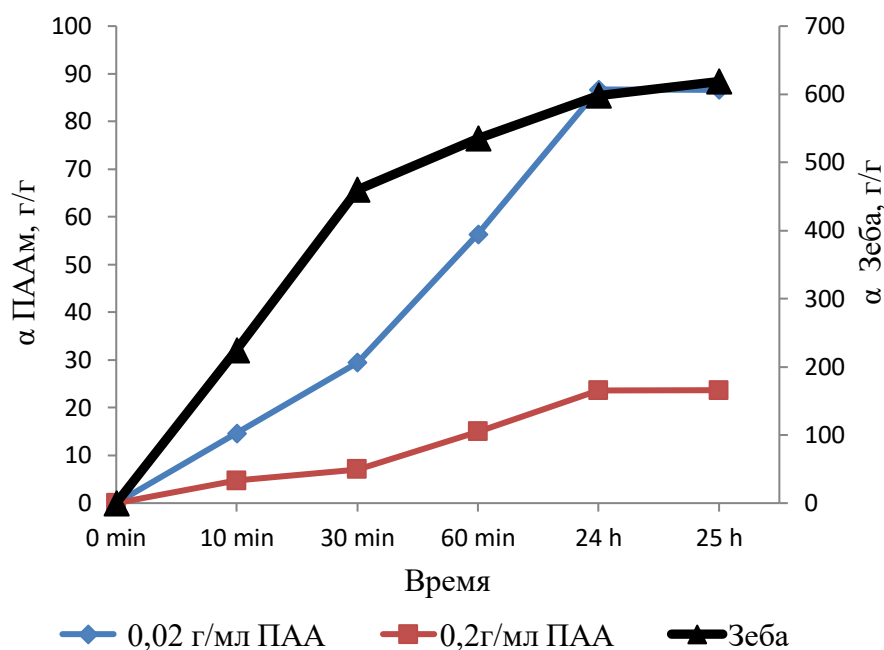


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента образцов полимерного геля, сшитых «влажным» способом от времени набухания в дистиллированной воде

3. *Технологии дражжирования семян гидрогелевыми составами.* Образцы полимера были использованы как водный адсорбер в слоях покрытия семян в разных комбинациях наполнителя.

В дражжировании в зависимости от плотности оболочки использовались разно-дисперсные фракции полимеров, так мелкодисперсная фракция давала более плотный слой полимера, а грубодисперсная фракция давала слишком рыхлую структуру, которая разваливалась при набухании образца. Использование смешанного типа фракции позволило усреднить структуру получаемого образца, которая давала возможность провести зависимость качества пророста семени от толщины наполнителя.

Технология дражжирования включала себя две основные стадии:

А) Смачивание семян клеящим раствором поливинилпирролидона.

Б) Создание оболочки из полимерного гидрогеля вокруг семени.

Пункт (А) включал в себя смачивания в клеящем веществе (раствор ПВП) для прилипания полимерного наполнителя.

Пункт (Б) зависел от полимерного наполнителя, в который помещалось смоченное семечко. Наполнитель представлял собой разные вариации смесей полимер-песок, полимер-удобрение, полимер-песок-удобрение и чистый полимер. Таким образом, выявлялось наиболее оптимальная составляющая покрытия для беспрепятственного развития семени.

Типы наполнителя разделялись на следующие группы: чистый полимер, полимер-песок (60/40 мас.%), полимер-удобрение (70/30 мас.%), полимер-песок-удобрение (45/35/20 мас.%). Выбор разнородных типов наполнителя обусловлен необходимостью подбора оптимальной оболочки для семени: оболочка из чистого полимерного гидрогеля являлась моделью простого адсорбера, при этом затруднялся доступ воздуха к семени и его взаимообмен с

окружающей средой; оболочка полимер-песок – модель с учетом возможности проникновения воздуха к семени через рыхлую структуру оболочки, создаваемой присутствием песка; оболочка полимер-удобрение – образец с размещенными питательными веществами для семени и ростка в структуре гранулы; оболочка полимер-песок-удобрение – комбинированная структура с доступом воздуха и снабжением питательными веществами семян в структуре полимерной гранулы.

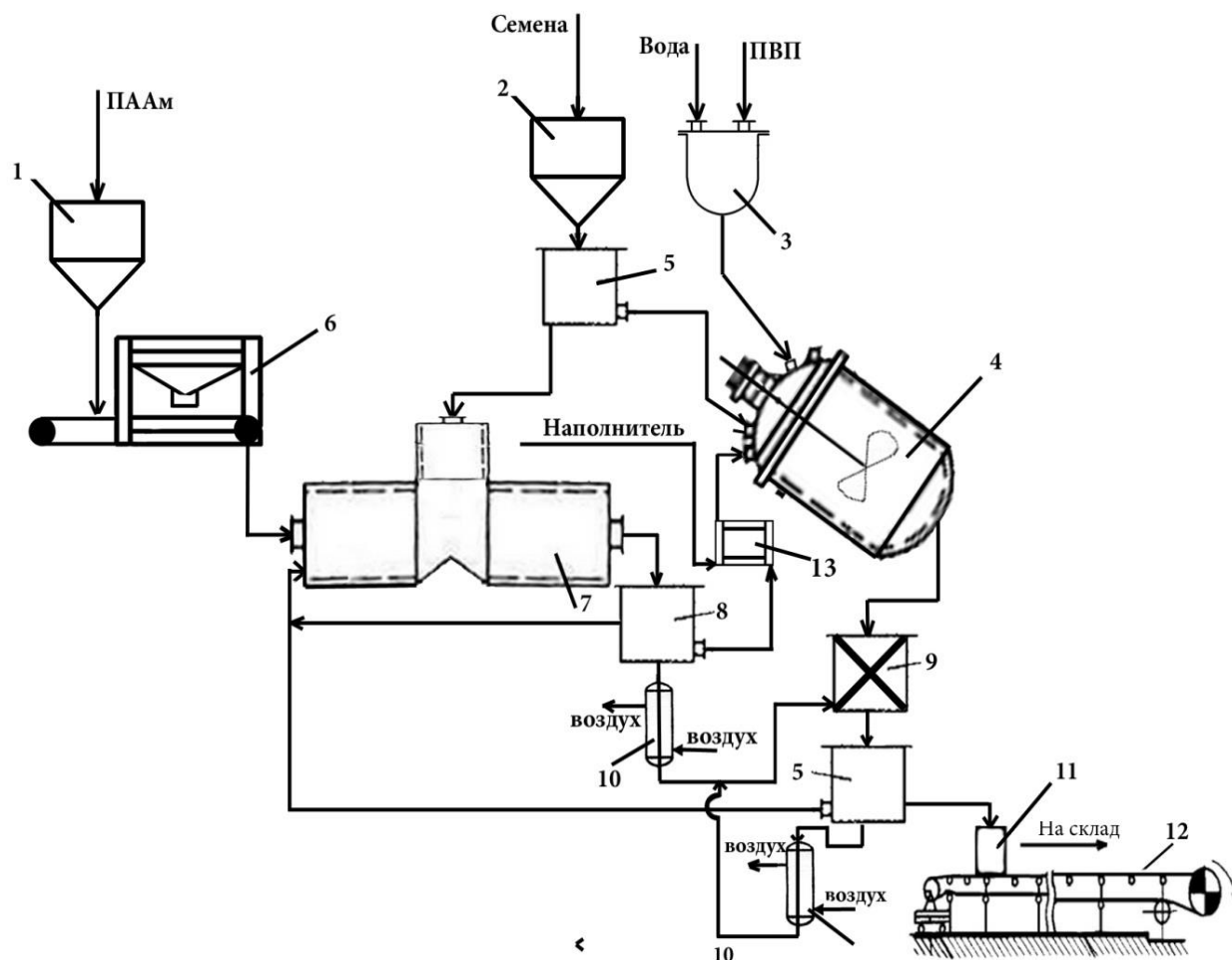
Для образцов сравнения был взят коммерческий полимер «Зеба». На его основе были приготовлены аналогичные гранулы семян, как с ПААм гидрогелем. На рисунке 7 представлены образцы дражированных семян. Действующий диаметр полимерной гранулы $3,0 \pm 0,5$ мм.



Рисунок 7 – Дражированные образцы семян томатов

В работе была разработана принципиальная технологическая схема дражирования семян, представленная на рисунке 8. Через бункер 1 в ускоритель частиц 5 проходил поток ПААм, где под действием ускоренных электронов при дозе 10 кГр полимер сшивается в трехмерную структуру. Сшитый полимер далее направляется в мельницу 7, где в смеси с дефектными семенами и небольшими гранулами перемалывается во фракцию менее 0,5 мм. Полученная фракция направляется на сита 8, где отсеивается грубая фракция, которая подается обратно на мельницу. Остаточная смесевая полимерная пыль улавливается в циклоне 10, после чего она подается в сушилку 9. Просеянная фракция смешивается с наполнителем в смесителе 13 и подается в дражиратор 4. Семена через бункер для семян просеиваются на ситах 5, где, оставшаяся мелкая фракция семян подается на мельницу 7, смешиваясь с полимером. Просеянные семена подаются в дражиратор 4. В дражираторе 4 семена предварительно увлажняются подаваемым 0,05 мас.% раствором ПВП из смесителя 3. Из дражиратора полученные дражированные семена поступают на сушилку 9, где с потоком сухого теплого

воздуха с температурой 30 °С подается полимерная составная пыль, таким образом достигается высушивание припудривание дражированных семян. Из сушки 9 дражированные семена попадают на сита 5, где отсеиваются гранулы пустышки и остаточные пылевидные частицы, гранулы пустышки возвращаются в мельницу 7, а пылевидные частицы улавливаются циклоном и подаются в сушку 9. После просеивания на ситах, готовые дражированные гранулы подают на фасовку в приемник 11 и отправляются на склад по конвейеру 12.



1 – бункер для полимера; 2 – бункер для семян; 3 – смеситель; 4 – дражиратор; 5 – сита;
6 – ускоритель частиц ЭЛВ-4; 7 – мельница; 8 – сита; 9 – сушка; 10 – циклон; 11 – приемник;
12 – конвейер; 13 – смеситель

Рисунок 8 – Технологическая схема дражирования семян составной смесью

Заключение. В работе методом «сухого» и «мокрого» сшивания на ускорителе электронов ЭЛВ-4 синтезирован гидрогель на основе ПААм. Были исследованы зависимость выхода золь- и гель фракции радиационно-сшитых полимерных гелей от способа синтеза, дозы облучения. Установлено, что с увеличением дозы облучения от 10 до 30 кГр и при облучении непосредственно сухого порошка ПААм содержание гель фракции возрастает. Определены степень набухания радиационно-сшитого полимерного геля на основе ПААм.

Установлено, что с увеличением дозы облучения от 10 до 30 кГр и увеличением размера фракции помола геля, степень его набухания уменьшается. Разработана технология дражирования семян, основанная на использовании полимерных гидрогелей и комбинированных составов по циклической схеме.

Литература:

- 1 Акимов А.В. Долгосрочные перспективы роста численности населения мира // Историческая психология и социология истории. – 2010. – №1. – С. 5–24.
- 2 Сергеев Ю.Н., Кулеш В.П. Проблемы цикличного и стационарного развития цивилизации в глобальных моделях // Биосфера. – 2017. – № 9. – С. 13–47.
- 3 Александров А.Г. Аспекты демографических и социально-экономических процессов как индикаторы качества жизни // Journal of Siberian Medical Science. – 2008. – №1. – С. 20–25.
4. Ковалев Е. Глобальная продовольственная проблема // Мировая экономика и международные отношения. – 2004. – №10. – С. 26–34.
- 5 Лысак М.А. Продовольственная проблема и пути ее решения в мире // Академия Естествознания. – 2013. – № 3. – С. 1545–1549.
- 6/. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. – Москва: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – 1082 с.
7. Республика Казахстан. Закон РК. Об охране окружающей среды: от 15 июля 1997 года №160-І.

Поступила 10 сентября 2018 г.

МРНТИ 31.23.39

УДК 547.984

ТЕХНОЛОГИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ПОЛИФЛАВАНОВ

Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

e-mail: rmuz@webmail.kz

В статье представлены данные о перспективности промышленного извлечения растительных полифлаванов, и возможностям использования их в качестве эффективных импортозамещающих противоопухолевых, противовоспалительных, ранозаживляющих, антибактериальных, противовирусных и гепатопротекторных фитопрепаратов. На основании приведенных результатов фитохимического анализа основных структурных типов биологически активных веществ казахстанских видов Polygonum L., предложена химическая схема селективного выделения и хроматографического разделения полифлаванов указанных растений. Приведены сравнительные данные выхода целевой группы БАВ, по разработанной нами технологии и классическим методам, доказывающие значительно более высокую селективность предлагаемой методики (снижение содержания сопутствующих веществ не менее чем на 23–27 %). Представлены результаты оптимизации технологии селективного извлечения растительных полифлаванов, эффективной при одновременном присутствии различных структурных типов биологически активных веществ (выявлены: оптимальный экстрагент, максимально извлекающий целевую группу БАВ; оптимальное соотношение сырье – экстрагент; оптимальный осадитель; оптимальные температура, время и режим процесса; оптимальная препаративно-хроматографическая система для окончательной очистки, анализа и стандартизации целевой группы БАВ). Экспериментально доказано, что представленные данные позволяют повысить степень извлечения полифлаванов из растений в 1,56–1,64 раза, в сравнении с общепринятыми методиками.

Ключевые слова: Polygonum L., полифлаваны, фитохимия, биологически активные вещества, экстракция, технология, фитопрепарат.

Мақалада өсімдік полифлавандарды өнеркәсіптік алудың келешегі және оларды тиімді импорт алмастырушы қолданудың мүмкіншіліктері, сондай-ақ ісікке қарсы, қабынуға қарсы, жараны жазатын, антибактериалды, антивирусты және гепатопротекторлы фитопрепараттар туралы мәліметтер келтірілген. Polygonum L. биологиялық белсенді заттарының негізгі құрылымдық типтерінің фитохимиялық талдауынан келтірілген нәтижелері негізінде, көрсетілген өсімдіктердің полифлавандарын хроматографиялық бөлу мен іріктемелі шығарудың химиялық сызбасы ұсынылды. Ұсынылатын әдістеменің (23-27 %-дан кем емес серіктес заттардың құрамының төмендеуі) айтарлықтай жоғары іріктелуін дәлелдейтін, біздің жасаған технологиялар мен классикалық әдістері бойынша, биологиялық белсенді заттардың мақсатты топтарын бөлудің салыстырмалы мәліметтері келтірілді. Биологиялық белсенді заттардың әртүрлі құрылымдық типтерінің (қолайлы экстрагент, ББЗ мақсатты топтарын максималды шығарушы; экстрагент – шикізат оптимальды қатынасы; негізгі-қышқылды және тұзды седиментацияға арналған қолайлы тұндырғыш; процестің оптимальды температурасы, уақыты мен режимі анықталды; ББЗ-дың мақсатты топтарын соңғы тазалауға, талдауға және стандартизациялауға арналған оңтайлы препараттық хроматографиялық жүйе анықталды) бір уақытта қатысуында тиімді, өсімдік

полифлавандарын іріктемелі алу технологияларын оңтайландыру нәтижелері көрсетілген. Берілген мәліметтерде жалпы қабылданған әдістемемен салыстырғанда өсімдіктерден полифлавандарды алу дәрежесін – 1.56–1.64 есе арттыруға мүмкіндік беретіндігі экспериментальды дәлелденді.

Тірек сөздер: *Polygonum L.*, полифлавандар, фитохимия, биологиялық белсенді заттар, экстракция, технология, фитопрепарат.

The article represents the data on promising outlook of commercial extraction of polyflavans of plant origin and opportunities to use them as effective import-substituting antitumor, anti-inflammatory, wound-healing, antibacterial, antiviral and hepatoprotective phytopreparations. Based on the represented results of phytochemical analysis of the principal types of biologically active substances of Polygonum L. species, chemical pattern of selective extraction and chromatographic separation of polyflavans of the specified plants has been suggested. Comparative data on output of target group of biologically active substances are represented based on process method developed by us; the data proves significantly higher selectivity of the proposed method (reduction of the content of related substances not less than by 23-27 %). The results of optimizing the technology of selective extraction of natural polyflavans, effective at the presence of different structural types of biologically active substances (revealed: optimal extractant extracting target group of biologically active substances at most; optimal ration raw material-extractant; optimal precipitator; optimal temperature, time and process conditions; the optimal preparative-chromatographic system for the final purification, analysis and standardization of the target BAS group) have been represented. It has been experimentally proved that represented data allows to increase polyflavans extraction from plants by 1.56–1.64 times compared to conventional methods.

Keywords: *Polygonum L.*, polyflavans, phytochemistry, biologically active substances, extraction, technology, phytopreparat.

В ряду природных высокоэффективных лекарственных средств с низкой токсичностью, особенно препаратов избирательного действия, достойное место принадлежит природным проантоцианидинам (полифлаванам). Об этом свидетельствуют многочисленные литературные данные о биологической активности полифлаваносодержащих растений, индивидуальных проантоцианидинов и суммарных фитопрепаратов на их основе. Помимо использования в кожевенной промышленности, полифлаваны могут применяться как стабилизаторы коллоидных систем, детоксиканты и вяжущие средства в медицине [1, 2]. Описана зависимость противоопухолевой активности от структуры и молекулярной массы полифлаванов [3–5], установлено, что их антивирусная и антибактериальная активности связаны с наличием и взаимным расположением фенольных ОН-групп [2, 6, 7]; выявлены высокие гепатопротекторная, противовоспалительная, ранозаживляющая активности проантоцианидинов и их кровоостанавливающее действие [1, 8–10]. Широкий спектр терапевтической активности природных полифлаванов и их низкая токсичность определяют актуальность исследования растительных проантоцианидинов.

Цель исследования: создать универсальную по отношению к типу используемого сырья и состава сопутствующих типов БАВ, технологию селективного извлечения природных полифлаванов для отечественной фармпромышленности.

Объектами исследования были полифлаваны казахстанских видов *Polygonum minus* Huds., *Polygonum songoricum* Schrenk и *Polygonum viviparum* L., имеющих промышленные запасы на территории Республики Казахстан.

Изучаемые растения были высушены в естественных условиях, измельчены до размеров частиц 5–7 мм, для последующей экстракции различными по полярности и составу экстрагентами и количественным фитохимическим анализом на основные типы

биологически активных веществ. Такая методологическая последовательность аналитических процедур была необходима для определения структурных типов растительных веществ, от которых предстояло избавляться при создании эффективного метода селективного выделения суммы полифлаванов. Количественный фитохимический анализ осуществляли по методикам Государственной фармакопеи Казахстана и общепринятым методам [11, 12], полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты фитохимического исследования основных групп БАВ в изучаемых видах растительного сырья, %

Структурный тип растительных веществ	Вид растительного сырья		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
Алкалоиды	0,36	0,29	0,23
Антрахиноны	2,47	4,15	3,78
Белки	13,86	11,92	11,14
Гидролизуемые танины	5,77	8,03	6,27
Ксантоны	0,14	0,31	0,22
Кумарины	1,95	2,34	2,67
Полисахариды	11,12	8,57	9,19
Полифлаваны	18,51	16,86	23,28
Сапонины	0,49	0,27	0,33
Фенолокислоты	0,73	1,02	0,61
Флавоноиды	4,94	4,63	5,54
Эфирные масла	0,15	0,21	0,17

Анализ представленных экспериментальных данных показывает высокое содержание целевой группы БАВ по всех трех видах растительного сырья, достаточное для возможного промышленного выделения полифлаванов.

Для оптимизации химизма в повышении полноты и селективности извлечения полифлаванов из отобранных природных источников, были изучены: влияние природы экстрагента на максимальное извлечение проантоцианидинов, влияние соотношения растительное сырье – экстрагент; влияние типа и концентрации осадителя для их седиментации.

Для подбора оптимального экстрагента, максимально извлекающего целевую группу биологически активных веществ, предварительно высушенное растительное сырье измельчали до размеров частиц 5-7 мм, заливали трехкратными (v/v) количествами различных по степени полярности экстрагентов, и нагревали в течение 2 часов при температурах их кипения. Для варианта водной экстракции, дополнительно изучили влияние pH экстрагента (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты анализа общих экстрактов на содержание полифлаванов, в % от содержания в растении

Экстрагент	Выход полифлаванов, %		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
Вода (рН 6)	34,8	37,1	36,3
Вода (рН 7)	35,6	38,4	37,5
Вода (рН 8)	37,2	41,3	40,1
50% этиловый спирт	49,7	53,6	52,4
Этиловый спирт	45,5	48,7	50,7
50 % ацетон	56,9	60,1	58,3
Ацетон	51,2	54,9	52,9
Диэтиловый эфир	38,3	42,8	40,7
Диоксан	41,1	44,5	43,6
Этилацетат	35,9	38,6	36,2

Сравнение приведенных в таблице 2 данных показывают, что выход полифлаванов в кислой среде снижается на 0,8–1,3 %, в то время как подщелачивание экстрагента вызывает увеличение выхода целевых БАВ на 1,6–2,9 %. В целом, по степени извлечения полифлаванов, для их селективного выделения, экстрагенты следует расположить в следующий ряд их эффективности: 50% водный ацетон > ацетон > 50 % водный этанол > этиловый спирт > диоксан > эфир диэтиловый > вода подщелоченная, рН 8 > вода очищенная > вода подкисленная, рН 6 > этилацетат. Наиболее эффективным растворителем, для каждого из изучаемых видов растительного сырья являлся 50 % водный ацетон. Кроме того, доказана перспективность использования в технологии селективного извлечения целевой группы БАВ – подщелоченных водно-органических растворителей.

Для определения оптимального объемного соотношения растительное сырье – экстрагент, исследование проводили при соотношениях от 1:3 до 1:10 (v/v), при температуре кипения растворителя в течение 2 часов. Содержания полифлаванов в полученных экстрактах проводили фармакопейным методом перманганатометрического титрования. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты анализа экстрактов на содержание полифлаванов, при различном соотношении растительное сырье-экстрагент, в % от содержания в растении

Экстрагент / соотношение	Выход полифлаванов, %		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
50 % водный ацетон / 1:3	58,1	62,9	61,3
50 % водный ацетон / 1:5	59,5	64,4	63,1
50 % водный ацетон / 1:7	60,2	65,2	64,0
50 % водный ацетон / 1:10	60,6	65,8	64,7

Сравнение приведенных в таблице 3 результатов доказывает, что оптимальным соотношением растительное сырье : экстрагент для максимальной степени извлечения полифлаванов, при использовании подщелоченного 50 % водного ацетона – является 1:5 (v/v), причем, дальнейшее увеличение выхода целевых БАВ, в каждом случае, при большем объемном содержании экстрагента – незначительно, и, как следствие, экономически не эффективно.

Для выявления возможностей дробной седиментации целевой группы БАВ из общих водно-ацетоновых экстрактов, было изучение влияния структуры и концентрации ионизирующих и комплексообразующих добавок. Исследовали возможности дробной седиментации полифлаванов – различными концентрациями хинина сульфата, солянокислого формальдегида, нитрозометилуретана и щелочного раствора 2,4,5-тринитрофенола (таблица 4):

Таблица 4 – Выход полифлаванов при седиментации из общих водно-ацетоновых экстрактов, в % от содержания в растении

Осадитель / концентрация	Выход полифлаванов, %		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
Хинина сульфат 3 %	72,5	75,8	74,4
Хинина сульфат 5 %	75,6	78,5	78,2
Хинина сульфат 7 %	77,0	80,2	79,1
Хинина сульфат 10 %	77,8	81,3	79,5
20 % солянокислый формальдегид	78,1	82,2	79,4
30 % солянокислый формальдегид	80,3	83,9	81,2
40 % солянокислый формальдегид	81,4	84,8	82,3
Нитрозометилуретан 3 %	73,8	78,7	75,6
Нитрозометилуретан 5 %	76,0	79,2	77,2
Нитрозометилуретан 7 %	77,6	80,5	79,0
Нитрозометилуретан 10 %	78,9	81,3	80,1
2,4,5 тринитрофенол 3 % в 5 % КОН	80,1	83,4	81,3
2,4,5 тринитрофенол 5 % в 5 % КОН	81,8	85,6	83,4
2,4,5 тринитрофенол 7 % в 5 % КОН	83,5	86,7	84,8
2,4,5 тринитрофенол 10 % в 5 % КОН	84,3	87,2	85,4

Результаты таблицы 4 показывают, что по степени эффективности ионизирующих и комплексообразующих добавок для седиментации полифлаванов, их можно расположить в следующий ряд: 2,4,5-тринитрофенол > солянокислый формальдегид > нитрозометилуретан > хинина сульфат. При общей закономерности увеличения выхода полифлаванов с повышением концентрации седиментационного реагента, оптимальные концентрации

каждого из них различны – для хинина сульфата – 5 %, для солянокислого формальдегида – 40%, для нитрозометилуретана – 10 % и для щелочного раствора 2,4,5-тринитрофенола – 7 %. Оптимальным осадителем для выделения растительных полифлаванов, вне зависимости от вида используемого сырья, на основании экспериментальных данных является – 7 % щелочной раствор 2,4,5 тринитрофенола.

Для выявления оптимального температурного режима процесса, изучили выход целевой группы БАВ при двухчасовой термической экстракции в интервале 70-110⁰С, с шагом 5⁰С (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты исследования влияния температуры экстракции на выход суммы полифлаванов в 50% водный ацетон, в % от содержания в растении

Температура, °С	Выход полифлаванов, %		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
70	63,1	64,9	64,3
75	64,3	66,2	65,5
80	65,2	67,1	66,4
85	66,0	68,0	67,3
90	66,5	68,4	67,7
95	66,8	68,6	68,0
100	52,6	58,0	56,1
105	28,4	29,7	33,6
110	7,1	6,2	8,4

Анализ данных таблицы 5 показал, что при экстракции растительного сырья 50% водным ацетоном, вне зависимости от его типа, экономически обоснованный стабильный рост содержания полифлаванов в экстрагенте наблюдается до температуры 80-85 °С; дальнейшее повышение температурного режима экстракции не давало существенного прироста выхода целевой группы БАВ. Было также установлено, что в температурном интервале 100-105 °С, вне зависимости от типа используемого растительного сырья происходит переход от роста содержания полифлаванов, к их резкому снижению и образованию в экстракционном аппарате не растворимого в воде и органических растворителях осадка красно-коричневого цвета, представляющего собой флобафен.

Установление оптимальных временных параметров процесса экстракции при выявленном температурном режиме, осуществляли в интервале от 1 до 8 часов, с шагом 1 час. Результаты исследования представлены в таблице 6.

Из экспериментальных данных таблицы 6 видно, что при увеличении времени процесса экстракции полифлаванов, происходит прямо-пропорциональное повышение степени их извлечения из растительного сырья. Оптимальным временем процесса следует считать четырех-часовую экстракцию полифлаванов в температурном режиме (80-85 °С). Влияние pH процесса оценивали в интервале от 9 до 12 с шагом pH 0.5 (таблица 7).

Таблица 6 – Результаты исследования влияния времени экстракции на выход суммы полифлаванов в 50 % водный ацетон (1:5 v/v, 85 °С), в % от содержания в растении

Время экстракции	Выход полифлаванов, %		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
1	61,5	64,3	62,8
2	66,0	68,0	67,3
3	68,8	71,1	70,2
4	70,3	73,7	72,8
5	71,2	74,6	73,6
6	71,7	75,3	74,2
7	72,1	75,8	74,5
8	72,4	76,2	74,7

Таблица 7 – Результаты исследования влияния pH экстракции на выход суммы полифлаванов в 50% водный ацетон (1:5 v/v, 85 °С, 4 часа), в % от содержания в растении

pH экстракции	Выход полифлаванов, %		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
9,0	70,3	73,7	72,8
9,5	70,7	74,3	73,3
10,0	71,1	74,8	73,8
10,5	71,4	75,2	74,2
11,0	71,6	75,5	74,4
11,5	71,8	75,7	74,6
12,0	71,9	75,9	74,7

Анализ данных таблицы 7 показал, что выход целевой группы БАВ прямо-пропорционален уровню щелочности экстрагента, а экономически обоснованным интервалом pH, при селективном извлечении растительных полифлаванов 50% водным ацетоном наблюдается до pH процесса 10,0–10,5. Определение оптимальной кратности и оптимального режима экстракции осуществляли в прерывном или непрерывном режиме с последующей дробной седиментацией полифлаванов 7% щелочным раствором 2,4,5 тринитрофенола. Анализ содержания полифлаванов проводили фармакопейным методом (таблица 8):

Представленные в таблице 8 экспериментальные данные указывают на экономическую эффективность проведения процесса селективного извлечения полифлаванов из природного сырья в режиме 4-х часовой стадийной экстракции (4 раза по 1 часу); при использовании в качестве экстрагента водного ацетона с дозированным добавлением в экстрактор растворителя.

Таблица 8 – Результаты исследования влияния режима и кратности экстракции на выход суммы полифлаванов, в % от содержания в растении

Режим и кратность экстракции	Выход полифлаванов, %		
	<i>Polygonum minus</i>	<i>Polygonum songoricum</i>	<i>Polygonum viviparum</i>
1xN / 2,4,5 тринитрофенол 7 % в 5 % КОН	80,5	83,0	82,1
1xN/2 / 2,4,5 тринитрофенол 7 % в 5 % КОН	84,8	87,2	86,7
N/1 / 2,4,5 тринитрофенол 7 % в 5 % КОН	92,3	93,6	95,4

При изучении возможностей разделения суммы выделенных полифлаванов, их анализа и стандартизации, было показано, что наилучшей ВЭЖХ хроматографической системой в условиях обращенно-фазового процесса является: колонка Hypersil SAS (C1) (3 мкм), в качестве подвижной фазы – вода–ацетонитрил–изопропиловый спирт (85:14:1 v/v), содержащей 0.05 моль/л триэаноламина, при расходе подвижной фазы 1 мл/мин, с использованием УФ-детектора (280 нм).

Таким образом, разработана универсальная по отношению к типу растительного сырья, технология селективного извлечения полифлаванов: четырехчасовая стадийная (4 раза по 1 часу) термическая экстракция растительного сырья 50 % водным ацетоном (1:5 v/v) при температуре 80–85 °С, с подщелачиванием экстрагента до pH 10.0–10.5 и последующим осаждением суммы полифлаванов 7 % 2,4,5 тринитрофенолом в 5 % калия гидроксиде.

Апробация выявленных оптимальных химических и термодинамических параметров технологии селективного извлечения сумм растительных полифлаванов, показала повышение степени их извлечения в 1,52–1,75 раз в сравнении с общепринятыми методиками, вне зависимости от вида растительного сырья и сопутствующих структурных типов растительных БАВ в процессе извлечения.

Литература:

1. Dewick P.M. Medicinal natural products. – N.-Y.: Wiley, 2009. – 540p.
2. Brahmachari G. Chemistry and pharmacology of naturally occurring bioactive compounds. – N.-Y.: CRC Press, 2013. – 582 p.
3. Alagarsamy V. Pharmaceutical chemistry of natural products. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – 792 p.
4. Yu R.-J., Liu H.B., Yu Y. Anticancer activities of proanthocyanidins from the plant *Urceola huaitingii* and their synergistic effects in combination with chemotherapeutics // *Fitoterapia*. – 2016.– Vol. 112. – P.175–182.
5. Nandakumar V., Singh T., Katiyar S.K. Multi-targeted prevention and therapy of cancer by proanthocyanidins // *Cancer Lett.* – 2008. – Vol. 269. – P. 378–387.
6. Gescher K., Hensel A., Hafezi W. Oligomeric proanthocyanidins from *Rumex acetosa* L. inhibit the attachment of herpes simplex virus type-1 // *Antivir. Res.* – 2011. – Vol. 89. – P. 9–18.
7. Alshaibani D., Zhang R., Wu V.C.H. Antibacterial characteristics and activity of *Vaccinium macrocarpon* proanthocyanidins against diarrheagenic *Escherichia coli* // *J. Funct. Foods*. – 2017. – Vol. 39. – P. 133–138.
8. Sobeh M., Mahmoud M.F., Abdelfattah M.A.O. A proanthocyanidin-rich extract from *Cassia abbreviata* exhibits antioxidant and hepatoprotective activities in vivo // *J. Ethnopharmacol.* – 2018. – Vol. 213. – P. 38–47.

9. Diouf P.N., Stevanovic T., Cloutier A. Study on chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory activities of hot water extract from *Picea mariana* bark and its proanthocyanidin-rich fractions // Food Chem. – 2009. – Vol. 113. – P. 897–902.
10. Chen C., Somavat P., Singh V. Chemical characterization of proanthocyanidins in purple, blue, and red maize coproducts from different milling processes and their antiinflammatory properties // Ind. Crop. Prod. – 2017. – Vol. 109. – P. 464–475.
11. Государственная фармакопея Республики Казахстан. Т.1. – Алматы: Жибек жолы, 2008.– С. 592–609.
12. Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю. Биологически активные вещества растений. Выделение, разделение, анализ. – Алматы: Атамұра, 2006. – 438 с.

Поступила 17 сентября 2018 г.

УДК 541.64

ГРНТИ 31.25.17

INFLUENCE OF MONOMERS ACTIVITY ON THE STRUCTURE FORMATION AND PROPERTIES OF POLYMERIC NETWORKS

Mun G.A.¹, Yermukhambetova B.B.¹, Alikulov A.¹, Suleimenov I.E.², Park Kinam³

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

²Almaty University of Power Engineering & Telecommunications, Almaty, Republic of Kazakhstan

³Purdue University, West Lafayette, USA

The effect of comonomer activity on the formation of the structure of hydrogels and their physicochemical properties was studied. The absolute values of the kinetic constants of the addition of radicals of various nature to vinyl ethers are determined by the spin trap method. It is shown that the low activity of such monomers in radical copolymerization is largely due to their pronounced electron-donor properties. The main regularities of the formation of the structure of polymer networks in the process of radiation three-dimensional copolymerization of vinyl ether of glycol (VEEG) with monomers and cross-linking agents (CA) of various nature were studied. The main parameters of polymer networks are determined depending on the radiation dose, the nature of the comonomer and CA. It is established that the presence of significant differences in the reactivity of comonomers is accompanied by the formation of a heterogeneous structure of polymer networks in the process of their three-dimensional copolymerization. It was shown that the crosslinking density of polymer networks substantially depends on the activity of comonomers.

Keywords: comonomer activity, spin trap, kinetic constants, hydrogels, structure, irradiation dose, swelling degree, heterogeneity.

Гидрогельдердің құрылымының қалыптасуына және олардың физика-химиялық қасиеттеріне сомономерлер белсенділігінің әсері зерттелді. Спинді тұзақ әдісімен әртүрлі табиғаттағы радикалдардың қарапайым винил эфирлеріне қосылуының кинетикалық тұрақтылығының абсолюттік мәндері анықталды. Мұндай мономерлердің радикалды сополимерлеуде белсенділігінің төмендігі айтарлықтай дәрежеде олардың айқын көрінетін электрондық-донорлық қасиеттерімен байланысты екендігі көрсетілді. Гликольдің винил эфирінің (ЭГВЭ) түрлі табиғаттағы мономерлермен және тігуші агенттерімен (ТА) радиациялық үшөшемді сополимерлеу үдерісінде полимерлік торлар құрылымының қалыптасуының негізгі заңдылықтары зерттелді. Сәулелендіру дозасына, сомонер мен ТА табиғатына байланысты полимерлік торлардың негізгі параметрлері анықталды. Сомономерлердің реакциялық қабілеттілігінде елеулі айырмашылықтардың болуы полимерлік торлардың үшөшемді сополимерлеу үдерісінде біртекті емес құрылымының қалыптасуымен қатар жүретіні анықталды. Бұл ретте полимерлі торлардың тігілу тығыздығы сомономерлердің белсенділігіне айтарлықтай тәуелді екендігі көрсетілді.

Тірек сөздер: сомономерлердің белсенділігі, спинді тұзағы, кинетикалық тұрақтылар, гидрогельдер, құрылым, сәулелену дозасы, ісіну дәрежесі, әртектілік.

Исследовано влияние активности сомономеров на формирование структуры гидрогелей и их физико-химические свойства. Методом спиновой ловушки определены абсолютные значения кинетических констант присоединения радикалов различной природы к простым виниловым эфирам.

Показано, что низкая активность таких мономеров в радикальной сополимеризации в значительной степени обусловлена их ярко выраженными электронно-донорными свойствами. Исследованы основные закономерности формирования структуры полимерных сеток в процессе радиационной трехмерной сополимеризации винилового эфира гликоля (ВЭЭГ) с мономерами и сшивающими агентами (СА) различной природы. Определены основные параметры полимерных сеток в зависимости от дозы облучения, природы сомономера и СА. Установлено, что наличие существенных различий в реакционной способности сомономеров сопровождается формированием неоднородной структуры полимерных сеток в процесса их трехмерной сополимеризации. При этом показано, что плотность сшивания полимерных сеток существенно зависит от активности сомономеров.

Ключевые слова: *активность сомономеров, спиновая ловушка, кинетические константы, гидрогели, структура, доза облучения, степень набухания, неоднородность.*

Nowadays the hydrophilic polymeric networks (polymer hydrogels) due to the complex of benefit physico-chemical properties attract a wide attention of specialists working in various fields of science, medicine and technology [1–3]. However, the spectrum of available polymer hydrogels is quite limited and presented mainly by crosslinked polymers based on N-vinylpyrrolidone, acrylamide, acrylic acids and a few another. The new neutral hydrogels based on vinyl ethers of glycols (VEG) have been obtained by γ -initiated polymerization method [4, 5]. The general regularities of structure formation of the hydrogels have been found and some aspects of practical medicine applications have been studied [6]. These hydrogels' properties modification can be reached by the copolymerization of VEG with other monomers that differ by a chemical structure and monomer and cross-linking agent activity. Such hydrogels have almost not described in scientific literature.

The aim of present work is to study the co-monomers activity influence on the structure formation process and physico-chemical properties of polymeric networks. The experimental methodology has been earlier described in refs [4, 5].

It is known that vinyl ethers are low active monomers in the radical polymerization reactions. But the reasons of such behavior have not been determined until now. It is connected with the absence of direct quantitative information about the kinetics of their chemical activities in reactions with radicals of different nature.

In recent years the spin-trapping method is used in order to obtain this information [5, 7]. The key point of this method is following: in the system with short time living radical, for example α -cyanisopropyl $D^\bullet$, the spin-trap is injected. We have used the 2-methyl-2-nitrosopropan (MNP or T) as spin-trap in our work. The spin-trap possesses to catch rapidly the active radicals with formation of stable nitroxyl radicals - spin adducts (a_D). The ESR-spectrum of adducts depends on the caught radical structure (Figure 1).

It allows us to determine the nature of the radical. In the presence of monomer the radical D is able to accept the monomer molecule with formation of corresponding gain radical M, which also can be caught by the spin-trap with formation of corresponding adduct a_M . The rate of these adducts collection on the initial linear process stages (Figure 1) is connected with MNP and monomer concentrations as follow (1):

$$\frac{d[a_M]}{dt} / \frac{d[a_D]}{dt} = \frac{k_{DM}[M]}{k_{DT}[T]} \quad (1)$$

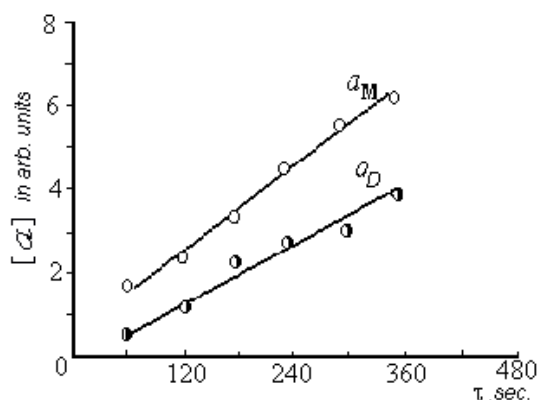


Figure 1 – Initial part of accumulation curves of adducts a_M and a_D forming in the system MNP–VBE at 308 K. [VBE]=8,71 mol/l; [MNP]=0,005 mol/l

In this equation (1) the spin-trap constant k_{DT} is known from literature [10], therefore the solution of (1) allows to determine the addition constant of active radical to monomers (k_{DM}). The addition rate absolute constants of α -cyanisopropyl ($D^\bullet$), cyclohexyloxycarboxyl ($C^\bullet$) and tert-butyl ($r^\bullet$) radicals to vinyl ether of ethylene glycol (VEEG), divinyl ether of diethylene glycol (DVEDEG), vinyl butyl ether (VBE) and methylmethacrylate (MMA) radicals determined by this method are shown in table 1.

Table 1 – The addition rate absolute constants of α -cyanisopropyl ($D^\bullet$, 308 K), cyclohexyloxycarboxyl ($C^\bullet$, 308 K) and tert-butyl ($r^\bullet$, 299 K) radicals to monomers ($m^3 \cdot kmol^{-1} \cdot c^{-1}$)

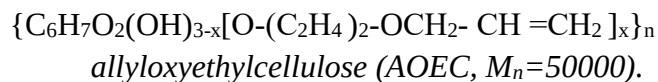
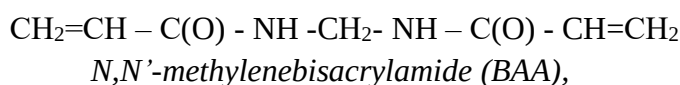
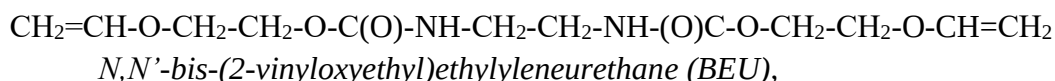
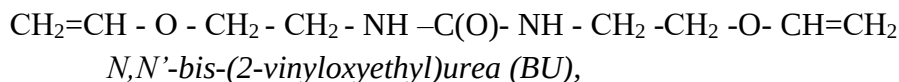
monomer	k_{DM}	k_{CM}	k_{rM}
VBE	$1,0 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^4$	$< 4,0 \cdot 10^1$
VEEG,	$1,0 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^4$	$< 4,0 \cdot 10^1$
DVEDEG	$1,9 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^4$	$< 4,0 \cdot 10^1$
MMA	$1,1 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^2$	$5,4 \cdot 10^5$

It is seen that the polar factors play the dominating role in interaction of radicals with monomer. So, the electron-accepting $C^\bullet$ radical attaches to vinyl ethers with enough high rates, but for the electron-accepting MMA the kinetic constant value decreases on two orders. For tert-butyl radical with bright electron-donating properties the opposite case is observed. It attaches to MMA with high constant 10^5 but this constant is decreased on 4 order for vinyl ethers. It proves the bright electron-donating properties of vinyl ethers. The electron-neutral radical D attaches to all of monomers with approximately equal rate.

Thus, according to the obtained data, the vinyl ether low activity in radical polymerization reactions is connected with their bright electron-donating properties.

The main hydrogel synthesis method is the three-dimensional radical polymerization in presence of bifunctional compound as cross-linking agent (CA). But the question about the nature CA influence on the structure formation and properties of polymeric hydrogels is studied not so good until now.

In order to clarify this question the various structure and activity divinyl compounds as CA were used to synthesize the VEG hydrogels such as: three CA of them - DVEDEG, divinyl derivative of urea and urethane:



Three of them DVEDEG, divinyl urea and urethane derivatives are vinyl ethers, BAA is acrylic compound and AOEC is a polymer.

As an example the three-dimensional polymerization of VEEG in the presence of BEU as a CA results are shown in the Figure 2. It is seen from the figure that the gel-fraction yield monotonously increases and equilibrium swelling degree (α) decreases. At the same time the elasticity increases.

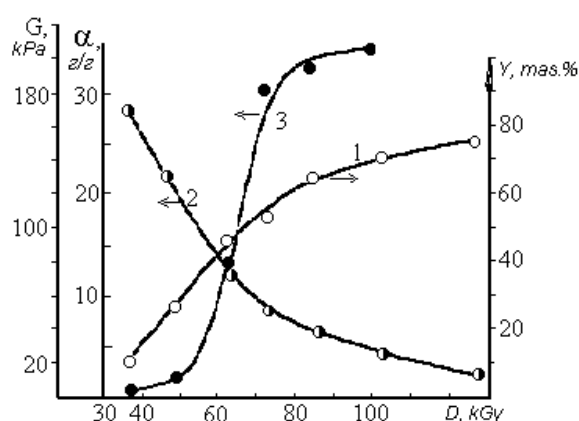


Figure 2 – Dependence of the yield gel fraction (1), degree of swelling (2) and elasticity modul (3) on the irradiation dose for crosslinked polymer of VEEG forming in the presence of BEU as a CA

The similar data have been obtained with DVEDEG and BU that used as cross-linking agents. Thus, for hydrogels synthesized in the same conditions the quantitative coincidence of both the copolymerization parameters and their physico-chemical properties have been observed.

Consequently, the use of CA of different structure with similar reaction ability of vinyl bonds does not influence the structure formation of polymeric hydrogels.

At the transition to BAA that related to high active acrylic monomers the opposite data have been observed. Namely the swelling degree α and cross-linking degree (parameter n_c) pass through maximum and minimum respectively and gel-fraction yield increases during the increasing of irradiation dose (Figure 3). It can be supposed that the reason of observed effects is the peculiarities of three-dimensional radical copolymerization in the system VEEG-BAA with significant difference in monomer and CA activities. BAA as a more reactive agent is consumed at initial conversion degrees. It is accompanied by the formation of high-density network (low α and high n_c). During BAA consumption the polymerization rate decreases and weakly cross-linked network is formed, α is increased to some maximum value and n_c is decreased to minimum. Further with irradiation the cross-linking processes in the structure begin to predominate that lead to the α decrease and parameter n_c increase. So then, the significant difference between the monomer and CA activities is accompanied by more inhomogeneous network formation in comparison with systems in which co-monomer activities are similar.

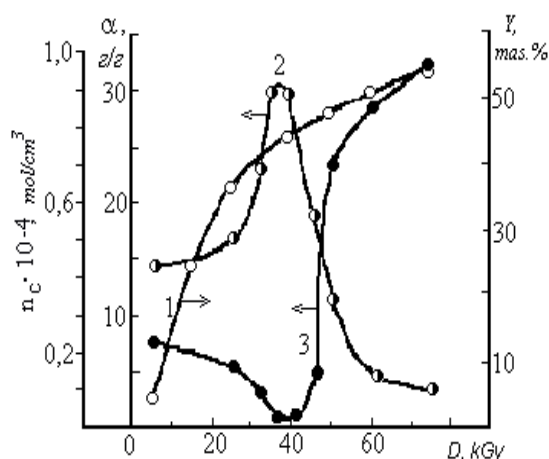


Figure 3 – Dependence of the yield gel fraction (1), degree of swelling (2) and cross-linking degree (parameter n_c) (3) on the irradiation dose for crosslinked polymer of VEEG forming in the presence of BAA as a CA

Practically for all CA the increasing of their concentrations in the reaction mixture leads to the gel-fraction yield increasing and the magnitude α decreasing because of the cross-linking density increasing. The exception is the CA of polymeric nature – AOEC. The AOEC concentration increasing in the feed mixture leads to the increasing of the α value. It is caused by its polymeric nature, it means that in the structure formation process it form “strict long cross-strut” between network macrochains.

The regularity caused by difference of initial monomer reaction activity have been found also for three-dimensional copolymerization of VEEG with sodium acrylate (NaAc) and MMA using DVEDEG as cross-linking agent. In order to estimate the relative activity of monomers in all systems, the binary copolymerization has been investigated in details. It has been found that the

composition of copolymers formed is enriched by NaAc and MMA in corresponding systems. The calculation of copolymerization constants showed that VEEG is essential less active in comparison with NaAc and MMA. The copolymerization rate depends on the more active comonomer concentration and has a maximal value at initial stages of conversion. At the same time the conversion inhomogeneity of copolymers is observed. It means that the copolymer composition is enriched by low active component VEEG.

Novel polymeric hydrogels as typical polyelectrolyte networks have much higher values α (until 2000 ml/g) in comparison with neutral hydrogels PVEEG. Ionic contribution of NaAc monomer units into whole swelling pressure causes it. But, how it can be seen from the Figure 4, with NaAc concentration increasing in the feed mixture the abnormal dependence is observed, namely the equilibrium swelling degree essential is decreased (curves 1, 2) instead of increasing. Following causes the observing phenomenon. At increasing of active acrylic monomer content the three-dimensional network cross-linking density is also increased. It is depresses the network charges influence. It is proved by the network swelling data of these hydrogels in 3 N salt solution (curves 3,4) in conditions of depressing the ionic contribution to the whole swelling pressure.

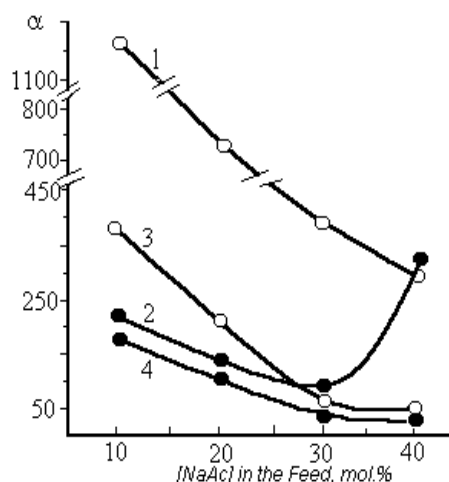


Figure 4 – Dependence of the equilibrium swelling degree in water (1,2) and in 3 N salt solution (NaCl) (3,4) on NaAc concentration in the feed mixture.

The irradiation dose, kGy: 18,4 (1,3); 36,7 (2,4). [CA]=2 mol. %

The essential difference between VEEG and NaAc is a reason of abnormal extremal form of dependence curves α , G and n_c as functions of irradiation dose. It is in accordance with the data obtained for system with BAA and it is connected with cross-linking density dependence versus more active monomer concentration.

Thus, the structure of inhomogeneous networks synthesized from monomers with essential difference in an activity is governed by during synthesis process. So, the polymer network contained the low and high cross-linking degree phases is formed.

In this work the methylmethacrylate fragments have been introduced in three-dimensional copolymerization with DVEDEG as a CA for improving of polymeric hydrogels mechanical properties and regulation of the swelling kinetic. The same is for VEEG-BAA, VEEG-NaAc systems, the dependence “ α - vs. reaction duration” and n_c , in that case, are non-monotonous but they are passed through the maximum and minimum respectively (Figure 5). Consequently the

three-dimensional VEEG-MMA polymer structure is also inhomogeneous nature and contains the phases with various cross-linking density and hydrophobic-hydrophobic balance.

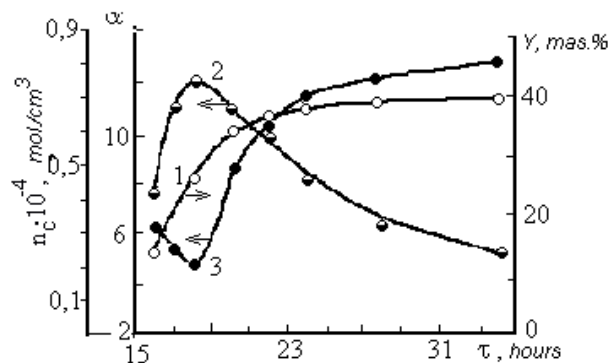


Figure 5 – Dependence of the yield gel fraction (1), degree of swelling (2) and cross-linking degree (3) on reaction duration for crosslinked copolymer of VEEG-MMA. $[CA] = 2$ mol. %; $[VEEG]:[MMA] = 95:5$, mol. %

The comparison of data on the swelling kinetics of VEEG and VEEG-MMA hydrogels in water reveals that the introduction of hydrophobic fragments of MMA let us to regulate the swelling rate of hydrogels. It takes longer time to reach the equilibrium α value.

Thus, in the present work the new neutral and ionic polymeric hydrogels based on vinyl ethers with regulated structure and properties were obtained by copolymerization of monomers with different chemical properties and activities. It was found that the essential distinction in the reaction ability of vinyl ether of glycols and co-monomers and CA influence the structure formation specifics of the polymeric hydrogels and their physico-chemical parameters.

References:

- 1 Kokufuta E. Novel applications for stimulus-sensitive polymer gels in the preparation of functional immobilized biocatalysts // *Adv. Polym. Sci.* – 1993. – Vol. 110. – P.157–177.
- 2 Osada Y., Ross-Murphy S.B. Intelligent gels // *J. Scientific American.* – 1993. – Vol. 268, № 5. – P. 82–87.
- 3 Offenbrite R.M. (Editor-in-Chief), Park K., Okano T. (Editors). *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook.* – Springer, 2010. – 423 p.
- 4 Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Golubev V.B. On the activity of monomers and polymers on the basis of vinyl ethers of glycols in radical reactions // *Macromol. Chem.* – 1991. – 193. – P. 1117–1122.
- 5 Nam I.K., Mun G.A., Urkimbaeva P.I., Nurkeeva Z.S. γ -Rays-induced synthesis of hydrogels of vinyl ethers with stimuli-sensitive behavior // *Rad. Phys. Chem.* – 2003 – Vol.66. – P. 281–287.
- 6 Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Sigitov V.B., Mun G.A. Synthesis, characterization and application of hydrogels // *Reports National Academy of Sciences RK.* – 1995. – №2. – P.58–64.
- 7 Golubev V.B., Mun G.A., Zubov V.P. The study of the radical addition reactions to quinones by of the spin trap method // *J. Phys. Chemistry.* – 1986. – Vol.60. – №3. – P.585–589.

Поступила 21 сентября 2018 г.

МРНТИ 31.21.27

УДК 547.057

ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ 4-АМИНОАНИЛИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ N-ЦИТИЗИНИЛ- И N-МОРФОЛИНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Нуркенов О.А.¹, Кулаков И.В.², Сейлханов Т.М.³,
Газалиев А.М.¹, Кожина Ж.М.⁴, Айтан М.Е.⁵

¹Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Республика Казахстан

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Россия

³Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Республика Казахстан

⁴Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Республика Казахстан

⁵Карагандинский государственный технический университет, Республика Казахстан

e-mail: nurkenov_oral@mail.ru, ivanku1@mail.ru, tseilkhanov@mail.ru

В статье приведены данные по гликозилированию 4-аминоанилидных производных N-цитизинил- и N-морфолинилуксусных кислот. Конденсацию проводили в спиртовой среде (этанол) при температуре 70–75 °С, без добавления кислотного катализатора. Выходы продуктов 4-аминоанилидов цитизина и морфолина составили 94 % и 59 % соответственно. Полученный гликозид на основе морфолина, в отличие от гликозида на основе цитизина довольно хорошо очищается методом перекристаллизации. Показано, что образование N-[4-(β-D-глюкопиранозиламино)фенил]-2-морфолиноацетамида происходит примерно в два раза быстрее (3–3,5 часа), чем соединения N-[4-(β-D-глюкопиранозиламино)фенил]-2-морфолиноацетамида, что возможно связано с объемной и разветвленной структурой исходного 4-аминоанилида на основе цитизина. Исследованы строения синтезированных соединений методом ЯМР ¹H-спектроскопии. Показано, что аномерный протон H(1) углеводного остатка проявляется триплетом, характерной для β-аномера и свидетельствующее также о взаимодействии аномерного протона не только с соседним транс-аксиальным протоном при C2, но и с аминным протоном N-H.

Ключевые слова: гликозилирование, 4-аминоанилидные производные N-цитизинил- и N-морфолинилуксусных кислот, ИК- и ЯМР¹H-спектры, протоны, цитизин, морфолин, гликозид, конденсация.

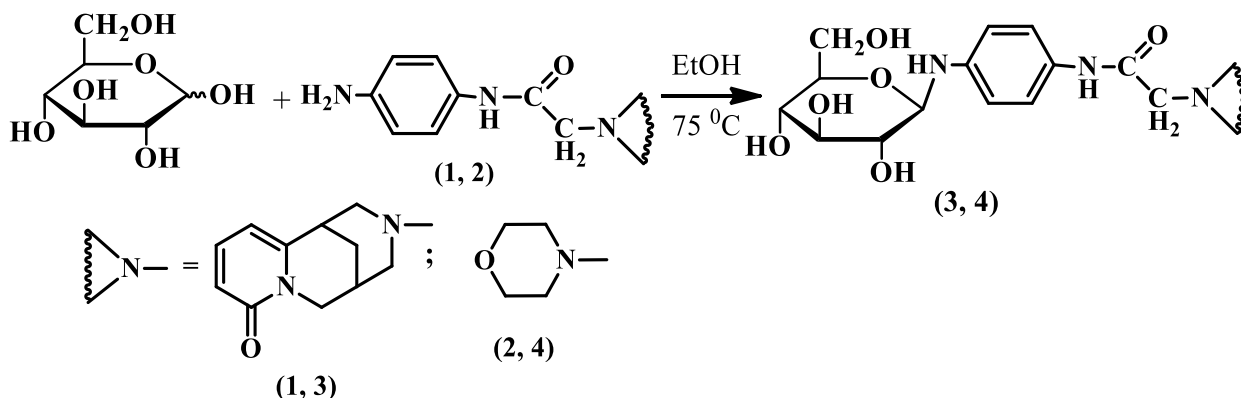
Мақалада N-цитизинил- және N-морфолинилсірке қышқылдарының 4-аминоанилидті туындыларын гликозилдеу туралы деректер келтірілген. Конденсация спирттік ортада (этанол) 70–75 °С температурасында қышқылды катализатор қосуынсыз жүзеге асырылды. 4-аминоанилидтердің цитизин және морфолин өнімдерінің шығымы сәйкесінше 94 % және 59 % құрады. Морфолин негізінде алынған гликозид цитизин негізіндегі алынған гликозидке қарағанда қайта кристалдау әдісімен өте жақсы тазартылады. N-[4-(β-D-глюкопиранозил-амино)фенил]-2-морфолиноацетамидтің түзілуі N-[4-(β-D-глюкопиранозиламино)фенил]-2-морфолиноацетамид қосылысының түзілуіне қарағанда шамамен 2 есе тез жүреді, бұл цитизин негізіндегі бастапқы 4-аминоанилидтің көлемдік және өрілген құрылымымен байланысты болуы мүмкін. Синтезделген қосылыстардың құрылымы ЯМР ¹H-спектроскопия әдісімен зерттелді. Көмірсулардың қалдықтары H(1) аномерлі протоны β-аномердің үшөлшемді сипаттамасы ретінде көрінетіні және сонымен қатар аномерлі протонының C2 көршілес транс-осьтік протонмен ғана емес, сондай-ақ және N-H аминді протонмен де өзара әрекеттесетіндігі дәлелі көрсетілген.

Тірек сөздер: гликозилдеу, *N*-цитизинил- және *N*-морфолинилсірке қышқылының 4-аминоанилидті туындылары, ИҚ- және ЯМР ^1H -спектрлері, протондар, цитизин, морфоллин, гликозид, конденсация.

The article presents data on the glycosylation of 4-aminoanilide derivatives of *N*-cytisine and *N*-morpholinyl acetic acids. Condensation was carried out in an alcohol medium (ethanol) at a temperature of 70–75 °C, without the addition of an acid catalyst. The yields of the products of 4-aminoanilides of cytosine and morpholine were 94 % and 59 %, respectively. The resulting glycoside based on morpholine, in contrast to the glycoside based on cytosine, is fairly well purified by recrystallization. It was shown that the formation of *N*-[4-(β -D-glucopyranosylamino) phenyl]-2-morpholinoacetamide occurs approximately twice as fast (3-3.5 hours) than the compounds *N*-[4-(β -D-glucopyranosylamino) phenyl]-2-morpholinoacetamide, which is possibly related to the bulk and diverted structure of the original 4-aminoanilide on the basis of cytosine. The structures of the synthesized compounds were studied by ^1H NMR spectroscopy. It was shown that the anomeric proton H (1) of the carbohydrate residue manifests itself as a triplet, characteristic of the β -anomer and indicating also the interaction of the anomeric proton not only with the neighboring trans-axial proton at C2, but also with the amino proton N-H.

Key words: glycosylation, 4-aminoanilide derivatives of *N*-cytosine and *N*-morpholinyl acetic acids, IR and NMR ^1H spectra, protons, cytosine, morpholine, glycoside, condensation.

Введение в структуру физиологически активных веществ углеводных фрагментов, не только повышает их водорастворимость и существенно снижает токсичность [1–3], но и, зачастую, позволяет осуществлять целенаправленную транспортировку лекарственного препарата в нужную часть клетки живого организма. Модифицированные производные сахаридов представляют большой научный и практический интерес, поскольку многие из них обладают ярко выраженной биологической активностью широкого спектра действия [4] и находят в настоящее время широкое применение в медицине, например, в качестве эффективных противовирусных и противораковых препаратов [5, 6]. Ранее [7] было показано, что 4-нитроанилидное производное *N*-цитизинилуксусной кислоты восстанавливается до соответствующего 4-аминоанилидного производного. С целью проверки возможности образования на основе некоторых 4-аминоанилидных производных соответствующих аминокликозидов, а также получения новых полифункциональных соединений с заведомо низкой токсичностью были проведены реакции гликозилирования. В качестве исходных синтонов были выбраны простейшие 4-аминоанилидные производные *N*-цитизинил- и *N*-морфолинилуксусных кислот (1, 2).



Конденсацию проводили в спиртовой среде (этанол) при температуре 70–75 °С, без добавления кислотного катализатора. Контроль реакции осуществляли с помощью тонкослойной хроматографии.

Установлено, что образование гликозида (4) происходит примерно в два раза быстрее (3–3,5 часа), чем соединения (3), что возможно связано с объемной и разветленной структурой исходного 4-аминоанилида на основе цитизина (1).

Полученные с выходом около 94 и 59 % гликозиды (3, 4) представляют собой белые мелкокристаллические вещества, растворимые в воде и в большинстве полярных органических растворителях, кроме углеводов. При этом гликозид (4), в отличие от (3) довольно хорошо очищается методом перекристаллизации.

В ИК-спектрах соединений (3, 4) присутствуют валентные колебания групп ОН в виде широкой интенсивной полосы в области 3400 см⁻¹, а также полосы поглощения амидной группы C(O)NH в области 1685–1689 см⁻¹.

В спектре ЯМР ¹H соединения (4) установлены сигналы протонов СН-, СН₂-групп глюкозной части молекулы проявляются в области 3,10–3,50 м.д. в виде сложного мультиплета (рисунок). Метиленовые протоны морфолинового цикла прописываются узкими слегка расщепленными триплетами при 3,64 м.д. (O(CH₂)₂) и 2,50 м.д. (N(CH₂)₂).

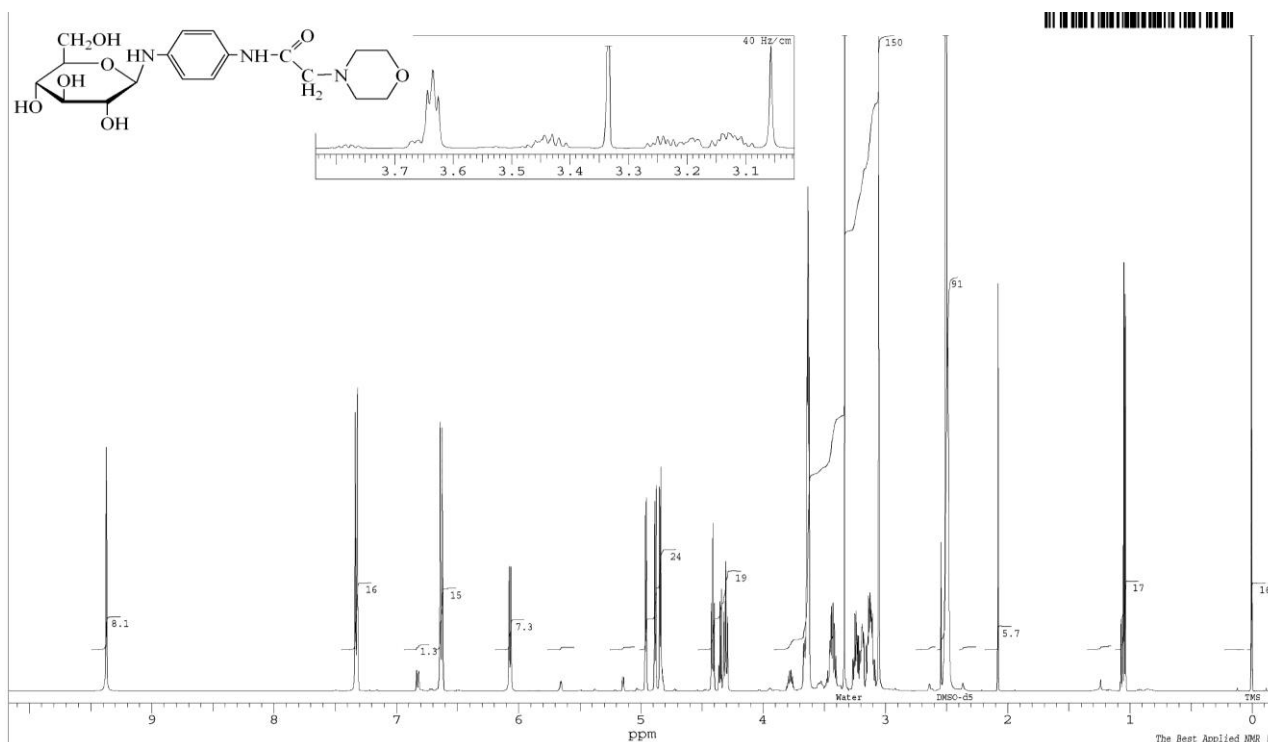


Рисунок – Спектр ЯМР ¹H N-[4-(β-D-глюкопиранозиламино)фенил]-2-морфолинацетамида (4)

Метиленовые протоны карбонильной группы выписываются узким синглетом в области 3,05 м.д. Аномерный протон Н(1) углеводного остатка проявляется триплетом при 4,30 м.д., характерной для β-аномера и свидетельствующее также о взаимодействии аномерного протона не только с соседним транс-аксиальным протоном при С2, но и с аминным протоном N-H, выписывающимся дублетом в области 6,08 м.д. Сигналы трех протонов вторичных ОН-групп

проявляются тремя дублетами при 4,83, 4,88 и 4,96 м.д. и протон первичной ОН-группы триплетом при 4,41 м.д. Протоны ароматического фенильного кольца проявляются двумя дублетами при 6,63 и 7,32 м.д. с КССВ $J = 8,3$ Гц. Амидный N-H протон выписывается синглетом в самом слабом поле при 9,39 м.д. Интегральная кривая соответствует количеству протонов.

Таким образом, на основе синтезированных ранее реакцией восстановления 4-нитроанилидных производных N-цитизинил(морфолинил)уксусных кислот, осуществлено их гликозилирование с целью создания новых структур, содержащих несколько фармакологически активных функциональных группировок.

Экспериментальная часть. ИК-спектры сняты на спектрометре с Фурье-преобразователем «AVATAR-320» фирмы NICOLET в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворах CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ относительно внутреннего стандарта ТМС (погрешность измерений $\pm 0,05$ м.д.). Системы (элюент) для тонкослойной хроматографии: изопропиловый спирт-бензол-аммиак = 10:5:2. Пластинки проявляли парами иода.

N-[4-(β -D-глюкопиранозиламино)фенил]-2-цитизиноацетамид (3). К раствору 0,34 г (1,0 ммоль) соединения 4-аминоанилидное производное N-цитизинилуксусной кислоты (1) в 3 мл этанола добавляли 0,18 г (1,0 ммоль) D-глюкозы, перемешивали при нагревании с обратным холодильником и температуре 50–60 °С в течение 6–8 часов. Избыток растворителя отгоняли. Полученную массу растирали с гексаном. Получили 0,49 г (94 %) белого кристаллического порошка с т. пл. 155–160 °С (ацетонитрил–2-пропанол).

N-[4-(β -D-глюкопиранозиламино)фенил]-2-морфолиноацетамид (4) получен по аналогии соединения (3) с выходом 59 % и т. пл. 137–139 °С (этанол).

Литература:

1. Сарымзакова Р.К., Абдурашитова Ю.А., Джаманбаев Ж.А. Пути снижения токсичности и повышения избирательности лекарственных препаратов // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* – 2006. – Т. 47, №3. – С. 242–244.
2. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов: Моносахариды. – М.: Высш. школа, 1977. – 223 с.
3. Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Соколова Г.Б. Новая лекарственная форма противотуберкулезного препарата альдазон // Тезисы докл. III Российского национального конгресса «Человек и лекарство». – 1997. – С.205.
4. Grogan M.J., Pratt M.R., Marcaurelle L.A. N-Glycosylamines as a potential source of new medicinal preparations // *Ann. Rev. Biochem.* – 2002. – V.71, №6. – P.593.
5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: ООО РИА «Новая волна», 15-е издание, 2007. – 1206 с.
6. Машковский М.Д. Лекарства XX века. – М.: ООО «Изд. Новая Волна», 1998. – 320 с.
7. Кулаков И.В. Синтез и химическое восстановление 4-нитроанилида N-цитизинилуксусной кислоты // Тезисы докл. «Актуальные проблемы химии природных соединений». – Ташкент, 2009. – С. 323.

Поступила 25 августа 2018 г.

МРНТИ 31.21.19

УДК 547.94

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ N-АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ЦИТИЗИН

Нурмаганбетов Ж.С.¹, Нуркенов О.А.¹, Фазылов С.Д.¹, Сейлханов О.Т.²,
Жолдасбаев М.Е.³, Жакишева Б.М.³, Ибраев М.К.³

¹Институт органического синтеза и углехимии, Караганда

²Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау

³Карагандинский государственный технический университет, Караганда
Республика Казахстан

e-mail: seilkhanov@mail.ru, nurkenov_oral@mail.ru, mkibr@mail.ru

В представленной работе исследована химическая трансформация алкалоида цитизина с ацилирующими агентами как хлорангидрид циннамоила, липоевой и уксусной кислот. Кватернизацией N-циннамоилцитизина йодистым метилом синтезирован соответствующий его метилйодид. На основе N-ацетилцитизина и замещенных ароматических бензальдегидов осуществлен синтез акриламидных производных, который протекает селективно по положению N(COCH₃). Исследованы строения синтезированных соединений методами ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (¹H-¹H) и HMQC (¹H-¹³C). Определены значения химических сдвигов, мультиплетность и интегральная интенсивность сигналов ¹H и ¹³C в одномерных спектрах ЯМР. С помощью спектров в форматах COSY (¹H-¹H) и HMQC (¹H-¹³C) установлены гомо- и гетероядерные взаимодействия, подтверждающие структуру исследуемых соединений.

Ключевые слова: алкалоид цитизин, химическая трансформация, N-циннамоилцитизина, N-ацильный фрагмент, хлорангидрид, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопия, химический сдвиг.

Мақалада циннамоил, липой және сірке қышқылды хлорангидридтері сияқты ацилдеуші агенттермен цитизин алкалоидының химиялық трансформациясы жүргізілді. N-Циннамоилцитизинді метил йодидімен кватернизациялау кезінде оның метил йодидті қосылысы синтезделді. N-Ацетилцитизин және ароматты орынбасылған альдегидтер негізінде реакция селективті түрде N(COCH₃) жағдайында жүріп акриламид туындыларының синтезі жүзеге асырылған. Синтезделген қосылыстардың құрылымдары NMR ¹H және ¹³C NMR спектроскопиямен, сондай-ақ екі өлшемді COSY (¹H-¹H) және HMQC (¹H-¹³C) спектрлерінің деректері бойынша зерттелген. Химиялық жылжулардың, ¹H және ¹³C сигналдарының бірөлшемді NMR спектрлеріндегі мультиплетті және интегралды қарқындылығы анық-талды. Біртекті және гетероядролық өзара әрекеттесу зерттелінетін қосылыстардың құрылымын растайтын COSY (¹H-¹H) және HMQC (¹H-¹³C) форматтарында спектрлерді қолдану арқылы құрылды.

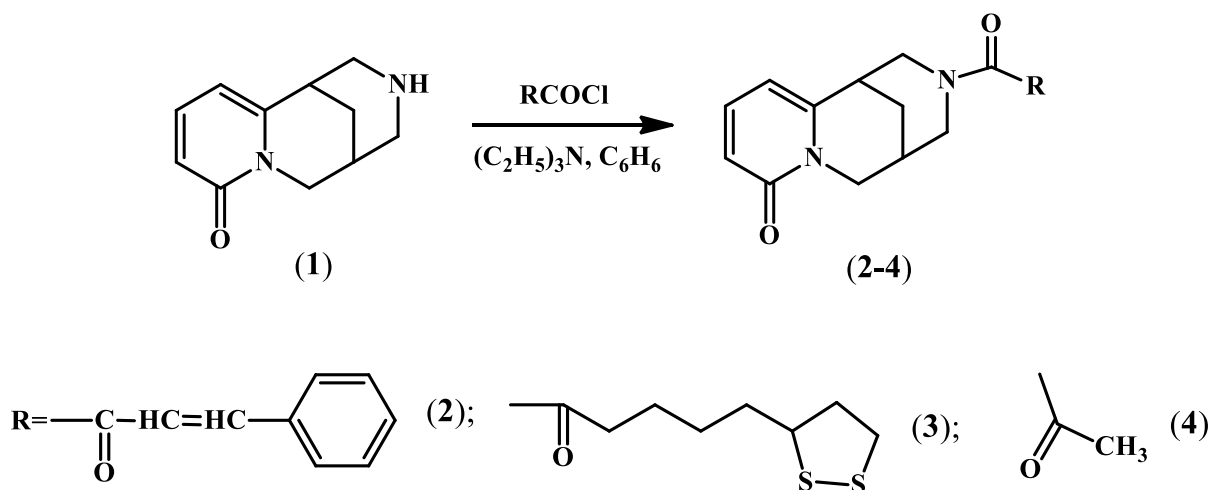
Тірек сөздер: цитизин алкалоиды, химиялық трансформация, N-циннамоилцитизин, N-ацильді фрагмент, хлорангидрид, ¹H ЯМР және ¹³C спектроскопиясы, химиялық ауысым.

In the present study we investigated the chemical transformation alkaloid cytisine with acylating agents like cinnamoyl chloride, lipoic acid and acetic acid. Quaternization of N-methyl iodide tsinnamoiltsitizina

synthesized corresponding to its methyl iodide. Based on *N*-substituted aromatic acetylcytisine and benzaldehydes carried acrylamide derivatives synthesis which proceeds selectively at position *N*(COCH₃). The structures of the synthesized compounds were studied by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, as well as with the data of the two-dimensional spectra of COSY (¹H-¹H) and HMQC (¹H-¹³C). The values of chemical shifts, multiplicity and integrated intensity of the ¹H and ¹³C signals in one-dimensional NMR spectra are determined. Homogeneous and heteronuclear interactions have been established using spectra in the formats COSY (¹H-¹H) and HMQC (¹H-¹³C), confirming the structure of the compounds under study.

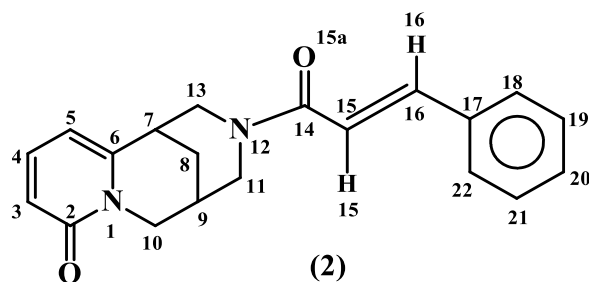
Keywords: alkaloid cytisine, chemical transformation, *N*-cinnamoylcytisin, *N*-acyl fragment, acid chloride, ¹H NMR and ¹³C spectroscopy, chemical shift

Интерес к исследованию по химической трансформации хинолизидинового алкалоида цитизина обусловлен широким спектром биологической активности производных цитизина. К настоящему времени синтезировано большое количество производных алкалоида цитизина с различными группами у атома азота [1–5], в том числе акрилоильными группами, тиазольными, бензтиазольными [4], 1,2,4-тиадиазольными остатками [5]. Продолжая исследования по трансформации цитизина (1) и с целью поиска фармакологически активных соединений в этом ряду, мы осуществили синтез его ацилпроизводных взаимодействием цитизина с хлорангидридами карбоновых кислот, где в качестве ацилирующих агентов использовали циннамоил хлористый, липоил хлористый и ацетил хлористый. Ацилирование цитизина хлорангидридами карбоновых кислот проводили в бензоле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре. Показано, что реакция взаимодействия протекает гладко и приводит к получению *N*-ацильных производных цитизина (2–4) с выходом 75–90 %. Синтезированные соединения (2,4) представляют собой белые кристаллические вещества, легко растворимые в органических растворителях.



В спектре ЯМР ¹H соединения (2) характеризуется присутствием в сильнополюсной области при 1.86-1.97 м.д. мультиплета интенсивностью 2H двух протонов Н⁸ гетероциклического ядра. Протон Н⁹ проявился уширенным синглетом при 2.44 интегралом 1H. Далее проявился мультиплет в области 2.90-3.40 м.д. с интегральной интенсивностью 3H, соответствующий протону Н⁷ и аксиальным протоны Н^{11ax} и Н^{13ax}. Экваториальные протоны Н^{11eq} и Н^{13eq} проявились мультиплетным сигналом при 4.24–4.65 м.д. с интегральной интенсивностью 2H. Два протона Н^{10ax,10eq} в результате спин-спинового взаимодействия друг с другом, а также спин-спинового расщепления через три связи с протоном Н⁹ проявились

мультиплетом в области 3.63–3.97 м.д. с интегралом 2Н. Дублет при 6.14 м.д. с интегралом 2Н и 3J 6.1 Гц соответствует протонам Н³ и Н⁵. В области резонирования олефиновых протонов мультиплетом при 6.49–6.75 м.д. проявился ненасыщенный протон Н¹⁵ (1Н), тогда как соседний с ним ненасыщенный протон Н¹⁶ обнаружился вместе с ароматическими протонами Н^{18–22} и протоном Н⁴ мультиплетом в наиболее слабopольной части спектра с интегральной интенсивностью 7Н при 7.16–7.64 м.д.



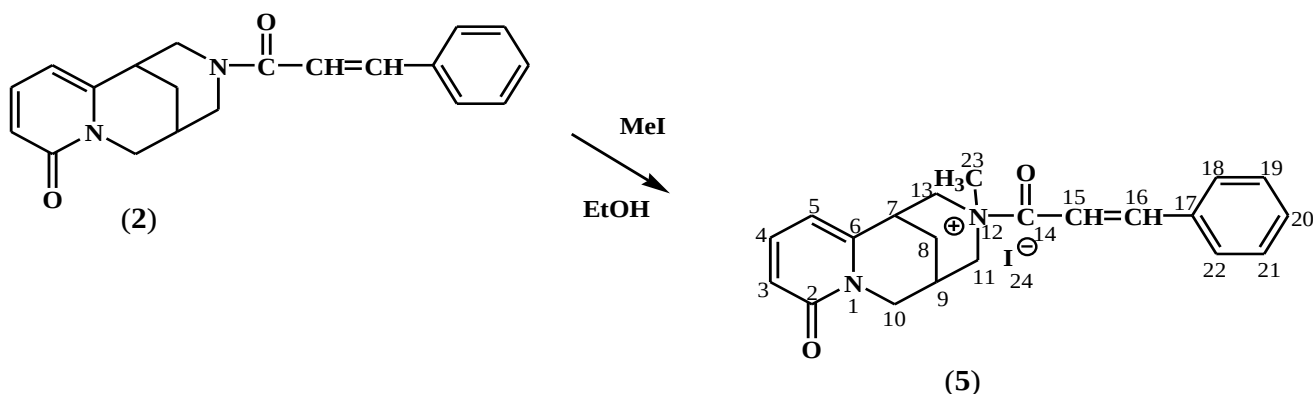
В спектре ЯМР ^{13}C соединения (2) сигналы атомов углерода гетероциклических колец наблюдаются при 25.95 (C⁸), 27.86 (C⁹), 35.13 (C⁷), 49.05 (C¹⁰), 51.31 (C¹¹), 53.04 (C¹³), 105.29 (C⁵), 116.40 (C³), 135.55 (C⁴), 150.47 (C⁶) и 162.66 (C²) м.д. Сигналы с химическими сдвигами при 128.85 и 139.09 м.д. соответствуют атомам углерода C¹⁵ и C¹⁶ соответственно. Углероды ароматического кольца проявились при 129.99 (C²⁰), 129.24 (C^{18,19,21,22}) и 141.32–142.17 (C¹⁷). В наиболее слабopольной части спектра при 165.65 м.д. расположился карбонильный атом углерода C¹⁴.

Строение соединения (2) было подтверждено также методом двумерной спектроскопии ЯМР НМРС (1H - ^{13}C), позволяющей установить спин-спиновые взаимодействия гетероядерной природы. Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены для пар: Н⁸-C⁸ (1.96, 26.60), Н⁹-C⁹ (2.44, 28.48), Н⁷-C⁷ (3.13, 35.65), Н^{10ax}-C^{10ax} (3.59, 49.56), Н^{10ax}-C^{10ax} (3.98, 49.58), Н⁵-C⁵ (6.14, 105.76), Н³-C³ (6.12, 116.82) и Н^{18,19,21,22}-C^{18,19,21,22} (7.37, 129.52).

Синтетический потенциал четвертичных солей цитизина значителен, и многие направления лишь начинают исследоваться в настоящее время. Особо стоит подчеркнуть потенциал четвертичных солей цитизина, образованных полифункциональными алкилирующими агентами, несущими активные метиленовые группы, кетогруппы, карбонильные группы, кратные связи и т.д. Недостаточно внимания уделялось и солям функционализированных цитизинов, кватернизация которых могла бы существенно расширить область применения цитизина.

Исходя, из выше сказанного нами проведена реакция кватернизация, взаимодействием (N-циннамоилцитизина (2) с йодистым метилом в этаноле. Показано, что реакция протекает гладко с образованием метилйодид N-цинамоилцитизина (5) с выходом 90.3% в виде белого порошка с т. пл. 144–148 °С.

Спектр ЯМР 1H соединения 5 характеризуется присутствием в сильнополюной области при 1.87–2.03 м.д. мультиплетного сигнала интегральной интенсивностью 2Н протонов Н⁸ гетероциклического ядра. Соседний протон Н⁹ проявился уширенным синглетом при 2.44 м.д. интегралом 1Н. Далее присутствует широкий мультиплет в области 2.90–4.64 м.д. с интегральной интенсивностью 9Н, соответствующий протонам Н^{7,10,11,13,23}.

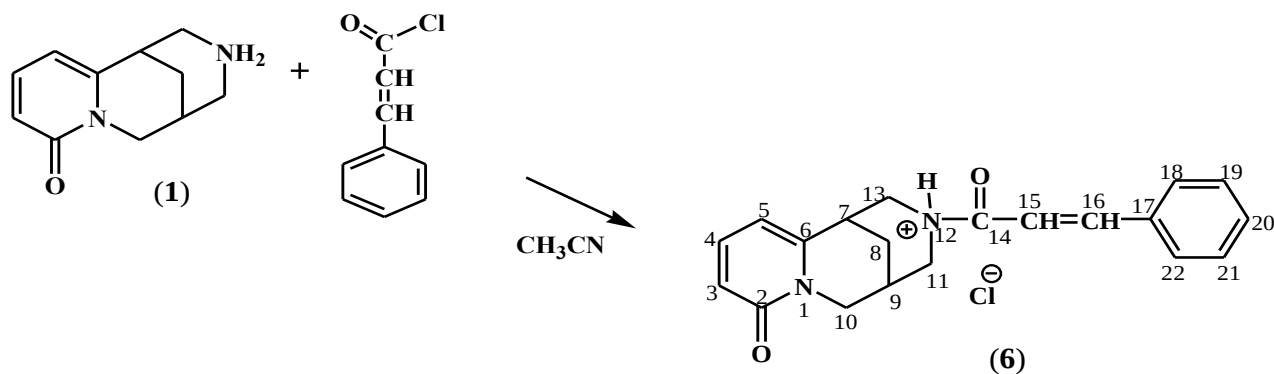


Дублет при 6.13 м.д. с интегралом 2H и 3J 6.1 Гц соответствует протонам H^{3,5}. Мультиплет в области 6.70–6.74 м.д. с интегралом 1H соответствует протон H¹⁵. Последующий мультиплетный сигнал при 7.17–7.63 м.д. с интегральной интенсивностью 7H включает в свой состав оставшиеся протоны и протоны фенильного заместителя H^{4,16,18-22}.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения 5 сигналы атомов углерода гетероциклических колец наблюдаются при 25.94 (C⁸), 27.85 (C⁹), 34.54 (C⁷), 48.25 (C¹⁰), 51.34 (C¹¹), 53.03 (C¹³), 105.28 (C⁵), 116.40 (C³), 135.55 (C⁴), 149.88 (C⁶) и 162.65 (C²) м.д. Сигналы с химическими сдвигами при 128.40 и 139.06 м.д. соответствуют атомам углерода C¹⁵ и C¹⁶ соответственно. Углероды ароматического кольца проявились при 129.24 (C^{18,19,21,22}), 129.99 (C²⁰) и 142.21 (C¹⁷) м.д. Сигналы углеродного атома C²³ метильной группы проявились при 49.09 м.д. В наиболее слабopольной части спектра при 165.64 м.д. расположился карбонильный атом углерода C¹⁴.

Строение соединения 5 было подтверждено также методом двумерной спектроскопии ЯМР НMQC (1H - ^{13}C), позволяющей установить спин-спиновые взаимодействия гетероядерной природы. Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены для пар: H⁸-C⁸ (1.96, 26.56), H⁹-C⁹ (2.43, 28.50), H⁷-C⁷ (3.13, 35.67), H¹⁰-C¹⁰ (3.58, 49.63), H⁵-C⁵ (6.14, 105.78), H³-C³ (6.12, 116.86), H^{18,19,21,22}-C^{18,16,21,22} (7.32, 129.50).

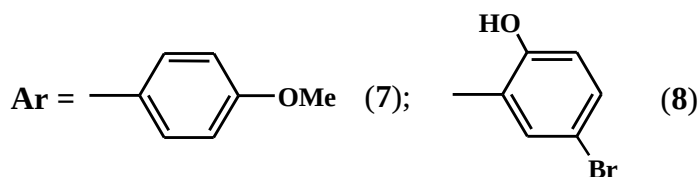
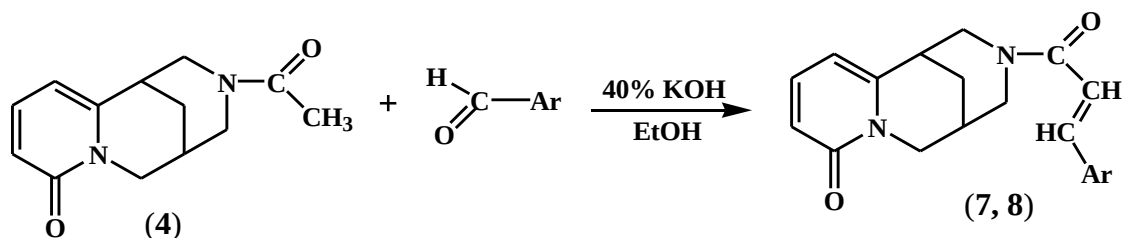
Далее нами осуществлен гидрохлорид N-циннамоилцитизина (6), взаимодействием цитизина с циннамоилхлоридом в ацетоне при комнатной температуре. Установлено, что реакция проходила по двенадцатому положению исходного субстрата с образованием в виде ярко желтых кристаллов с выходом 78 %.



Спектр ЯМР 1H соединения характеризуется присутствием в сильнополюной области при 1.82–2.02 м.д. мультиплетного сигнала интегральной интенсивностью 2H аксиального и

экваториальных протонов $H^{8ax,8eq}$ гетероциклического ядра. Соседний протон H^9 проявился уширенным синглетом при 2.61 м.д. интегралом 1H. Далее присутствует мультиплет в области 3.09-3.35 м.д. с интегральной интенсивностью 5H, соответствующий протону H^7 , а также аксиальным и экваториальным протонам $H^{11ax,11eq}$ и $H^{13ax,13eq}$. Аксиальный протон H^{10ax} в результате спин-спинового взаимодействия с экваториальным протоном H^{10eq} , а также спин-спинового расщепления через три связи протоном H^9 проявился в виде дублета дублетов при 3.87 м.д. с интегралом 1H с 2J 15.6 Гц и 3J 6.1 Гц. Экваториальный протон H^{10eq} , как более дезэкранированный электронным облаком, проявился в более слабом поле при 4.00 м.д. дублетным сигналом с интегралом 1H с 2J 15.3 Гц. Высокоинтенсивный уширенный синглет при 6.16 м.д. с интегральной интенсивностью 5H, вероятно, принадлежит ароматическим протонам фенильного заместителя H^{19-22} . Три дублетных сигнала с одинаковыми интегральными интенсивностями 1H при 6.41 (3J 7.6 Гц), 6.50 (3J 6.9 Гц) и 6.60 м.д. (3J 9.2 Гц) принадлежат протонам H^{15} , H^5 и H^3 соответственно. Дублет при 7.31 м.д. с интегралом 1H и 3J 7.1 Гц соответствует протонам H^{16} . В области резонирования ароматических протонов при 7.56 м.д. проявился триплетом с интегральной интенсивностью 1H с 3J 8.4 Гц ненасыщенный протон H^4 . Мультиплетность данного сигнала обусловлена протонным расщеплением спектра ядра H^4 двумя соседними ядрами H^3 и H^5 . Уширенным синглетом с интегральной интенсивностью 1H при 10.23 м.д. проявился в наиболее слабopольной части спектра сигнал кислого четвертичного протона H^{12} .

С целью расширения арсенала ненасыщенных производных алкалоида цитизин проведена реакция молекулы N-ацилцитизина (4) с функционально замещенными бензальдегидами в этаноле в присутствии 40%-KOH протекает при высокой температуре и приводит к получению N-ацилпроизводных цитизина (7, 8), с выходом 69% и 78 % соответственно.



Из анализа имеющихся данных следует, что далеко не все возможности практического применения цитизина в синтезе гетероциклических структур реализованы. Уникальная структура цитизина позволяет применять новые, неисследованные способы построения гетероциклов, что, в конечном итоге расширяет направления его практического применения.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C соединений 2-6 снимали на спектрометре JNN-ECA Jeol 400 (частота 399.78 и 100.53 МГц соответственно) с использованием растворителя ДМСО- d_6 . Химические сдвиги измерены относительно

сигналов остаточных протонов или атомов углерода ДМСО- d_6 . Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 в системах изопропиловый спирт:аммиак:вода=7:2:1, этанол:хлороформ=1:4. Пластинки проявляли парами иода. Продукты реакции выделяли перекристаллизацией или методом колоночной хроматографии на окиси алюминия. Все растворители, использованные в работе, были очищены и абсолютизированы по стандартным методикам [6].

Синтез N-циннамоилцитизина (2). К раствору 1,14 г (6,0 ммоль) цитизина (1) в 50 мл бензола при перемешивании добавили 0,6 г (6,0 ммоль) триэтиламина и раствор 1 г (6,0 ммоль) циннамоила хлорида в 20 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 3,3 часа при комнатной температуре до образования осадка. Выпавший осадок гидрохлорид триэтиламина отфильтровали, маточный раствор упарили, остаток обработали с диэтиловым эфиром. Получено 0,95 г (95 %), N-циннамоилцитизина (2) в виде белого порошка с желтоватым оттенком с т. пл. 130–134 °С.

Синтез 5-(1,2-дитиолан-3-ил)-1-цитизинопентан-1-она (3). К раствору 1,67 г (8,78 ммоль) цитизина (1) в 50 мл бензола при перемешивании добавили 2,44 мл (17,56 ммоль) триэтиламина и раствор 20 мл липоила хлорида в 25 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 3 часа при комнатной температуре до образования осадка. Выпавший осадок гидрохлорид триэтиламина отфильтровали, маточный раствор упарили, остаток хроматографировали на оксиде алюминия (элюент: петролейный эфир–бензол). Получили 1,28 г (76,60 %), продукта (3) в виде густого масла с зеленоватым оттенком.

Синтез N-ацетилцитизина (4). К раствору 1 г (5,26 ммоль) цитизина (1) в 50 мл бензола при перемешивании добавили 0,73 мл (5,26 ммоль) триэтиламина и раствор 0,56 мл (7,89 ммоль) хлористого ацетила в 50 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали 4 часа при комнатной температуре до образования осадка. Выпавший осадок гидрохлорид триэтиламина отфильтровали, маточный раствор упарили, остаток обработали с диэтиловым эфиром. Получено 0,57 г (57 %) N-ацетилцитизина (4), в виде белого порошка с желтоватым оттенком с т. пл. 207–211 °С.

Получение метилйодида N-циннамоилцитизина (5). К раствору 0,3 г (0,94 ммоль) соединения (2) в 10 мл абсолютного этанола при перемешивании добавили 0,058 мл (0,94 ммоль) йодистого метила, перемешивали при комнатной температуре 4 часа до образования осадка. Выпавший осадок отфильтровали и обработали с диэтиловым эфиром. Получено 0,271 г (90,33 %), метилйодид N-цинамоилцитизина (5) в виде белого порошка с т. пл. 144–148 °С.

Получение гидрохлорида N-циннамоилцитизина (6). К раствору 0,228 г (1,2 ммоль) соединения (1) в 10 мл ацетонитрила при перемешивании добавили раствор 0,2 г (1,2 ммоль) циннамоила хлорида в 20 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре до образования осадка. Выпавший осадок отфильтровали и обработали с диэтиловым эфиром. Получено 0,171 г (78 %) гидрохлорида N-циннамоилцитизина (6) в виде ярко-желтых кристаллов. Т. пл. >270 °С.

Синтез (Е)-3-(4-метоксифенил)-1-цитизино-проп-2-ен-1-она (7): К раствору 0,480 г (2,07 ммоль) N-ацетилцитизина (4) в 20 мл этанола добавили 0,30 мл (2,48 ммоль) анисового альдегида и 0,28 мл (2,07 ммоль) 40 %-го раствора КОН. Реакционную смесь перемешивали при кипячении 75–80 °С 17 часов. Растворитель упарили, затем вылили на воду, продукт экстрагировали хлороформом (3x40 мл). Органические вытяжки объединили, промыли водой (3x30), и сушили Mg_2SO_4 . Растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с

оксидом алюминия (элюент: петролейный эфир-бензол). Получили 0,183 г (38,12 %), (Е)-3-(4-метоксифенил)-1-цитизино-проп-2-ен-1-она (7) в виде темно-коричневого густого масла.

Синтез (Е)-3-(2-гидрокси-5-бромфенил)-1-цитизино-проп-2-ен-1-она (8): К раствору 1 г (4,305 ммоль) N-ацетилцитизина (4) в 20 мл этанола добавили 0,952 г (4,74 ммоль) бромсалицилового альдегида и 0,60 мл (4,31 ммоль) 40 %-го раствора КОН. Реакционную смесь перемешивали при кипячении 75–80 °С 12 часов. Растворитель упарили, затем вылили на воду, продукт экстрагировали хлороформом (3x40 мл). Органические вытяжки объединили, промыли водой (3x30), и сушили Mg₂SO₄. Растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке с оксидом алюминия (элюент: петролейный эфир–бензол–этилацетат). Получили 0,447 г (44,7 %), (Е)-3-(3-(4-бром-2-гидроксифенил)акрил)-3,4,5,6-тетрагидро-1Н-1,5-метанопиридо[1,2-а][1,5]диазоцин-8(2Н)-она (8) в виде белого порошка. Т. пл. 105–110 °С.

Литература:

1. Тлегенов Р. Синтез, строение и свойства производных лупинина, анабазина, цитизина и ряда азотсодержащих гетероциклов // Автореф. дисс. докт. химич. наук. - Ташкент. – 2008. – С.54.
2. Примухамедов З.И., Тилляев К.С. Производные цитизина // Узб. хим. журн. – 1981. – №1. – С. 52–56.
3. Примухамедов З.И., Тилляев К.С., Заидова Р.А. Новые производные цитизина // Узб. хим. журн. – 1982. – №3. – С. 63–64.
4. Сапрыкина В.А., Виноградова В.И., Амбарцумова Р.Ф., Ибрагимов Т.Ф., Шахидоятов Х.М. Тиазольные и бензтиазольные производные цитизина // Химия природ. соедин. – 2006. – С. 379–381.
5. Сапрыкина В.А., Виноградова В.И., Амбарцумова Р.Ф., Ибрагимов Т.Ф., Султанкулова А., Шахидоятов Х.М. 1,2,4-Тиадиазольные производные цитизина // Химия природ. соедин. – 2004. – С. 479–482.
6. Гордон А., Форд Р. Очистка растворителей // Спутник химика. – М.: Мир. – 1976. – С. 437–444.

Поступила 25 августа 2018 г.

ОБЩЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

МРНТИ 14. 35. 01

УДК 121

К ВОПРОСУ О НОВОЙ ПАРАДИГМЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Сулейменов И.Э., Витулёва Е.С.

Алматинский университет энергетики и связи, Алматы, Республика Казахстан

e-mail: Lizavita@list.ru

Обсуждаются проблемы прогнозируемых трансформаций высшей школы, связанные со стремительным формированием глобальной образовательной среды и становлением медиареальности. Показано, что процессы такого рода порождают более чем серьезные вызовы для казахстанской системы высшего образования в целом. Показано, что едва ли не единственным ответом на такого рода вызовы является становление проектно-ориентированной системы обучения. Важным элементом такой системы должны стать проектно-ориентированные лекционные курсы, составной частью которых является работа обучающихся над конкретными проектами, имеющими коммерческое значение. Более обобщенно, следует говорить о внедрении новой парадигмы высшего образования, полностью нацеленной на коллективную деятельность обучающихся (горизонтальное обучение). Целесообразность перенесения акцента на коллективную деятельность определяется, в том числе, и факторами фундаментального характера, связанными с трансформациями глобальной коммуникационной среды. Эти трансформации, как ожидается, будут связаны с усилением роли массового (общественного) сознания, которое может быть описано в терминах эволюции человеческого разума.

Ключевые слова: коммуникационная сеть, нейроинформатика, высшее образование, кризис высшего образования, медиареальность, эволюция, сложные системы, человеческий разум.

Жаһандық білім беру ортасының жылдам қалыптасуына және медиарекциялардың қалыптасуына байланысты, жоғары білім берудің болжанған трансформациясының мәселелері талқыланады. Осындай үдерістер Қазақстандағы жоғары білім беру жүйесі үшін елеулі қиындықтарды туындаттыратыны анықталды.

Осындай қиындықтарға тек бірден-бір жауап беру жобалық-бағытталған оқыту жүйесін дамыту болып табылады. Осындай жүйенің маңызды элементі жобаға бағдарланған лекциялық курстар болуы керек, оның ажырамас бөлігі студенттердің коммерциялық маңызды жобалар бойынша жұмысы болып табылады.

Тұтастай алғанда, студенттердің ұжымдық қызметіне толықтай бағытталған (жоғары оқу орындарының) жаңа парадигмасының енгізілуі туралы айту керек. Жаһандық коммуникациялық ортадағы өзгерістермен байланысты іргелі сипаттағы факторлармен қатар ұжымдық қызметке баса назар аудару орындылығы анықталады. Бұл өзгерістер, күткендей, массалық (әлеуметтік) сана рөлін күшейтуге байланысты болып, адам ақылының эволюциясы тұрғысынан сипатталуы мүмкін.

Тірек сөздер: байланыс желісі, нейроинформатика, жоғары білім, жоғары білім дағдарысы, БАҚ шындықтары, эволюция, күрделі жүйелер, адам ақылы.

The problems of the anticipated high school transformations connected with the rapid forming of a global educational environment and the formation of mediareality are discussed. It is shown that such processes

create more than serious challenges for the Kazakhstan higher education system in general. It is shown that hardly the only answer to such kind of challenges is the formation of the project-oriented educational system. An important part of such system should become project-oriented lecture courses, which have as an integral part students' work on specific projects with commercial meaning. Generally speaking, one should talk about the implementation of a new higher education paradigm, fully aimed at students' collective activity (horizontal education). The relevancy of accentuating collective activity is also defined by fundamental factors, connected with the transformations of the global communication environment. As expected these changes will be associated with the consolidation of collective (social) conscience role that can be described with the terms of human intelligence evolutions.

Keywords: communication net, neuroinformatics, higher education, higher education crisis, mediareality, evolution, complex systems, the human mind.

Современную систему высшего образования прогнозируемо ожидают более чем серьезные трансформации. Это обусловлено целым рядом причин, рассматриваемых в частности в работах [1–3]. В данных работах говорилось о том, что современная высшая школа испытывает более чем значительное давление со стороны того, что можно назвать глобальной коммуникационной средой.

А именно, в современных условиях информация является более чем доступной. Напротив, в тот исторический период, когда система высшего образования только-только формировалась, информация была весьма дорогим товаром. Упрощая, книги стоили значительно более дорого, нежели предметы первой необходимости. В современных условиях информация не стоит практически ничего. Разумеется, это только частность, но эта частность является прекрасной иллюстрацией к тому, что характер взаимодействия информации и общества в современном мире претерпел качественные изменения.

Ещё одной показательной иллюстрацией к такого рода изменениям является тот факт, что в современных условиях рядовому читателю крайне сложно отделить истину от лжи. (Существует даже такой термин как «постправда».) Более того, если еще несколько десятилетий назад существовала возможность выбрать одну из двух альтернативных точек зрения из тех или иных соображений, то теперь тиражируемые в средствах массовой информации и других источниках мнения фактически образуют сплошной спектр. Мнения отличаются друг от друга деталями, они настолько разнообразны, что даже не существует возможность выбора из двух или нескольких альтернативных точек зрения. (Отдельными авторами для обозначения такого рода процессов предложено использовать термин «медиареальность» [4,5])

Все существующие каналы информации настолько перегружены самыми разнообразными сведениями, что человеку, не имеющему специальной подготовки (или природных аналитических способностей), в них уже практически невозможно ориентироваться. Существенно, что это касается далеко не только вопросов, так или иначе связанных с политикой, которые были и остаются всегда дискуссионными, но и многих других. В частности, это относится и к вопросам, связанным с развитием конкретных дисциплин, к вопросам, связанным с теми или иными научными дискуссиями и т.д.

Рядовому читателю (равно как и студенту) крайне сложно сориентироваться в столь обширном информационном потоке, в том числе, определить какая из многочисленных точек зрения является адекватной.

Применительно к проблемам высшего образования, следует упомянуть также такой фактор как ограниченность любой реальной университетской программы [1]. Из океана

информации по каждой конкретной дисциплине неизбежно будут выбираться отдельные фрагменты. Выбор этих фрагментов чаще всего является делом случая, т.е. отдельные преподаватели читают дисциплины, которые так или иначе отвечают их собственным научным интересам, формирование которых также чаще всего является делом случая. В особенности это характерно для такой страны как Казахстан, где экспертное сообщество в каждой конкретной области знаний по очевидным соображениям является весьма ограниченным по численности [3].

Как следствие, для подавляющего большинства специальностей количество авторитетных специалистов крайне невелико. Конкурентная среда фактически отсутствует, и поэтому доминируют вполне определенные ограниченные точки зрения [3].

В таких условиях студент вольно или невольно начинает ориентироваться на источники информации, связанные с сетью Интернет, в особенности, если он хорошо знает английский язык, и черпает информацию непосредственно из первоисточников.

Существует также такой фактор как искажение информации при ее передаче. А именно, подавляющее большинство преподавателей крайней перегружено различного рода административными функциями, поэтому у них остаётся крайне мало времени на то, чтобы адекватно готовить лекции. Чаще всего они пользуются вторичными переводными источниками информации, в результате чего искажения при передаче по достаточной длинной цепи неизбежны. В этих условиях у студентов, стремящихся получить реальные знания, появляется дополнительная мотивация обращаться к первоисточникам, то есть, по существу, игнорировать всё то, что им сообщается на занятиях.

Эти соображения уже ни для кого не составляют секрета более того, они многократно описаны в текущей литературе, и они рассматриваются как один из факторов резкого снижения качества высшего образования, имеющего место, в том числе, в Казахстане [6,7].

Однако трансформации в сфере высшего образования, связанные с перечисленными выше факторами, являются только вершиной айсберга.

В действительности, трансформации, которые ожидают высшую школу в ближайшем будущем, представляются гораздо более серьезными, причём этот вызов приходит с достаточно неожиданной стороны, связанной с прогнозируемым появлением систем искусственного интеллекта.

Подчеркиваем, что вызовы, о которых идет речь, отнюдь не связаны с теми факторами, которые лежат на поверхности. А именно, в литературе уже достаточно давно дискутируется вопрос о том, что «живые» преподаватели могут быть заменены на системы искусственного интеллекта, что человеческий фактор здесь постепенно начнет играть все меньшую роль и т.д. [1]. Отчасти эти соображения действительно справедливы, но они не выбиваются из общего русла тех проблем, о которых говорилось выше.

Действительно, если в любом случае региональные университеты таких сравнительно небольших стран как Казахстан всё равно испытывают давление со стороны глобальной коммуникационной среды, то решительно неважно в какой форме это давление будет выражаться.

Оно существует уже: в известном смысле, существующие открытые цифровые образовательные ресурсы, как это подчеркивалось выше, уже эффективно конкурируют с преподавателями региональных университетов [1]. Эти цифровые образовательные ресурсы неизбежно будут совершенствоваться, какие-то из них будут иметь те или иные элементы искусственного интеллекта, однако это не меняет сути дела. Активное взаимодействие студенчества с глобальной коммуникационной средой идёт уже и противопоставить ему

практически ничего. По крайней мере, если мы будем находиться в рамках существующей парадигмы высшего образования [8], которая восходит к дидактике Ян Амоса Коменского.

Соответственно необходимы какие-то нетривиальные решения. Но для того, чтобы эти нетривиальные решения можно было выработать, прежде всего, нужно осознать до конца характер тех глобальных трансформаций, к которым потенциально может привести разработка систем искусственного интеллекта.

В монографии [9] был сделан достаточно неожиданный вывод о том, что дальнейшее развитие систем искусственного интеллекта приведет к тому, что цивилизация в целом неизбежно претерпит более чем серьезные изменения. В первую очередь эти изменения связаны с тем, что для создания систем искусственного интеллекта неизбежно в обозримом будущем потребуются понять - а что такое интеллект вообще?

Подчеркиваем, в настоящее время представления об интеллекте в основном носит философский характер. Построения философов небезынтересны и важны, но их отнюдь не достаточно для того, чтобы сформировать адекватное техническое задание для программиста.

Соответственно, потребуется выходить на иной уровень понимания того, а что представляет собой интеллект как таковой. И определенные шаги в этом направлении уже сделаны. В частности, в цитируемой монографии [9] показано, что интеллект может рассматриваться как вполне определенная система переработки информации, жёстко привязанная к тому, что с некоторой долей условности можно назвать «коллективным разумом».

А именно, если между собой разговаривают два человека, то принято говорить о том, что общаются два индивида. В реальности это является не более чем приближением, причём достаточно грубым. Действительно, любые мыслительные процессы связаны с обменом сигналами между нейронами, составляющие головной мозг каждого из этих двух собеседников. При общении между ними де-факто происходит обмен сигналами не столько между двумя личностями, сколько между нейронными сетями, составляющими головной мозг каждого из них. Следовательно, так или иначе возникает то, что можно назвать общей коммуникационной сетью. Проводя эту нить рассуждений дальше, можно прийти к тому, что нейроны локализованы в пределах головного мозга каждого из ныне живущих формируют нечто вроде общей нейронной сети [9].

Как известно нейронная сеть обладает достаточно специфическим свойством: ее можно уподобить голограмме. Каждый фрагмент нейронной сети хранит ту же самую информацию, что и нейронная сеть в целом только «с ухудшенным качеством». Сходным образом, голограмму можно сломать на две части, и каждая из них будет воспроизводить тот же самый волновой фронт, что и исходная голограмма, но также с ухудшенным качеством.

Разумеется, если говорить о глобальной нейронной сети (или некоем коллективном разуме) образованной большим числом индивидов, то использованная выше аналогия не может быть прямой, поскольку обмен сигналами между нейронами локализованных в головном мозге каждого человека, происходит намного более эффективно, нежели обмен информацией между нейронами, принадлежащими различным людям.

Это, однако, не меняет сути дела, и достаточно простые математические модели позволяют показать, что существует возможность записи информации в общую коллективную среду [9].

Представления о таком «коллективном разуме» являются весьма важными, в том числе, и с точки зрения создания систем искусственного интеллекта. Действительно, если некий

прообраз той системы, которая является интеллектуальной в прямом смысле этого слова будет создан, то его придётся так или иначе обучать. Обучение проще всего реализовать, «подключив» данную систему к уже ставшим обыденным источникам информации, в частности, к сети Интернет. Раз это так, то фактически то, что мы пока называем искусственным интеллектом, будет продуктом коллективной нейронной сети, которая не может не являться отражением того, что выше с некоторой долей условности было названо коллективным разумом.

В таких условиях выход на уровень понимания того, что такое интеллект как таковой, приведет к тому, что представление о глобальной нейронной сети (или представление о коллективном разуме) неизбежно актуализируются. Сейчас они воспринимаются как некая абстракция (или даже как не до конца доказанная гипотеза) однако по мере того, как системы искусственного интеллекта, ориентированные на взаимодействие с сетью Интернет, будут совершенствоваться, такого рода представления станут всё более и более значимыми.

Из некой абстракции они перейдут в нечто вполне обыденное и привычное. Следовательно, высшая школа уже сейчас должна ориентироваться на то, что можно называть коллективной нейронной сетью.

Фактически в очень близком будущем высшая школа будет работать именно с ней.

Однако необходимо принимать во внимание, что глобальная коммуникационная среда неизбежно оказывается структурированной. Каждый из нас, каждый из живущих взаимодействует с нею через свое собственное окружение, которое чаще всего соотносится с некоторым конкретным структурным элементом глобальной коммуникационной среды. (Марксистская философия трактовала это как: «человек есть совокупность общественных отношений».) Каждый из нас является членом определенной социальной, профессиональной, этнической, клановой (и так далее) группы. Соответственно взаимодействие с глобальной коммуникационной средой идет прежде всего через наше окружение.

Данное утверждение ни в малейшей степени не противоречит тому, что было сказано выше. Разумеется, информация черпается из открытых источников, доступ к сети Интернет никем не ограничен, но наши предпочтения (например, то, что мы станем читать) формирует отнюдь не сеть Интернет как таковой, а именно что нашим окружением. Применительно к проблемам образования, это можно сформулировать приблизительно так: студент или будет читать подборки из сети Интернет сделанные случайным образом, или (что намного более вероятно) он обратит внимание на то, о чём ему сказал преподаватель или его друзья (при условии, что этот материал его заинтересует).

Однако формирование самой заинтересованности определяется прежде всего средой. В этом смысле как никогда актуальным становится вопрос о формировании университетской среды. Следует подчеркнуть, что такая среда существовала от века. Выражаясь метафорически, Университет – это нечто, пронизанное корпоративным духом (по крайней мере если мы говорим об университете в классическом смысле это слова, то есть об университетах в том виде, в котором они существовали на рубеже XIX и XX веков [10]).

С точки зрения институциональной экономики сказанное можно сформулировать следующим образом. Университет есть сложный комплекс формальных и неформальных институций, причём в воспитании студента (без которого невозможно сформировать настоящего специалиста) основную роль играют именно неформальные институции.

Именно они, выражаясь на современном языке, отвечают за горизонтальное обучение. В многочисленных работах обобщенных, в частности, в монографии [11] показано, что горизонтальное обучение, которое в англоязычной литературе называется «peer education»,

гораздо более эффективно нежели вертикальное (соответствующая теоретическая модель предложена в [12]). Любой из молодых людей намного более эффективно усваивает те сведения, которые сообщают ему сверстники в межличностных коммуникациях. (Фактически это и есть основной механизм функционирования университетской среды.) С некоторой долей условности можно утверждать, что здесь срабатывают примерно те же самые механизмы, что и применительно к любому диктату среды вообще. Упрощая, студент, подчиняющийся диктату молодежной среды в подавляющем большинстве случаев, будет поступать так как все, будет интересоваться тем, что интересует остальных и так далее.

Говоря об университете как о комплексе формальных и неформальных институций, следует также принимать во внимание, что в настоящее время неформальные институции, никогда составлявшие суть университета, оказались необратимо разрушенными. В частности, это можно легко увидеть, рассматривая такой вопрос, как вопрос о плагиате.

В настоящее время существуют многочисленные формальные институции, призванные бороться с таким позорным явлением как плагиат. Однако оно продолжает процветать как в преподавательской, так и в студенческой среде. Причём по сообщениям в СМИ в плагиате очень часто оказываются замешанными даже высшие чиновники сферы образования. (Этого одного примера достаточно, чтобы заключить, что неформальные институции, основанные на представлениях об этике, не работают.)

Напротив, на рубеже XIX и XX веков это позорное явление было куда менее распространено, прежде всего, потому, что механизмы борьбы с ним были, по существу, неформальными. С человеком, который допустил плагиат переставали здороваться – он становился по современной терминологии «нерукопожатным». (Причем это относилось не только к преподавателям, но и к студентам.)

Сейчас соответствующие неформальные институции, как можно заметить, разрушены. При чём дело касается не только плагиата. Этика как таковая перестала быть эффективным регулятором. Разумеется, говорить о том, что необходимо создавать условия, при которых этические нормы возвратятся можно, но само по себе это будет не более чем благим пожеланием. Те неформальные институции, которые формировали университетскую среду на рубеже XIX и XX веков ушли в прошлое, и нужно формировать нечто новое.

Точнее, университетскую среду как таковую придётся строить на новых принципах. Именно эти новые принципы и являются основой новой парадигмы образования. Подчеркиваем, что, когда мы говорим о новой парадигме образования мы говорим не столько о формальных, сколько о неформальных институциях. Процесс обучения (если мы говорим об обучении как таковом), по существу, мало изменился за истекшие 1000 лет, однако то, что создает соответствующую среду (коммуникационные механизмы), претерпело кардинальные изменения и это нельзя не учитывать.

На данном этапе рассуждений, говоря о создании новой парадигмы высшего образования, снова приходится возвращаться к историческому опыту, причём относящемуся к ранним этапам становления и зарождения разума.

В соответствии с представлениями, обоснованными в цитированной выше монографии [9], разум первоначально возник как некое коллективное свойство. Эволюция шла в соответствии с механизмом альтернативным дарвиновскому обоснованному в [13,14]. В соответствии с этим выводом, эволюция любой сложной системы протекает в две стадии.

Первую стадию можно трактовать как эволюцию аналога нейронной сети, комплементарной сложной системе. Физически это выражается в том, что меняются не сами элементы, а характер существующих между ними связей, то есть того, что и делает систему

системой. На втором этапе новое состояние системы приводит к тому, что преимущества получают те элементы, которые в большей степени соответствуют трансформирующемуся состоянию. В известном смысле, эволюция, протекающая по этому механизму, является направленной, то есть она контролируется свойствами системы в целом. (Легко заметить, что такого рода представление отвечает принципу глобального эволюционизма.)

Применительно к вопросу о происхождении разума этот механизм приводит к тому, что первичным является именно формирование коллективного Разума, а становление того, что стало разумом индивидуальным, относится к позднейшим эпохам. В цитируемой монографии [9] высказано предположение, что становление индивидуального разума относится где-то к периоду завершения неолитической революции.

Однако становление индивидуального разума не могло быть скачкообразным. По крайней мере, оно растянулось на достаточно продолжительный исторический период. Именно к этому историческому периоду относится существование таких религиозных культов как вакхический [9]. Важнейшим атрибутом всех таких культов были так называемые «мистерии», то есть некие действия, объединяющие людей в единое целое (если выразиться языком теории коммуникаций).

С точки зрения, отстаиваемой в монографии [9], существование такого рода культов и такого рода обрядов, как мистерии интерпретируется как своего рода попытка части общества сохранить то положение дел, которое сложилось, когда разум ещё только становился индивидуальным. Это – некий инструмент возврата к коллективному разуму. Очевидно, что в современных условиях, когда приходится говорить о своего рода «реинкарнации» коллективного разума, о том, что коллективный разум с появлением систем искусственного интеллекта неизбежно войдет в нашу повседневную жизнь, то представление о мистериях как о некой форме обучения (возможно самой эффективной) также становятся вполне актуальными.

Однако даже если не принимать во внимание гипотезы, изложенные в [9], всё равно должно стать очевидным, что для того, чтобы университетский дух (чтобы мы под этими словами не понимали и как бы мы этот термин не трактовали) снова возродился, необходимо некое объединяющее начало. Даже те, кто не разделяет и не будет разделять положения, отраженные в [9], и не имеет представления о мистериях древности, всё равно должен отчётливо понимать - без объединяющего начала не обойтись.

Такого рода объединяющим началом в современных условиях можно считать то, что иногда называется «проектная деятельность» [10]. Те, кто обучается должны образовывать некое единое целое, образовывать некую коммуникационную среду за счёт того, что у них появляется некоторое большое и интересное для всех них дело. Такого рода делом могут стать проекты, выполняемые совместно.

В частности, с этой точки зрения приходится констатировать, что та практика, которая реализована сейчас и которая нацелена, в частности, на индивидуальное выполнение курсовых и дипломных работ, является порочной. Атомизация научной деятельности в высшей школе является крайне негативным фактором, который вносит свой вклад в разрушение университетской коммуникационной среды. Эту тенденцию необходимо преломить в любом случае и именно поэтому коллективная деятельность является важнейшим инструментом возрождения университетской коммуникационной среды. Выражаясь метафорически, нужно сделать так, чтобы важнейшим элементом учебного процесса стало то, что называется «мозговым штурмом».

Как показано в [9] мозговой штурм и мистерия, в сущности, между собой имеют очень много общего. В обоих случаях речь идет о том, что индивидуальность человека некоторым образом «подключается» к чему-то, что в своем высшем проявлении трактуется как коллективный разум (а в промежуточных проявлениях может быть чем-то другим). Этих промежуточных форм, конечно, может существовать очень много, но дело не в этом. Дело в общем посыле, который отстаивается в настоящей работе.

Таким образом, необходимо создать некое начало, которое сплотит и зацементирует университетскую среду. На сегодняшний день никаких других форм кроме как коллективной проектной деятельности не просматривается. Разумеется, внедрение такого рода форм обучения представляется чрезвычайно сложным и затратным процессом. Однако вполне определенные шаги могут быть сделаны уже на данном этапе исследований. В первую очередь, речь идет о создании проектно-ориентированных лекционных курсов. В таких курсах, в частности, в качестве упражнений предусматривается выполнение некоторых небольших частей проекта, рамки которого изначально задаются преподавателем.

Роль преподавателей в проектной деятельности по целому ряду соображений (начиная от экономических и заканчивая сугубо дидактическими) неизбежно должна быть значительной. Если говорить вкратце, подавляющее большинство проектов (особенно студенческих) в настоящее время «пробуксовывают» только потому, что нет рынка сбыта. Такого рода соображения заставляют говорить о том, что не следует ориентироваться на проекты, которые выполняются студентами от начала до конца целиком. Проект должен быть расчленен на мелкие части и команду на данном этапе необходимо будет формировать самим преподавателям. Принципы функционирования команд должны формироваться тоже преподавателями, откуда и вытекает идея проектно-ориентированных лекционных курсов.

Литература:

1. Сагинтаева С.С. Наука и образование в Казахстане: зарисовки на фоне мировой турбулентности // Вестник АУЭС, спец. выпуск (мат. конф. «Роль молодежи в становлении экономики знаний»). – 2018. – С. 7–12.
2. Сулейменов И.Э., Габриелян О.А. Роль философии науки в новой парадигме высшего образования // Вестник АУЭС, спец. выпуск (мат. конф. «Роль молодежи в становлении экономики знаний»). – 2018. – С. 13–23.
3. Мун Г.А., Жанбаев Р.А. Фантомные боли мировой науки // Вестник АУЭС, спец. выпуск (мат. конф. «Роль молодежи в становлении экономики знаний»). – 2018. – С. 24–34.
4. Савчук В.В. Медиареальность. Медиа субъект. Медиа философия // Медиа философия II. Границы дисциплины. – 2009. – С. 226–241.
5. Ковалев А.А. Медиареальность как феномен современной культуры // Вестник Московского государственного университета культуры и искусств. – 2010. – №. 6. – С. 70–74.
6. Obukhova P.V., Guichard J.P., Baikenov A.S., Suleimenov I.E. Influence of Mass Consciousness on Quality of the Higher Education in Kazakhstan. // Procedia-Social and Behavioral Sciences. – 2015. – Vol. 185. – P. 172–178.
7. Suleimenov I., Guichard J. P., Baikenov A., Obukhova P., Suleimenova K. Degradation of Higher Education in Kazakhstan as an example of post-transitional crisis. // International Letters of Social and Humanistic Sciences. – 2015. – Vol. 54. – P. 26–33.
8. Сулейменов И.Э., Пак И.Т., Мун Г.А. Новая парадигма образования и науки: предвидения О.О. Сулейменова // Вестник АУЭС, спец. выпуск (мат. конф. «Роль молодежи в становлении экономики знаний»). – 2018. – С. 56–68.

9. Сулейменов И.Э., Витулёва Е.С., Матрасулова Д. Искусственный интеллект, экстрасенсорика и... путь к бессмертию. – Алматы: Print Express, 2018. – 312 с.
10. Фалалеев А.П., Шалтыкова Д.Б., Байпакбаева С.Т., Колдаева С.Н. Некоторые социоэкономические аспекты инновационной деятельности на современном этапе // Вестник АУЭС, спец. выпуск (мат. конф. «Роль молодежи в становлении экономики знаний»). – 2018. – С. 48–55.
11. Инновационные сценарии в постиндустриальном обществе / Сулейменов И., Габриелян О., Пак И., Панченко С., Мун Г. – Алматы–Симферополь: Print Express, 2016. – 218 с.
12. Suleimenov I., Shaltykova D., Obukhova P., Stentsova A., Suleymenova K. Quantitative theory of effectiveness of highest education: role of interpersonal communications // European Journal of Educational Sciences (EJES). – 2014. – P.171.
13. Некоторые доказательства завершения первого этапа ноосферной революции в современном обществе / И. Сулейменов, Г. Мун, П. Григорьев, С. Панченко, Д. Шалтыкова, К. Сулейменова // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. – 2013. – Т. 26(65). – № 5. – С. 87–97.
14. Панченко С., Касымбеков Д., Сулейменов И. Нейросетевые принципы управления процессами в социальных средах с помощью информационных воздействий // Известия научно-технического общества КАХАК. – 2011. – №4(34). – С. 67–76.

Поступила 1 сентября 2018 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. Айтан М.Е. – магистрант кафедры химии и химической технологии Карагандинского государственного технического университета
2. Alikulov A. – докторант PhD кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
3. Ахмеджанов А.Х. – д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории геомоделирования Института космической техники и технологий Национального центра космических исследований и технологий
4. Ахметов Н.Д. – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории математического моделирования процессов переноса излучения Национального центра космических исследований и технологий
5. Байпакбаева С.Т. – магистр техники и технологий, докторант Алматинского университета энергетики и связи
6. Бексултанов Ж.И. – инженер Института ядерной физики
7. Ботаева М.С. – младший научный сотрудник ТОО «ИННОБИЛД»
8. Витулёва Е.С. – магистр техники и технологий, докторант Алматинского университета энергетики и связи
9. Газалиев А.М. – академик НАН РК, д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза и углехимии РК, Караганда
10. Де И.М. – к.т.н., директор центра научных исследований ТОО «ИННОБИЛД»
11. Евстифеев В.Н. – магистрант Алматинского университета энергетики и связи
12. Ермухамбетова Б.Б.
Yermukhambetova B.B. к.х.н., ведущий научный сотрудник научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов при Казахском национальном университете им. Аль-Фараби
13. Жакишева Б.М. – магистрант кафедры химии и химической технологии Карагандинского государственного технического университета
14. Жолдасбаев М. – магистрант кафедры химии и химической технологии Карагандинского государственного технического университета

15. Жумакова С.С. – PhD, младший научный сотрудник лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им.А.Б.Бектурова
16. Ибраев М.К. – д.х.н., профессор кафедры химии и химической технологии Карагандинского государственного технического университета
17. Ирмухаметова Г.С. – к.х.н., доцент факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
18. Исакова Т.К. – д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им. А.Б.Бектурова
19. Кабдушев Ш.Б. магистр техники и технологий, докторант Алматинского университета энергетики и связи, заведующий лабораторией наноэлектроники
20. Кадырова Д.М. – к.м.н., доцент кафедры фармакологии Казахского национального медицинского университета им. С.Д. Асфендиярова
21. Караданов Т.К. – к.т.н., заведующий лабораторией геомоделирования Института космической техники и технологий Национального центра космических исследований и технологий
22. Карипова Г.Ж. – инженер лаборатории синтеза биологически активных веществ Института органического синтеза и углехимии
23. Кожина Ж.М. к.х.н., и.о. доцента Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Астана
24. Корулькин Д.Ю. д.х.н., профессор кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
25. Кулаков И.В. – д.х.н., профессор кафедры органической химии Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского, Российская Федерация
26. Кулибаев А.А. – д.т.н., профессор, академик МИА и НИА РК, лауреат Государственной премии РК, президент «АКА групп», председатель попечительского совета Фонда «Мунайшы», президент Фонда «Совет мира и согласия Республики Казахстан»

27. Ли С.В. – д.т.н., профессор Казахской автомобильно-дорожной академии им. Л.Б. Гончарова
28. Малмакова А.Е. – PhD, старший научный сотрудник лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им.А.Б.Бектурова
29. Москвин Ю.А. – магистрант факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
30. Музычкина Р.А. – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
31. Мун Г.А.
Mun G.A. – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии органических веществ, природных соединений и полимеров факультета химии и химической технологии Казахского национального университета им. аль-Фараби
32. Нурбатуров К.А. – д.т.н., профессор, академик МИА и НИА РК, лауреат Государственной премии РК, Почетный строитель, председатель ОЮЛ «Ассоциация «Индустриальные строительные технологии РК», генеральный директор ТОО «ИННОБИЛД»
33. Нуркенов О.А. – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией синтеза биологически активных веществ Института органического синтеза и углехимии
34. Нурлан Г. – магистрант кафедры химии и химической технологии Карагандинского государственного технического университета
35. Нурмаганбетов Ж.С. – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза биологически активных веществ Института органического синтеза и углехимии
36. Пак Кинам
Park Kinam – PhD, профессор университета Пурду, Вест-Лафайет, США
37. Пралиев К.Д. – академик НАН РК, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии синтетических и природных лекарственных веществ Института химических наук им.А.Б.Бектурова
38. Садыханов К.Б. – к.т.н., заместитель генерального директора ТОО «ИННОБИЛД»

39. Салямов Р.Р. – студент факультета химии и химической технологии
Казахского национального университета
им. аль-Фараби
40. Сейлханов О.Т. – магистр физики, заместитель руководителя лаборатории
инженерного профиля ЯМР спектроскопии
Кокшетауского государственного университета
им. Ш. Уалиханова
41. Сейлханов Т.М. – к.х.н., профессор руководитель лаборатории
инженерного профиля ЯМР спектроскопии
Кокшетауского государственного университета
им. Ш. Уалиханова
42. Сулейменов И.Э.
Suleimenov I.E. – д.х.н., к.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией
нанозлектроники Алматинского университета
энергетики и связи
43. Такенова Д.Т. – младший научный сотрудник ТОО «ИННОБИЛД»
44. Тухметова Ж.К. – к.х.н., и.о. доцента кафедры биологической химии
Карагандинского государственного медицинского
университета
45. Фазылов С.Д. – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза биологически активных веществ
Института органического синтеза и углехимии
46. Ю В.К. – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник
лаборатории химии синтетических и природных
лекарственных веществ Института химических наук
им.А.Б.Бектурова

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

**СУЛЕЙМЕНОВ И.Э., КАБДУШЕВ Ш.Б., БАЙПАКБАЕВА С.Т., ВИТУЛЁВА Е.С.,
ЕВСТИФЕЕВ В.Н., МУН Г.А.**

Деловые экосистемы как фактор стимулирования инновационной активности в
Республике Казахстан 4

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

АХМЕДЖАНОВ А.Х., АХМЕТОВ Н.Д., КАРАДАНОВ Т.К.

Особенности изменчивости водяного пара на территории Казахстана по спутниковым
данным 18

ЛИ С.В., МУРЗАХМЕТОВА У.А., МУСИН К.С., НУРГАЛИЕВА М.Р.

Применение циклоидальных кривых и тел постоянной ширины в рабочих органах
щелерезных машин 25

**НУРБАТУРОВ К.А., КУЛИБАЕВ А.А., ДЕ И.М., САДЫХАНОВ К.Б., БОТАЕВА М.С.,
ТАКЕНОВА Д.А.**

Дисперсные тонкомолотые цементные системы 32

ХИМИЯ

**ЖУМАКОВА С.С., ПРАЛИЕВ К.Д., ИСКАКОВА Т.К., МАЛМАКОВА А.Е.,
КАДЫРОВА Д.М., СЕЙЛХАНОВ Т.М., Ю В.К.**

Направленный синтез местных анестетиков в ряду 4-ацилоксиперидинсодержащих
октанов 39

МОСКВИН Ю.А., САЛЯМОВ Р.Р., ИРМУХАМЕТОВА Г.С., БЕКСУЛТАНОВ Ж.И.

Синтез и характеристика полимерных гидрогелей для применения в качестве покрытий
для семян томата 46

МУЗЫЧКИНА Р.А., КОРУЛЬКИН Д.Ю.

Технология селективного извлечения природных полифлаванов 59

**МУН Г.А., ЕРМУХАМБЕТОВА Б.Б., АЛИКУЛОВ А., СУЛЕЙМЕНОВ И.Э.,
ПАК КИНАМ**

Влияние активности мономеров на структурообразование и свойства полимерных сеток.. 68

**НУРКЕНОВ О.А., КУЛАКОВ И.В., СЕЙЛХАНОВ Т.М., ГАЗАЛИЕВ А.М.,
КОЖИНА Ж.М., АЙТАН М.Е.**

Гликозилирование 4-аминоанилидных производных N-цитизинил- и
N-морфолинилуксусных кислот 75

**НУРМАГАНБЕТОВ Ж.С., НУРКЕНОВ О.А., ФАЗЫЛОВ С.Д., СЕЙЛХАНОВ О.Т.,
ЖОЛДАСБАЕВ М.Е., ЖАКИШЕВА Б.М., ИБРАЕВ М.К.**

Синтез и строение п-ацилпроизводных алкалоида цитизин 79

ОБЩЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

СУЛЕЙМЕНОВ И.Э., ВИТУЛЁВА Е.С.

К вопросу о новой парадигме высшего образования 86

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 95

CONTENTS

REVIEW

**SULEIMENOV I.E., KABDUSHEV S. B., BAPAKBAYEVA S.T., VITULYOVA E.S.,
YEVSTIFEYEV V.N., MUN G. A.**

Business ecosystems as a factor of innovation in the Republic of Kazakhstan 4

TECHNICAL SCIENCES

AKHMEDZHANOV A.H., AKHMETOV N.D., KARADANOV T.K.

Peculiarities of the variability of water vapor in the territory of Kazakhstan using
remote sensing data 18

LEE S.V., MURZAKHMETOVA U.A., MUSIN K.S., NURGALIEVA M.R.

Application of cycloidal curves and bodies of constant width in working organs of niplescage
machines 25

**NURBATYROV K.A., KULIBAEV A.A., DYO I.M., SADYKHANOV K.B., BOTAYEVA
M.S., TAKENOVA D.A.**

Dispersefine ground cement systems 32

CHEMISTRY

**ZHUMAKOVA S.S., PRALIYEV K.D., ISKAKOVA T.K., MALMAKOVA A.E.,
KADYROVA D.M., SEILKHANOV T.M., YU V.K.**

Target synthesis of the anesthetics in 4-acyloxypiperidin-containing octane family 39

MOSKVIN Yu.A., SALIAMOV R.R., IRMUKHAMETOVA G.S., BEKSULTANOV Zh.I. Synthesis and characteristics of polymer hydrogels for application as the coatings for tomato seeds	46
MUZYCHKINA R.A., KORULKIN D.Yu. Technology of selective extraction of natural polyflavans	59
MUN G.A., YERMUKHAMBETOVA B.B., ALIKULOV A., SULEIMENOV I.E., PARK KINAM Influence of monomers activity on the structure formation and properties of polymeric networks	68
NURKENOV O.A., KULAKOV I.V., SAILKHANOV T.M., GAZALIEV A.M., KOZHINA Zh.M., AYTAN M.E. Glycosylation of 4-aminoaniline derivatives N-citynyl- and n-morpholine-luxacy acids	75
NURMAGANBETOV ZH.S., NURKENOV O.A., FAZYLOV S.D., SEILKHANOV O.T., ZHOLDASBAEV M.E., ZHAKISHEVA B.M., IBRAYEV M.K. Synthesis and structure of n-acyl-derivatives of alkaloids cytisyne	79
 <u>SOCIAL SCIENCES</u>	
SULEIMENOV I.E., VITULYOVA E.S. Regarding to the new model of higher education	86
THE INFORMATION ABOUT AUTHORS.....	95

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

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

2. В оригинальных статьях могут рассматриваться результаты как теоретических, так и прикладных НИР.

3. Авторы, желающие опубликовать обзорную статью, должны предварительно согласовать ее тематику, представив аннотацию на 1–2 стр. В обзорах следует освещать темы, представляющие достаточно общий интерес по выбранной тематике или отражающие какой-либо важный аспект применения в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Допускается обобщение результатов многолетних исследований научных коллективов.

4. Объем статьи не должен превышать 10 страниц формата А4. Статья должна начинаться с введения. В нем должны быть даны: содержательная постановка рассматриваемого в статье вопроса, краткие сведения по его истории, отличие предлагаемой задачи от уже известных, или преимущество излагаемого метода по сравнению с существующим. Основная часть статьи должна содержать формулировку задачи и предлагаемый метод ее решения, заключительная часть – краткое обсуждение полученных результатов и, если возможно, пример, иллюстрирующий их эффективность и способы применения.

5. Все статьи проходят именное рецензирование.

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

Требования к оформлению рукописей

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

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

Текст статьи должен начинаться с указания:

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

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

Рисунки должны быть представлены в отдельном файле.

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

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

Компьютерный набор и макетирование Ли У.П.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Курмангазы, 40 (Дом Дружбы), офис 34
Тел. 8(727)–2726774

Подписано в печать 28.09.2018 г.
Печать трафаретная. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная № 1.
Тираж 500 экз.

Отпечатано в «Print Express. Издательство и полиграфия»
Алматы, ул. Байтурсынова, 85
Тел. 8(727)-292-10-95, 8(727)-292-14-28