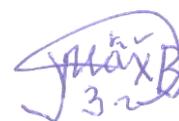


На правах рукописи



**МАХКАМОВ ХИЛОЛИДДИН КАХРАМОНОВИЧ**

**РАСПАД ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ  
ПОДСОЛНЕЧНИКА В ПОТОКЕ ГИДРОЛИЗУЮЩЕГО  
РАСТВОРА**

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Душанбе – 2015 г.

Работа выполнена в лаборатории «Химия высокомолекулярных соединений»  
Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики  
Таджикистан

Научные руководители:

**Халиков Джурабай Халикович**  
доктор химических наук, академик  
Академии наук РТ, профессор

**Горшкова Раиса Михайловна**  
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

**Раджабов Умарали**  
доктор химических наук, доцент,  
зав.кафедрой фармацевтической и  
токсикологической химии  
Таджикского государственного  
медицинского университета им.  
Абуали ибни Сино

**Исмоилова Масуда Ахмедовна**  
кандидат химических наук, доцент  
кафедры химии инженерно-  
технологического факультета  
Технологического университета  
Таджикистана

Ведущая организация:

Таджикский национальный  
университет, химический факультет,  
кафедра физической и коллоидной  
химии

Защита состоится: «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. в 10-00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В.И.  
Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика  
Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии  
им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии  
им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Пектиновые вещества (ПВ), как природные макромолекулярные системы, находят применение в различных отраслях народного хозяйства, благодаря наличию в них полиэлектролитических свойств, обусловленных наличием остатков галактуроновой кислоты (ГК) в полимерной цепи, которые могут находиться в свободном или этерифицированном состоянии. В первом случае, ПВ применяются, в основном, в фармацевтической промышленности для создания носителей лекарственных препаратов, и во втором – в пищевой промышленности в качестве желирующих агентов.

Другим важным параметром пектиновых полисахаридов, благодаря которому они приобретают гелеобразующие свойства, является молекулярная масса (ММ). Регулирование величины ММ и содержания звеньев ГК в составе ПВ, удовлетворяющих ту или иную потребность промышленности, является важнейшей задачей, как в научном, так и технологическом аспекте разработок.

Для решения поставленных задач в лаборатории химии ВМС Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан проводилась систематическая разработка, приведшая к выделению трёх, условно названных и имеющих самостоятельное применение, основных фракций – микрогель (МГ), пектиновые вещества (ПВ) и олигосахариды (ОС). Разделение экстракта на данные фракции включено непосредственно в цикл технологического процесса. Несмотря на достигнутый значительный прогресс, в разработке имеются определенные сложности, связанные со статическим характером процесса, являющимся многоступенчатым и достаточно длительным, что приводит к ухудшению качества конечного продукта. В связи с этим является актуальной разработка научных основ и выявления механизма реакции путем изучения кинетики гидролиз-экстракции растительных протопектинов в

динамическом режиме, с одновременным фракционированием целевых продуктов в потоке гидролизующего раствора.

**Цель и задачи исследования.** Целью настоящей работы является изучение процесса распада ПП корзинки подсолнечника в динамическом режиме и оценка кинетических параметров процесса, протекающего в потоке гидролизующего раствора. В связи с поставленной целью задачами настоящего исследования были:

- проведение сравнительного исследования распада ПП корзинки подсолнечника (КП) в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции;
- изучение процесса одноступенчатого распада ПП КП в динамическом режиме и оценка кинетических параметров процесса, протекающего в потоке гидролизующего раствора;
- изучение реакции последовательного распада ПП КП на МГ и ПВ в динамическом режиме и количественный расчет кинетических параметров процесса в потоке гидролизующего раствора;
- количественная оценка энергии активации одноступенчатого и последовательного распада ПП на МГ и ПВ в динамическом режиме, получение общего представления о механизме распада ПП в потоке гидролизующего раствора.

Работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан «Полимерные композиционные материалы на основе вторичных ресурсов растительных и пищевых продуктов» (ГР 0102ТД926 от 11 февраля 2011г.).

**Методы исследования и использованная аппаратура.** В качестве объектов исследования использовались высушенные и измельченные КП. Гидролиз-экстракцию ПП КП в динамическом режиме (ДР) проводили в растворе HCl в колончатом экстракторе, при фиксированных значениях pH (1,05-5,6), температуре (60-95 °C) и скорости потока (3-10 мл/мин). На выходе из колонки экстракт по 50 мл, нейтрализовали гидроксидом аммония и

разделяли на три фракции: - МГ, ПВ и ОС. В статическом режиме (СР) гидролиз КП проводили в закрытой системе в течение 60 мин, при  $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , гидромодуле 1 : 20 и непрерывном перемешивании. Экстракт разделяли на фракции МГ, ПВ и ОС аналогично ДР.

Содержание остатков ГК определяли карбазольным методом, используя спектрофотометр, а количество свободных (Кс) и этерифицированных карбоксильных групп (Кэ), а также степень этерификации – титриметрическим методом.

Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel.

#### **Научная новизна работы:**

- Изучен распад ПП КП в статическом и динамическом режимах кислотного гидролиза. Показано, что во втором случае непрерывный ток раствора-гидролизата обеспечивает неизменность величины рН, способствуя максимально эффективному извлечению продуктов реакции из клеточной стенки растения, значительное увеличение выходов МГ и ПВ, по сравнению со статическим режимом, и улучшение качества конечного продукта – возрастание содержания ГК и СЭ.
- Предполагая равенство количества ПП КП суммарному содержанию МГ и ПВ, экспериментальные данные реакции распада ПП обработаны на основе представления общего уравнения скорости химической реакции, протекающей в потоке. Оценены основные параметры соответствующего уравнения и рассчитаны константы скорости реакции в потоке гидролизующего раствора.
- По данным анализа содержания остатков ГК в МГ и ПВ, экспериментальные данные по динамическому гидролизу ПП КП обработаны на основе представления о последовательной реакции, протекающей в потоке, оценены соответствующие константы скорости химической реакции в отдельности для всех выделенных фракций.

Продемонстрировано хорошее совпадение экспериментальных данных с результатами расчета кинетических параметров последовательной реакции: ПП-МГ-ПВ.

- Установлена высокая корреляция логарифма констант скоростей распада ПП ( $\ln k$ ) и последовательной реакции ПП-МГ-ПВ ( $\ln k_1$  и  $\ln k_2$ ) от обратной температуры, что позволило оценить энергии активации ( $E(k)$ ,  $E(k_1)$  и  $E(k_2)$ ) соответствующих реакции для всех выделенных фракцией в потоке гидролизующего раствора. Обнаружена постоянство значение  $E(k_1)$  при объеме выхода фракций до 200 мл ( $102.97 \pm 0.74$  кДж/моль), с последующим резким снижением и стабилизации при  $11.02 \pm 1.43$  кДж/моль, что свидетельствует о завершении реакции распада ПП в начальной области и последующего фракционирования по механизму гель-хроматографирования продуктов распада ПП КП.

**Практическая значимость работы.** Полученные данные могут являться основой для создания новой технологии получения ПВ в динамическом режиме, приводящей к значительному сокращению продолжительности процесса с одновременным получением фракции с высоким содержанием ГК и оптимальными молекулярно-массовыми характеристиками.

**Основные положения, выносимые на защиту.**

- Результаты сравнительного изучения гидролиз-экстракции ПП КП в ДР и СР в зависимости от закономерности взаимосвязи выходов и качества целевого продукта и условий реакции (рН, Т, скорость потока).
- Описание процесса распада ПП КП на основе кинетики необратимой реакции первого порядка с использованием предположения о равенстве суммарного содержания МГ и ПВ концентрации ПП, и сравнительного анализа полученных экспериментальных данных с результатами расчетов.
- Экспериментальные данные по выходу и содержанию ГК во фракциях на основании представления о последовательном распаде ПП КП, про-

текающем в потоке гидролизующего раствора и количественные данные по расчету и интерпретации констант химической реакции  $k_1$  и  $k_2$ .

- Результаты оценки энергии активации процессов распада и последовательного распада ПП КП, протекающих в потоке гидролизующего раствора и изменения механизма реакции в зависимости от скорости потока.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах и 18 материалов и тезисов конференций.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы были представлены и обсуждены на IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2010); V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (Москва, 2010); Республиканской конференции: «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (Душанбе, 2010); Международной научно-практической конференции «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» (Душанбе, 2010); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); Международной конференции «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» (Ташкент, 2011); II Всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования», (Москва, 2012); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (Звенигород, 2012); Международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (Душанбе, 2013); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Ташкент, 2013); X Нумановских чтениях «Актуальные вопросы

физики и химии полимеров» (Душанбе, 2013); VI Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2014» (Москва, 2014).

**Объём и структура работы.** Диссертация представляет собой рукопись объемом 90 страниц, состоит из введения и 3 глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и их обсуждению, выводам. Иллюстрирована 20 рисунками, 14 таблицами. Список использованной литературы включает 157 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и ее структура.

В литературном обзоре (глава 1) изложены основные сведения, имеющиеся в первоисточниках о строении и свойствах ПВ. Рассмотрено влияние основных физико-химических параметров, а также конформации макромолекулы пектинов на их свойства и возможность применения в той или иной области промышленности. Подробно рассмотрены существующие способы получения ПВ, такие как кислотный гидролиз, ферментализ, механохимия, использование электроактивированной воды и т.д. Анализируя литературные источники, посвященные реагентам для получения ПВ, обоснован выбор соляной кислоты, как оптимального гидролизующего агента. Особое внимание уделено подсолнечнику, как перспективному, но специфичному виду сырья, а также рассмотрены способы получения ПВ подсолнечника. Подчеркнуто, что большинство способов получения пектинов основаны на гидролиз-экстракции в статическом режиме. Показано, что процесс получения ПВ в динамическом режиме обладает рядом преимуществ, но недостаточно изучен, что делает настоящее исследование крайне актуальным.

В экспериментальной части (глава 2) приведена характеристика исходных растительных материалов, реагентов и рабочих растворов, методика проведения кислотного гидролиза на колончатом экстракторе. Приводятся также методики количественного анализа функциональных групп ПВ, содержания звеньев галактуроновой кислоты.

В главе 3 «Результаты и их обсуждение», приводятся экспериментальные данные, полученные автором при проведении гидролиз-экстракции в статическом и динамическом режимах, а также при непрерывном фракционировании протопектина корзинки подсолнечника, результаты количественных анализов остатков галактуроновой кислоты и степени этерификации полученных фракций. Описан процесс распада ПП КП на основе кинетики необратимой реакции первого порядка, проведен сравнительный анализ полученных экспериментальных и расчетных данных. Рассчитаны константы химической реакции  $k_1$  и  $k_2$  и значения энергии активации процессов последовательного распада ПП КП, протекающих в потоке гидролизующего раствора. На основании обширных экспериментальных данных дана интерпретация полученных результатов в соответствии с целью и задачами исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### **1. Сравнительные исследования распада ПП КП в статическом и динамическом режимах гидролиз-экстракции.**

Ранее, сотрудниками лаборатории ВМС Института химии было установлено, что в процессе кислотного гидролиза в статическом режиме (СР) ионы водорода, помимо каталитического воздействия, частично расходуются на извлечение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  из сетчатой структуры ПП, что вызывает возрастание величины рН раствора в ходе реакции, снижает скорость реакции и ухудшает качество получаемых ПВ.

В то же время, при кислотном гидролизе КП в динамическом режиме (ДР) непрерывный ток раствора-гидролизата обеспечивает неизменность величины рН (рис. 1). Изменение численных значений суммарного распада ПП при гидролизе в статике и динамике, носит несхожий характер (рис. 2). При возрастании величины рН распад протопектина снижается, как в статическом, так и в динамическом режиме, но, в последнем случае, содержание ПП практически вдвое превышает аналогичный показатель в СР. Сравнительные

значения выхода продуктов реакции распада ПП КП, полученных различными методами представлены в таблице 1.

Рисунок 1 - Взаимосвязь рН исходного раствора ( $pH_{исх}$ ) и рН реакционной среды ( $pH_{кон}$ ) в процессе гидролиз-экстракции в условиях статистического (1) и динамического режимах (2).

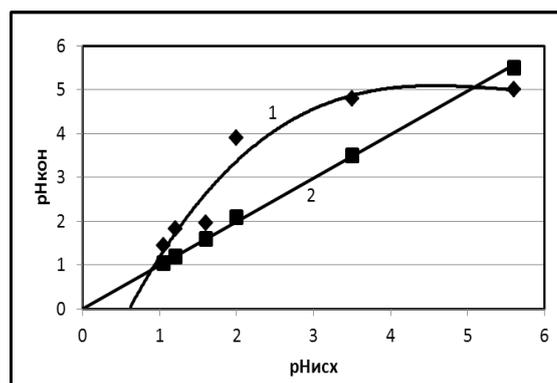
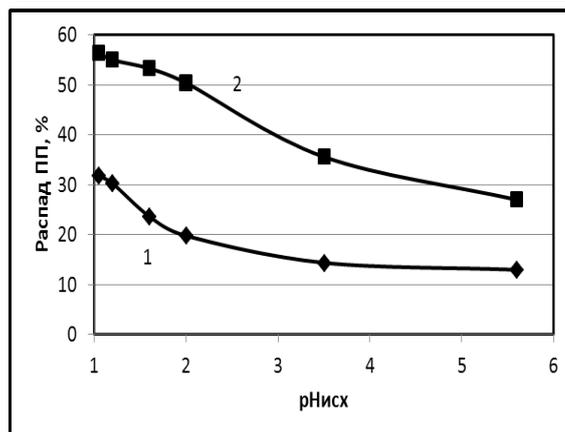


Рисунок 2 - Суммарный распад ПП КП от рН раствора при статическом (1) и динамическом (2) режимах.



Как видно, проведение гидролиз-экстракции в ДР положительно сказывается на выходе всех фракций ПП КП.

Как в статическом, так и в динамическом режиме, максимального значения выхода фракций удастся достичь в области рН 1,05. Выход ПВ в ДР при рН 1,05 и 1,2 превышает аналогичный показатель в статике на 5 % и, далее, сохраняет высокое значение до рН 3,5. В статическом режиме в этой же области рН наблюдается резкое снижение выхода ПВ. Отличие в значении выхода ОС аналогично ПВ, но в ДР снижение данного показателя практически не наблюдается. Даже при водной экстракции ( $pH=5,6$ ) выход ОС имеет высокое значение.

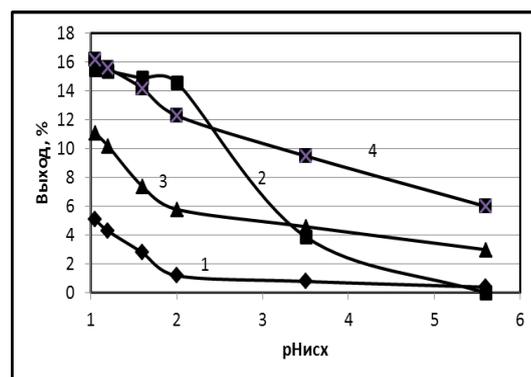
Таблица 1 - Выход фракций протопектина корзинки подсолнечника, полученных различными методами

значение рН	МГ, %		ПВ, %		ОС, %	
	СР	ДР	СР	ДР	СР	ДР
1,05	5,10	15,50	11,10	16,20	15,60	24,80
1,20	4,30	15,40	10,20	15,60	15,40	24,00
1,60	2,80	14,90	7,40	14,20	13,50	24,20
2,00	1,20	14,60	5,80	12,30	12,80	23,50
3,50	0,80	3,90	4,60	9,50	10,00	22,20
5,60	0,40	0,00	3,00	6,00	9,60	21,00

Выход МГ, плавно снижающийся в статическом режиме, в динамике превышает аналогичное значение в 3-7 раз при рН 1,05-2,0 (табл. 1). При водной экстракции (рН=5,6) выделения МГ не наблюдается. Данный факт объясняется тем, что концентрации ионов водорода недостаточно для разрыва межмолекулярных связей и извлечения сетчатого полимера – микрогеля. При увеличении величины рН, в обоих режимах гидролиза, содержание остатков ГК и ее СЭ снижается, но в динамике, по сравнению со статикой, темп снижения менее выражен (рис. 3). Обогащение ПВ звеньями ГК в ДР гидролиз-экстракции указывает на улучшение качества целевого продукта. Оптимальное значение данного параметра удается сохранить до рН=3,5. В СР содержание ГК снижается, начиная с рН=1,6, что практически делает нецелесообразным получение ПВ при данном значении рН.

Рисунок 3 - Зависимость остатков ГК (1,2) и СЭ (3,4) от рН гидролизующего растворов в СР (1,3) и ДР (2,4).

Из рисунка 3, также видно, что СЭ ПВ, полученных в ДР, при прочих равных условиях, превышает аналогичный показатель ПВ, полученных в СР.



Таким образом, анализ выше представленных сравнительных экспериментальных данных свидетельствует о значительном преимуществе применения метода гидролиз-экстракции в динамическом режиме. При этом удастся получить компоненты пектиновых веществ с высоким выходом и оптимальными параметрами в широкой области рН раствора.

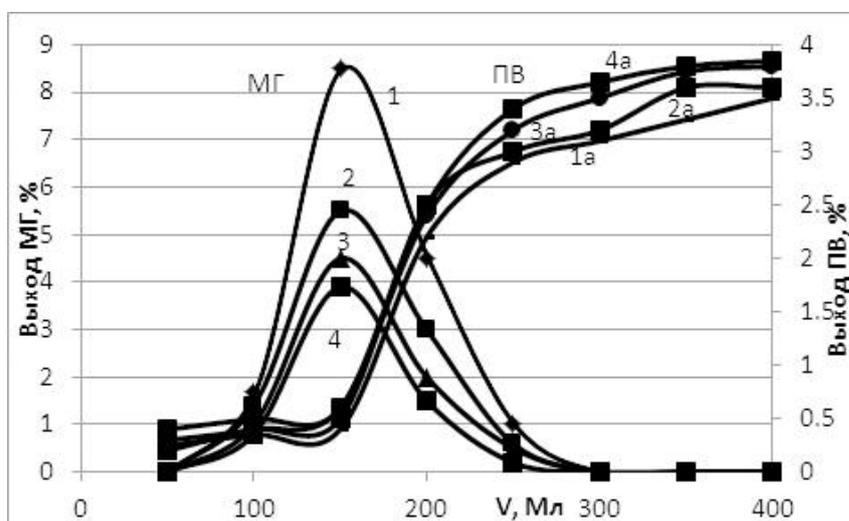
## 2. РАСПАД ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В ПОТОКЕ ГИДРОЛИЗУЮЩЕГО РАСТВОРА

Как правило, процесс каталитического распада ПП растительных клеток рассматривается в СР. В ДР, когда растительная клетка находится в потоке растворителя, процессы диффузии, как кислотного катализатора, так и продуктов распада ПП, их сорбция и десорбция существенно изменяются,

что приводит к изменению, как выхода отдельных компонентов, так и их структуры. В связи с этим целью настоящей части работы явилось изучение процесса распада ПП КП в ДР и оценка кинетических параметров процесса, протекающего в потоке растворителя.

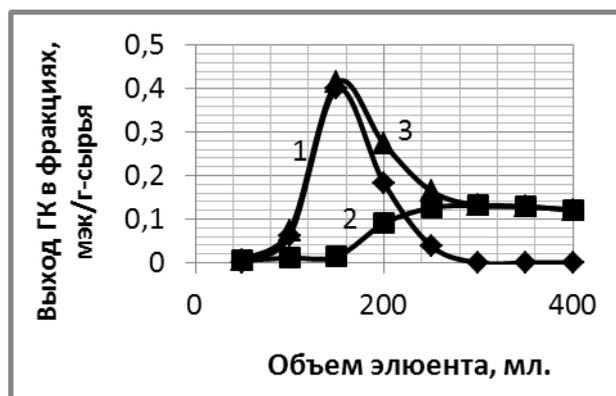
Отличительной чертой КП является высокое содержание в них ионов кальция и для извлечения целевого продукта необходимы высокая температура, воздействие сильных кислот в течение длительного времени. Исходя из этого, для удаления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  по реакции ионного обмена использовалась предварительная обработка КП 1-3 М растворами хлорида натрия.

Рисунок 4 - Динамика выхода фракций МГ (1-4) и ПВ (1а-4а) для образцов без предварительной обработки (1,1а) и обработанных растворами NaCl при концентрациях: 1М (2,2а), 2М (3,3а) и 3М (4,4а).



На рисунке 4 приводится динамика распада ПП КП на МГ и ПВ, из которого следует, что наибольший выход МГ наблюдается, как следовало и ожидать, для образцов КП без предварительной обработки раствором NaCl. После обработки исходного сырья раствором NaCl, выход МГ закономерно уменьшается, а выход ПВ увеличивается. Рассмотрим динамику выхода фракций в пересчете на содержание остатков ГК ( $n(\text{ГК})$ ) на единицу исходной массы КП (рис. 5). Из представленного рисунка видно, что выход МГ в зависимости от объема элюента имеет экстремальный вид, а образование ПВ начинается после достижения выхода МГ максимальной точки. Учитывая тот факт, что фракции ОС содержат, в основном, низкомолекулярные компоненты с низким содержанием ГК, они не принимаются во внимание.

Рисунок 5 - Динамика выхода фракций МГ(1), ПВ (2) и их суммы (3) в расчёте на число молей остатков ГК на единицу массы исходного сырья.



Это не оказывает существенного влияния на установление основных закономерностей процесса распада ПП, но в значительной степени упрощает ход кинетических расчётов. При этом, первоначальное содержание ПП в КП принимается равным суммарному количеству фракций МГ и ПВ (рис. 5) после полного завершения процесса распада. Исходные экспериментальные данные и результаты расчета кинетических параметров представлены в таблице 2. Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению скорости химической реакции, протекающей в потоке:

$$n_o x = -n_o \frac{1 + \beta}{\beta} \ln(1 - x) - k \frac{PV}{\beta RT} \quad (1),$$

где:  $n_o$  – суммарное содержание остатков ГК (МГ+ПВ) после завершения процесса распада ПП или содержание остатков ГК в исходном ПП в расчёте на один грамм КП, мэк/г-сырья;  $x$  – доля остатков ГК в распавшемся ПП при данном объеме элюента;  $P$  – давление;  $V$  – объём колонки;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Если обозначить  $n_o x = Z$  и  $-n_o \ln(1 - x) = Y$ , то уравнение (1) будет описывать прямую линию с отрезком на оси ординат  $-k(PV/\beta RT)$  и тангенсом угла  $\varphi$  наклона  $tg \varphi = (1 + \beta) / \beta$ , что позволяет оценить величины  $\beta$  и  $k$ . На рисунке 6 приводится график зависимости величины  $Z$  от  $Y$ , построенный, согласно уравнению (1) для образцов КП, предварительно обработанных раствором NaCl различной концентрации и без соответствующей обработки. Из рисунка 6 видно, что для всех исследованных образцов зависимость величин  $Z$  и  $Y$

достаточно хорошо укладывается в прямолинейную, что позволяет определить величину  $k$  и другие параметры уравнения (1).

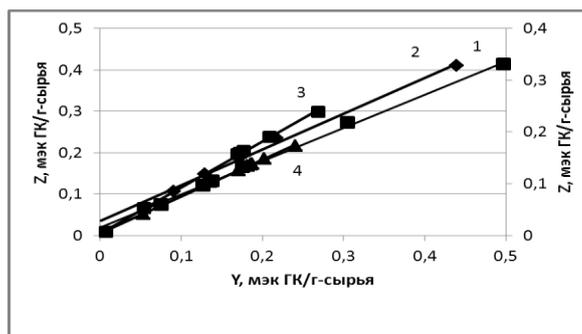
Таблица 2 - Выход суммарного содержания продуктов распада ПП и данные расчёта кинетических параметров процесса в потоке раствора  $\text{HCl}$ \*

Объём фракции, мл	$m(\text{МГ}+\text{ПВ})$ , мг	$m(\text{ГК})$ , мг	$n(\text{остГК})$ , мэк/г-сырья	$x$	$Z=x \cdot n_0$	$Y = (-1)n_0 \cdot \ln(1-x)$
50	2,5	1,02	0,0058	0,0044		
100	20,5	12,89	0,0736	0,0561	0,0758	0,8468
150	89	72,41	0,4138	0,3153	0,4971	0,9649
200	67	47,70	0,2726	0,2077	0,3055	0,6679
250	39	28,82	0,1647	0,1255	0,1760	0,2332
300	31	23,06	0,1318	0,1004	0,1389	0,0000
350	33	22,57	0,1290	0,0983	0,1358	0,0000
400	35	21,21	0,1212	0,0923	0,1272	0,0000
сумма	317	229,69	1,3125	1,0000		

\* КП без предварительной обработки,  $\text{pH}=1,2$ ;  $T=85^\circ\text{C}$ ;  $\tau=60$  мин;  $v=6$  мл/мин,  $\text{MM}(\text{ГК})=189$ ,  $\text{MM}(\text{остГК})=175$ ,  $m(\text{КП})=1$  г.

Соответствующие данные приводятся в таблице 3. Корреляционные уравнения, представленные в табл. 3, и соответствующие величины коэффициента корреляции ( $R^2$ ) ещё раз свидетельствуют о хорошей применимости уравнения (1) для описания процессов распада ПП КП в ДР.

Рисунок 6 - Зависимость  $Z$  от  $Y$  для каталитического распада ПП КП в потоке растворов  $\text{NaCl}$  при концентрации: 0 (1), 1(2), 2(3) и 3М (4). Кривые 1 и 4 расположены по основной вертикальной оси, а остальные – по вспомогательной.



Аналогичное исследование было проведено для образцов КП, без предварительной обработке раствором  $\text{NaCl}$ , при температуре 60 и  $70^\circ\text{C}$ . Показано, что и в этом случае взаимосвязь параметров  $Z$  и  $Y$  достаточно хорошо описывается корреляционными уравнениями:  $Z=0,8639Y+0,0031$  ( $R^2=0,9994$ ,

60°C) и  $Z=0,8555Y + 0,0067$  ( $R^2=0,9978$ , 70°C). Из этих данных были рассчитаны величины  $\beta$  и  $k$  равные  $\beta=-7,348$ ,  $k=2,58$ (60°C) и  $\beta=-6,920$ ,  $k=5,41$ (70°C).

Таблица 3 - Параметры кинетического уравнения (1) для распада ПП КП при предварительной обработке исходного сырья растворами NaCl различной концентрации\*

C(NaCl), М	Уравнение корреляции	$R^2$	$\beta$	$k$
0	$Z= 0,8035Y + 0,0195$	0,9983	-5,089	12,09
1	$Z = 0,691Y + 0,0286$	0,9964	-3,236	11,28
2	$Z= 0,8915Y + 0,0039$	0,9988	-9,217	4,38
3	$Z = 0,8865Y + 0,006$	0,9993	-8,696	6,36

\* $V=241,15 \text{ см}^3$ ,  $P=1 \text{ атм}$ ,  $T=358,15 \text{ К}$ ,  $R=82,06 \text{ (атм} \cdot \text{см}^3)/((\text{мэк/г-сырья}) \cdot \text{К})$ .

Таким образом, экспериментальные данные по распаду протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме достаточно хорошо можно описать на основании общей закономерности кинетики химической реакции, протекающей в потоке растворителя.

### **3. РАСПАД ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА КАК ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ, ПРОТЕКАЮЩАЯ В ПОТОКЕ**

Вышеописанный процесс распада протопектина (ПП) растительных клеток рассматривался на основе необратимой реакции первого порядка, протекающей в потоке гидролизующего раствора. В то же время, многие экспериментальные данные свидетельствуют о последовательности реакции распада ПП с образованием водонабухающего гидрогеля, как промежуточного соединения. Ранее в лаборатории ВМС Института химии им.В.И.Никитина АН РТ была изучена кинетика распада протопектина в статических условиях, как последовательная реакция образования микрогеля (МГ) и пектиновых веществ (ПВ), и соответствующие результаты приводятся в ряде публикаций. В связи с этим целью настоящей части работы является изучение процесса распада ПП КП в ДР и оценка кинетических параметров процесса на основе последовательной реакции, протекающей в потоке растворителя. В таблице 4 приводится динамика распада ПП КП на МГ и ПВ.

Таблица 4 - Выход продуктов распада ПП КП и содержание в них остатков галактуроновой кислоты

V(р-ра), мл	МГ					ПВ				
	Вых. МГ, %	ГК, %	m (МГ), г	m(ГК), мг	n (ост.ГК), мэк/г-сырья	Вых ПВ, %	ГК, %	m (ПВ), г	m (ГК), мг	n (ост.ГК), мэк/г-сырья
50	0	0	0	0	0.00000	0.3	40.8	0.0025	1.02	0.00583
100	1.7	64.2	0.0170	10.91	0.06237	0.4	56.4	0.0035	1.97	0.01128
150	8.5	82.2	0.0850	69.87	0.39926	0.4	63.6	0.0040	2.54	0.01454
200	4.5	70.8	0.0450	31.86	0.18206	2.2	72.0	0.0220	15.84	0.09051
250	1.0	67.2	0.0100	6.72	0.03840	2.9	76.2	0.0290	22.10	0.12627
300	0.0	0.0	0.0000	0.00	0.00000	3.1	74.4	0.0310	23.06	0.13179
350	0.0	0.0	0.0000	0.00	0.00000	3.3	68.4	0.0330	22.57	0.12898
400	0.0	0	0.0000	0.00	0.00000	3.5	60.6	0.0350	21.21	0.12120
Σ	15.7		0.157	119.36	0.68208	16.0		0.1600	110.32	0.63041

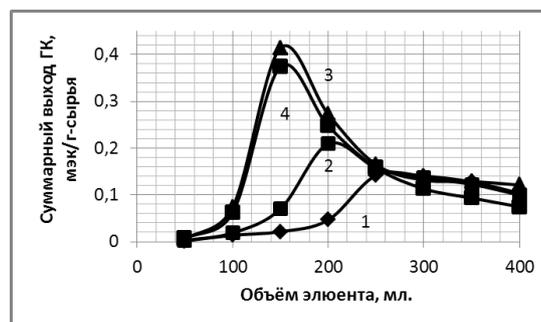
Примечание: КП без предварительной обработки, pH=1,2, T=85°C, v(потока)=6 мл/мин, MM(остГК)=175, m(сырья)=20г, диаметр колонки 32мм, высота колонки = 300мм.

Рассмотрим динамику суммарного выхода МГ и ПВ в пересчёте на остатки ГК при различной температуре (рис. 7). Во всех случаях зависимость выхода носит экстремальный характер, с ростом температуры область максимума смещается в сторону начала оси координат, а значение выхода возрастает. Согласно предположению о равенстве исходного содержания ПП суммарному количеству фракций МГ и ПВ и, пересчитывая их на содержание остатков ГК, можно определить исходную концентрацию ( $n_0$ ) ПП. Обработку экспериментальных данных по распаду ПП можно провести согласно уравнению последовательной необратимой реакции ( $ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$ ), протекающей в потоке в следующем виде:

$$k_1 = n_0 \frac{RT}{PV(1-K)} \{-v_2(1-K) \ln(1-x) - [v_1 - 1 + K(1-v_2)]x + \frac{v_2 - v_1}{K}(1-x)^K - \frac{v_2 - v_1}{K}\}. \quad (2)$$

Где:  $n_0$  – суммарное содержание остатков ГК (МГ+ПВ), после завершения процесса распада ПП или содержание остатков ГК в исходном ПП в расчете на один грамм КП (мэк/г-сырья),  $x$  – доля звеньев ГК в распавшемся ПП при данном объеме элюента,  $P$  – давление (атм.),  $V$  – объем колонки ( $см^3$ ),  $R$  – газовая постоянная ( $см^3 \cdot атм / моль \cdot град$ ),  $T$  – температура,  $K$ .

Рисунок 7 - Динамика суммарного выхода МГ и ПВ в пересчёте на остаток ГК при температурах 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95 °С (4).



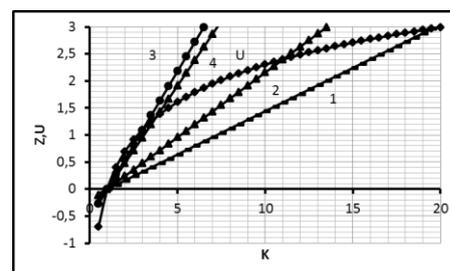
Величина  $K$ , входящая в уравнение (2), определяется по уравнению:  $(1-x_m)^{K-1} = 1/K$ , (3), где  $x_m$  – количество распавшегося ПП, соответствующее максимальному выходу МГ (рис. 7). Прологарифмировав выражение (3), получим:  $(1-K)\ln(1-x_m) = \ln K$  (4). Обозначим:  $(1-K)\ln(1-x_m) = Z$ ,  $\ln K = U$  (5)

Для данного значения величины  $x_m$  по заданным величинам  $K$  рассчитываются величины  $U$  и  $Z$ , построив график для уравнений 4 и 5, по точке пересечения  $Z$  с  $U$  определяют искомый корень, т.е. значение  $K$ .

Таким образом, находя величину  $K$  из экспериментальных данных, определяя общее превращение ПП ( $x_m$ , рис. 7), соответствующее максимальному выходу МГ, по уравнению (2), можно вычислить константу скорости первой реакции ( $k_1$ ). Используя эти величины, можно определить константу скорости второй реакции ( $k_2$ ) из следующего уравнения:  $K = k_2 g_1 / k_1 g_2$  (6)

На рисунке 8 для образцов КП, подвергавшихся гидролизу при различной температуре, приводится график зависимости параметров  $Z$  от  $U$  от величины  $K$ , построенный согласно уравнения (5). Видно, что при всех значениях температуры наблюдается пересечение кривых  $Z$  и  $U$ , причем, с ростом температуры гидролиза эти точки смещаются в область начала координат. Для определения величины  $n_0$ , входящей в уравнение (2), необходимо измерять зависимость суммарного количества ГК, отнесённого на единицу исходного сырья в зависимости от объёма фракций при различных температурах.

Рисунок 8 - Зависимость параметров  $Z$  и  $U$  от величины  $K$  для реакции распада ПП при 60 (1), 70 (2), 85 (3) и 95°С (4).



Максимальный суммарный выход остатков ГК, фактически является общим количеством ГК в исходном сырье  $n_0$ .

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что кривые достигают предела при температуре 85 °С, при значении  $n_0=1,3125$  мэк/г-сырья. Установив численные значения  $n_0$  и  $K$ , определив величину  $x_m$  из данных рисунка 7, для расчета величины  $k_1$  необходимо было определять значения  $v_1$  и  $v_2$ , которые рассчитывали по формулам:

$v_1 = n(\text{ГК})_{\text{МГ}} / n_0$ ,  $v_2 = n(\text{ГК})_{\text{ПВ}} / n_0$ ,  $n(\text{ГК})_{\text{МГ}} - u - n(\text{ГК})_{\text{ПВ}}$  – отношение массы ГК в МГ и ПВ к молекулярной массе ( $M(\text{ГК})_{\text{ост}}$ ) остатков ГК, равное 175 дал. Величина  $x$ , входящая в уравнение (1), определяется по формуле  $x = n(\text{ГК})_{\text{сум}} / n_0$ . В качестве примера в таблице 5 приводятся численные значения параметров расчета констант  $k_1$  и  $k_2$  по уравнению (1) и (5) для каталитического распада ПП КП в потоке при 85°С. Для этого примем следующие обозначения:  $A = (-1) \cdot (1 - K) \cdot \ln(1 - x)$ ,  $B = (-1) \cdot (v_1 - 1 + K(1 - v_2)) \cdot x$

$$C = (v_2 - v_1) / K \cdot (1 - x)^K - (v_2 - v_1) / K$$

Таблица 5 - Численные значения параметров уравнения (2) для расчета констант  $k_1$  и  $k_2$ .

V, мл	x	$v_1$	$v_2$	A	B	C	$\Sigma(A+B+C)$	$k_1$	$k_2$
50	0,0044	0,0000	0,0044	0,0000	-0,0088	0,0000	-0,0089	0,7103	
100	0,0561	0,0475	0,0086	-0,0010	-0,1134	0,0021	-0,1124	8,9868	0,5426
150	0,3153	0,3042	0,0111	-0,0084	-0,7160	0,0663	-0,6580	52,6251	0,1092
200	0,2077	0,1387	0,0690	-0,0321	-0,4012	0,0117	-0,4216	33,7181	1,4915
250	0,1255	0,0293	0,0962	-0,0258	-0,2184	-0,0074	-0,2516	20,1197	9,8652
300	0,1004	0,0000	0,1004	-0,0213	-0,1706	-0,0091	-0,2009	16,0698	
350	0,0983	0,0000	0,0983	-0,0203	-0,1676	-0,0087	-0,1966	15,7265	
400	0,0923	0,0000	0,0923	-0,0179	-0,1591	-0,0078	-0,1848	14,7763	

Аналогичным образом были определены величины  $k_1$  и  $k_2$  при других значениях температуры процесса распада ПП КП. Анализ данных таблицы 5 прежде всего свидетельствует о том, что принятый подход для оценки параметров реакции последовательного распада ПП КП в целом оправдан и позволяет получить количественные параметры рассматриваемого процесса. В то же время, в зависимости от объёма выхода фракций, константы  $k_1$  и  $k_2$  не остаются постоянными, а изменяются по закономерности, схожей с выходами фракций МГ и ПВ. Это дает основание более подробно анализировать

процессы, происходящие в пределах отдельной фракции в зависимости от температуры с расчетом энергии активации.

#### 4. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАСПАДА ПРОТОПЕКТИНА КОРЗИНКИ ПОДСОЛНЕЧНИКА В ПОТОКЕ ГИДРОЛИЗУЮЩЕГО РАСТВОРА

Представляет интерес количественная оценка энергии активации изученных процессов в ДР и получение общего представления о механизме распада ПП в потоке гидролизующего раствора. В качестве сырья использовались КП без проведения предварительной обработки. Константы скорости распада ПП в ДР рассчитывали по уравнению (1), в области температур от 60 до 95 °С, по данным суммарного выхода МГ и ПВ в фракциях.

Рассмотрим зависимость  $Z$  от  $Y$  и основные параметры уравнения (1) для реакции распада ПП КП в потоке гидролизующего раствора (табл. 6) Таблица 6 - Зависимость величины  $Z$  от  $Y$  и параметры уравнения (1) для реакции распада ПП КП, протекающего в потоке гидролизующего раствора

T, °C	Уравнения корреляции	R <sup>2</sup>	β	k
60	$Z = 0,9426Y + 0,0004$	0,9999	-17,4216	0,78996
70	$Z = 0,9213Y + 0,0011$	0,9993	-12,7065	1,631997
85	$Z = 0,8233Y + 0,0062$	0,9966	-5,65931	4,275998
95	$Z = 0,8433Y + 0,0045$	0,9977	-6,38162	3,597375

Примечание: КП без предварительной обработки, рН=1.2,  $v(\text{потока})=6$  мл/мин, ММ (ост. ГК) = 175;  $m(\text{сырья}) = 20$  г; диаметр колонки 32 мм; высота колонки = 300 мм;  $n_0=1,3125$  мэк/г-сырья;  $P=1$  атм;  $R=82,0556$  см<sup>3</sup>·атм/моль·град;  $V=241,15$  мл.

Константы скорости реакций были использованы для расчета энергии активации процесса распада ПП КП. График зависимости величин  $\ln k$  от  $1/T$  хорошо описывается корреляционным уравнением  $\ln k = -8054,5(1/T) + 23,948$  ( $R^2 = 0,9998$ ), что позволило оценить величину  $(-E)/R = -8054,5$  и энергию активации процесса распада ПП, равную  $E_a = 66,97$  Кдж/моль.

Другим подходом к изучению распада ПП КП в ДР, развитым в лаборатории ВМС Института химии АН РТ, является моделирование процесса как последовательной необратимой реакции ( $ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$ ), проводимой в потоке. Значения констант  $k_1$  и  $k_2$  при различных температурах для фракций 100-400 мл (табл. 7), в зависимости от объема выхода значительно отличаются

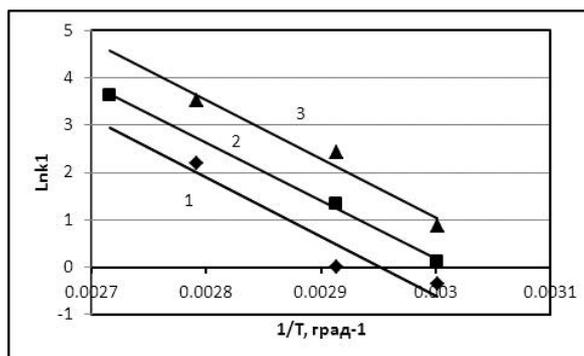
ся (особенно  $k_2$ ) друг от друга. Для понимания столь существенного различия величин  $k_1$  и  $k_2$  в различных фракциях и температурах, обработку экспериментальных данных проводили в пределах каждой фракции. Численные значения  $k_1$  и  $k_2$  для каждой температуры были использованы для расчета энергии активации процесса с использованием уравнения Аррениуса.

Таблица 7 - Значения констант  $k_1$  и  $k_2$  для последовательной реакции распада ПП КП, протекающего в потоке гидролизующего раствора при различных температурах

V, мл	60°C	70°C	85°C	95°C
	$k_1$	$k_1$	$k_1$	$k_1$
100	0,705	1,004	8,987	6,038
150	1,106	3,727	52,625	37,698
200	2,399	11,190	33,718	24,403
250	7,319	8,438	20,120	15,486
300	7,257	7,266	16,070	11,049
350	6,604	6,530	15,726	9,108
400	5,352	5,298	14,776	7,288
<b>СРЗ</b>	<b>4,39</b>	<b>6,21</b>	<b>23,15</b>	<b>15,87</b>
<b>СРОТК</b>	<b>2,56</b>	<b>2,46</b>	<b>11,44</b>	<b>8,68</b>
	$k_2$	$k_2$	$k_2$	$k_2$
100	8,994	7,779	0,543	1,080
150	14,349	2,675	0,109	0,270
200	8,797	2,862	1,492	2,526
250	4,893	10,640	9,865	7,586
300	14,359	22,573		34,904
350	26,921	32,543		
400	55,686	53,433		
<b>СРЗ</b>	<b>19,14</b>	<b>18,93</b>	<b>3,00</b>	<b>9,27</b>
<b>СРОТК</b>	<b>12,66</b>	<b>14,79</b>	<b>3,43</b>	<b>10,25</b>

График зависимости величин  $\ln k_1$  от  $1/T$ , для различных фракций, хорошо описывается корреляционным уравнением прямой линии при коэффициенте корреляции от 0,900 до 0,998. В качестве примера на рисунке 9 приводится график зависимости  $\ln k_1$  от  $1/T$  для трех фракции продуктов распада ПП КП. График зависимости  $\ln k_1$  от  $1/T$  для других фракции имеет схожий характер.

Рисунок 9 - Зависимость  $\ln k_1$  от  $1/T$  для фракций продуктов распада ПП при 100 (1), 150 (2) и 200 мл (3).



Аналогично, по данным  $k_2$  были рассчитаны значения энергии активации распада МГ на ПВ, которые отно-

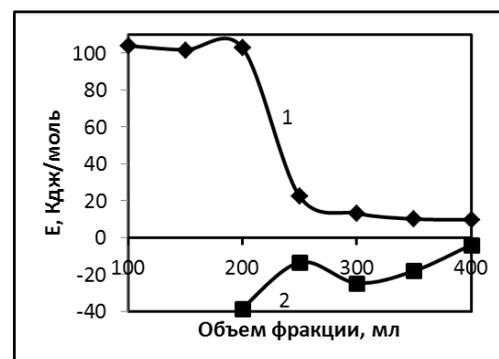
сительно хуже укладываются в прямолинейную зависимость  $\ln k_2$  от  $1/T$ . Полученные данные позволили оценить энергию активации процесса последовательного распада ( $ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ$ ). Эти результаты представлены на рисунке 10, из которого видно, что энергия активации первой реакции в области выхода фракций от 100 до 200 мл практически постоянна и составляет  $102,97 \pm 0,74$  Кдж/моль, после чего резко уменьшается и в области 250-400 мл стабилизируется, принимая значение  $11,02 \pm 1,43$  Кдж/моль. Что касается второй реакции, численные значения константы  $k_2$  и энергии активации, имеют сильный разброс. Расчет величин  $E(k_2)$  для второй реакции дает значение -  $14,95 \pm 6,31$  Кдж/моль.

Если для расчета энергии активации использовать усредненные величины  $k_1$  при различных температурах, то полученная зависимость описывается уравнением  $\ln k_1 = -8113,81/T + 25,701$  при коэффициенте корреляции  $R^2 = 0,9480$ . С использованием этих данных оценена величина энергии активации первой реакции, равная  $67,46$  Кдж/моль, что фактически совпадает по величине с энергией активации распада ПП ( $E_a = 66,97$  Кдж/моль(ГК)), рассчитанной по формуле (1).

Итак, процесс распада ПП в потоке гидролизующего раствора может протекать как усредненная химическая реакция разрушения ковалентной связи остатков полисахаридов ПП с клеточной стенкой растения, включая связи со звеньями ГК, ионные связи карбоксильной группы с ионами кальция.

Этот процесс протекает в самом начале динамического процесса и завершается получением продуктов распада в виде высокомолекулярных и сетчатых полимеров, с энергией активации  $102,97 \pm 0,74$  Кдж/моль. Последующий процесс, по-видимому, является диффузией компонентов распада (набухшего гидрогеля) из зоны реакции в поток гидролизующего раствора, с энергией активации  $11,02 \pm 1,43$  Кдж/моль. Численные значения  $k$  и  $k_1$  несомненно, свидетельствуют об идентичности их физического смысла.

Рисунок 10 - Зависимость энергии активации процесса последовательного распада ПП КП от объёма фракций. 1- $E(k_1)$  и 2 –  $E(k_2)$ .



Мы судили о выходе ПВ по количеству остатков ГК во фракциях. Это не означает, что при получении ПВ разрушаются или распадаются исключительно связи с остатками ГК, которая в данном случае является индикатором распада ПП. Её количество находится в эквивалентной зависимости от суммарной массы продуктов распада ПП, поэтому слово «моль» в единице измерения  $E_a$ , скорее относится к количеству ПП, находящегося в единице массы исходного сырья, т.е. КП.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, количественные результаты, рассчитанные по константам химической реакции и энергия активации процесса, проливают свет на понимание механизма процессов выделения ПВ из клеточной стенки растительного сырья.

## Выводы

1. Изучен процесс распада протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме, оценены кинетические параметры на основе необратимой реакции первого порядка и последовательной реакции распада ПП с образованием водонабухающего гидрогеля, как промежуточного соединения, проведена количественная оценка энергии акти-

- вации обоих процессов, что позволило получить общее представление о механизме распада ПП в потоке гидролизующего раствора.
2. С использованием колончатого реактора изучен гидролиз ПП КП при различных температурах, при одновременном фракционировании продуктов распада на МГ и ПВ, определены выход компонентов, содержание остатков галактуроновой кислоты и степень их этерификации во фракциях. Рассчитаны и даны оценке численным значениям констант скорости при различных температурах.
  3. Изучена динамика суммарного выхода МГ и ПВ в пересчёте на остатки галактуроновой кислоты при различной температуре, выявлен их экстремальный характер, смещение максимума в сторону начала оси координат с ростом температуры, с одновременным возрастанием суммарного выхода компонентов. Дано кинетическое описание изученной реакции согласно уравнению последовательной необратимой реакции  $(ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ)$ , протекающей в потоке.
  4. Дана количественная оценка энергии активации процессов распада ПП на сумму МГ и ПВ и при последовательном распаде на МГ и ПВ в динамическом режиме. Установлены высокие корреляционные зависимости  $\ln k$  от обратной температуры по двум механизмам и рассчитаны соответствующие значения энергии активации. Показана взаимосвязь энергии активаций  $E(k_1)$  и  $E(k_2)$  процесса последовательного распада  $(ПП \rightarrow МГ \rightarrow ПВ)$  в зависимости от объема выхода фракции.
  5. Обнаружено резкое снижение (от 103 до 11 Кдж/моль) энергии активации  $E(k_1)$  распада ПП КП в области объема выхода 200мл и последующая неизменность, что связано с двухступенчатым процессом - выхода МГ из клеточной стенки растительного материала и фракционирования продуктов реакции по гель-хроматографическому механизму.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Халиков, Д.Х. Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Х.К. Махкамов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т.55. - №11. - С. 887-891.
2. Халиков, Д.Х. Распад протопектина корзинки подсолнечника как последовательная реакция, протекающая в потоке / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, З.К. Мухидинов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2012. - Т.55. - №12.- С. 975-980.
3. Халиков, Д.Х. Энергия активации распада протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, З.К. Мухидинов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. - №8. - С. 623-628.
4. Горшкова, Р.М. Медьсвязывающая активность пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, И.Ф. Рахимов, З.К. Мухидинов, М.Д. Халикова, Х.К. Махкамов, З.М. Олимов, Д.Х. Халиков / Доклады АН Республики Таджикистан. - 2013. - Т.56. - №6.- С.552-557.
5. Горшкова, Р.М. Статический и динамический режимы кислотного гидролиза протопектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, С. Халикова, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу / Известия Академии Наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2010. - №3 (140). С. 69-75.
6. Горшкова, Р.М. Сравнительное исследование процесса гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, А.С. Джонмуродов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Вестник Таджикского Технического университета. – 2010. - №3 (11) - С. 55-60.

7. Горшкова, Р.М. Сравнительное изучение состава и молекулярных параметров пектиновых веществ растительного сырья Республики Таджикистан / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, С. Халикова, Х.К. Махкамов, А.С. Насриддинов // Материалы Пятой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2010» – М., 2010. - С. 44.
8. Горшкова, Р.М. Влияние концентрации гидролизующего агента на выход и параметры продуктов распада протопектина корзинки подсолнечника Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, С. Халикова, Д.Х. Халиков / Материалы республ. конф. «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» – Душанбе, 2010. - С.102-105.
9. Горшкова, Р.М. Эффективные методы в производстве пектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, М.В. Валиев, Халикова С., Насриддинов А.С., Халиков Д.Х. // Материалы международ. науч.-практ. конф. «Подготовка научных кадров и специалистов новой формации в свете инновационного развития государств» - Душанбе. – 2010. - С.160-163.
10. Махкамов, Х.К. Фракционное разделение протопектина корзинки подсолнечника в динамическом режиме / Х.К. Махкамов, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков // Материалы республ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии» - Душанбе, 2011. - С.103-104.
11. Горшкова, Р.М. Перспективы применения инновационных методов в производстве пектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы международ. конф. «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» - Ташкент, 2011. - С. 239-241.
12. Горшкова, Р.М. Перспективы применения инновационных методов в производстве пектина корзинки подсолнечника / Р.М. Горшкова,

- З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, С. Халикова, Д.Х. Халиков / Материалы международ. конф. «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» - Ташкент, 2011. - С. 239-241.
13. Горшкова, Р.М. Каталитический распад протопектина растительных клеток / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов, М.В. Валиев, С. Халикова, Д.Х. Халиков // Материалы Второй Всерос. науч. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования» - М., 2012. - С. 118-119.
14. Горшкова, Р.М. Новые подходы к улучшению качества пектиновых полисахаридов подсолнечника / Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, Д.Х. Халиков, Л.Ш. Лиу // Материалы IV Росс. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии» - Звенигород, 2012. - С. 67-68.
15. Бободжонова, Г.Н. Гидролиз-экстракция протопектина яблочных выжимок в динамическом режиме / Г.Н. Бободжонова, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов // Материалы международ. науч.-практ. конф. «Комплексный подход к использованию и переработке угля» - Душанбе, 2013. - С.170-171.
16. Махкамов, Х.К. Характеристика фракций полисахаридов подсолнечника, полученных в динамическом режиме / Х.К. Махкамов, Р.М. Горшкова, С. Халикова // Материалы международ. науч.-практ. конф. «Комплексный подход к использованию и переработке угля» - Душанбе, 2013. - С.177-179.
17. Горшкова, Р.М. Сорбционные свойства пектиновых полисахаридов, полученных из отходов пищевой промышленности / Р.М. Горшкова, И.Ф. Рахимов, Х.К. Махкамов, З.М. Олимов, М.Д. Халикова // Материалы международ. науч.-практ. конф. «Комплексный подход к использованию и переработке угля» - Душанбе, 2013. - С.183-184.
18. Халиков, Д.Х. Особенности распада протопектина растительных клеток в статике и динамике гидролизующего раствора / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов // Материалы международ.

науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы науки о полимерах» - Ташкент, 2013. - С.7-8.

- 19.Халиков, Д.Х. Распад протопектина корзинки подсолнечника под действием кислотных катализаторов / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, Х.К. Махкамов // Материалы 10-х Нумановских чтений «Актуальные вопросы физики и химии полимеров» - Душанбе, 2013 - С.137-153.
- 20.Горшкова, Р.М. Быстрая экстракция как эффективный способ получения пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, З.К. Мухидинов, С. Халикова, Х.К. Махкамов, М.В. Валиев, Д.Х. Халиков // Материалы 10-х Нумановских чтений «Актуальные вопросы физики и химии полимеров» - Душанбе, 2013 - С.186-202.
- 21.Халиков, Д.Х. Распад протопектина растительных клеток в статике и динамике гидролизующего раствора и некоторые биологические свойства продуктов реакции / Д.Х. Халиков, Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, З.К. Мухидинов // Материалы шестой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2014» - М., 2014. - Т.1. - С. 136.
- 22.Горшкова, Р.М. Непрерывное фракционирование пектиновых полисахаридов / Р.М. Горшкова, Х.К. Махкамов, Г.Н. Бободжонова, З.К. Мухидинов, Д.Х. Халиков / Материалы шестой всерос. Каргинской конф. «Полимеры-2014» - М., 2014. – Т.2 -часть 1. - С. 484.

Сдано в печать 07.05.2015г. Разрешено в печать 06.05.2015г.  
Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная. Объем 1,0 усл. п.л.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.  
Заказ №08/15

Издательство ООО «Промэкспорт».  
734042, Таджикистан, г.Душанбе, ул. Айни, 13в.  
Тел. 227-63-73. E-mail: [promexpo\\_tj@mail.ru](mailto:promexpo_tj@mail.ru)